

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Preparazione mediante elettrofilatura di
membrane polimeriche composite per scopi
catalitici

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Federico Troncossi

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Laura Mazzocchetti

Dott. Danilo Bonincontro

Dott. Emanuele Maccaferri

Sessione II

Anno Accademico 2018/2019

Parole chiave

Membrana

Polimero

Nanofibre

Catalizzatore

Elettrofilatura

5-idrossimetilfurfurale

Acido 2,5-furandicarbossilico

Indice

Scopo della tesi.....	1
Capitolo 1.....	3
Membrane polimeriche composite.....	3
1.1 Le membrane polimeriche.....	3
1.1.2 Le membrane polimeriche. composite in ambito catalitico.....	4
1.2 Processo di elettrofilatura.....	7
1.2.1 Parametri soluzione polimerica.....	9
1.2.2 Parametri strumentali.....	10
1.2.3 Parametri ambientali.....	11
1.3 Nylon 6,6.....	12
1.4 Polietileneossido (PEO).....	13
Capitolo 2.....	15
Biomasse per la produzione di materie plastiche.....	15
2.1 Biomasse e bioraffineria.....	15
2.1.1 Materie prime per bioraffinerie.....	17
2.2 Le molecole piattaforma.....	19
2.2.1 Il 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF) ottenimento ed usi.....	20
2.2.2 Sintesi ed applicazioni dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)...	22
Capitolo 3.....	25
Parte sperimentale.....	25
3.1 Materie prime utilizzate.....	26
3.2 Sintesi sospensioni nanoparticellari.....	27
3.3 Sintesi catalizzatori supportati.....	30

3.4	Processo di sostituzione del solvente della sospensione nanoparticellare.....	31
3.5	Preparazione membrane polimeriche catalitiche in Nylon 6,6.....	32
3.6	Preparazione membrane polimeriche catalitiche in Polietileneossido.....	33
3.6.1	Preparazione della miscela PEO/PEGDA/IRGACURE/TiO₂.....	33
3.6.2	Elettrofilatura del sistema a base PEO	34
3.6.3	Foto-reticolazione della membrana in PEO.....	35
3.6.4	Prove di tenuta in acqua delle membrane in PEO reticolate.....	36
3.7	Caratterizzazione dei campioni preparati.....	36
3.7.1	Dynamic light scattering.....	36
3.7.2	Diffrazione raggi X (XRD).....	38
3.7.3	Area superficiale specifica.....	40
3.7.4	Microscopia ottica.....	41
3.7.5	Spettroscopia IR (ATR).....	42
3.7.6	Analisi termogravimetrica (TGA).....	42
3.7.7	Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC).....	43
3.7.8	Microscopia a scansione elettronica (SEM).....	44
3.7.9	Microscopia a trasmissione elettronica (TEM).....	45
3.8	Test catalitici.....	45
3.8.1	Reazione di ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale.....	46
3.8.2	Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo.....	48
3.8.3	Riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo in flusso.....	49
Capitolo 4	50
4.1	Introduzione.....	50
4.2	Sintesi nanoparticelle metalliche.....	52

4.3 Preparazione e caratterizzazione catalizzatori supportati su TiO ₂ a base di Au ₆ Pd ₁	54
4.4 Preparazione e caratterizzazione delle membrane polimeriche catalitiche a base di Nylon 6,6.....	56
4.4.1 Membrane in Nylon 6,6 tal quali.....	56
4.4.2 Processo di sostituzione del solvente per ottenere membrane catalitiche in Nylon 6,6 con NPs di Au ₆ Pd ₁ non supportate su TiO ₂	60
4.4.3 Formulazione della miscela per ottenere membrane catalitiche in Nylon 6,6 con NPs di Au ₆ Pd ₁ non supportate su TiO ₂	62
4.4.4 Formulazione della miscela per ottenere membrane catalitiche in Nylon 6,6 con NPs di Au ₆ Pd ₁ supportate su TiO ₂	69
4.5 Test catalitici di ossidazione dell'HMF eseguiti con le membrane in Nylon con NPs non supportate	70
4.5.1 Prova di bianco Nylon 6,6+TiO ₂	70
4.5.2 Influenza della temperatura.....	71
4.5.3 Influenza del tempo.....	72
4.5.4 Prove di riutilizzo del catalizzatore.....	74
4.5.5 Confronto tra la membrana catalitica e il catalizzatore in polvere....	76
4.6 Test catalitici delle membrane polimeriche catalitiche a base di Nylon 6,6 con NPs supportate su TiO ₂	78
4.7 Preparazione e caratterizzazione delle membrane polimeriche catalitiche a base di PEO (polietileneossido).....	81
4.7.1 Introduzione ai test preliminari di solubilizzazione del PEO.....	81
4.7.2 Prove di solubilità e di elettrofilatura delle soluzioni di PEO in acqua.....	81

4.7.3 Prove di miscibilità e di elettrofilatura delle miscele PEO/PEGDA in acqua.....	84
4.7.4 Prove di stabilità del fotoiniziatore (IRGACURE) in acqua e alla luce visibile	85
4.7.5 Prove di reticolazione del sistema PEGDA-IRGACURE	86
4.7.6 Ottimizzazione delle condizioni di fotoreticolazione	87
4.7.7 Effetto della miscelazione e della reticolazione sulla struttura nanofibrosa e sulle proprietà del materiale	91
4.7.7.1 Formulazione delle miscele per ottenere una struttura nanofibrosa continua	92
4.7.7.2 Effetto della fotoreticolazione sulla temperatura di transizione vetrosa (T _g) del materiale	94
4.7.7.3 Effetto della fotoreticolazione sulla resistenza in acqua.....	97
4.7.7.4 Effetto della TiO ₂ sulla produzione di membrane.....	100
4.8 Test catalitici di riduzione del 4-nitrofenolo.....	101
4.8.1 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo statica	103
4.8.2 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo in flusso.....	107
Conclusioni.....	110
Bibliografia.....	114

SCOPO DELLA TESI

Monomeri e polimeri provenienti da fonti rinnovabili rappresentano un importante ambito di ricerca, avente lo scopo di rendere disponibili soluzioni più sostenibili rispetto alle attuali provenienti da fonti fossili¹. In questo contesto, il 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF) è una delle principali molecole riconosciute per sviluppare processi ecosostenibili, dato che può essere ricavata dalla disidratazione di zuccheri derivati dalle biomasse². Il 5-HMF può essere poi convertito in un'ampia gamma di prodotti ad alto valore aggiunto³. Tra tutti i prodotti potenzialmente ottenibili dal 5-HMF uno dei più interessanti è l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA): questa molecola può infatti essere considerata come il sostituto bioderivato dell'acido tereftalico, e quindi il suo principale utilizzo è nella produzione di poliesteri⁴.

I primi tentativi di conversione del 5-HMF ad FDCA si sono basati sul processo di produzione dell'acido tereftalico, ad oggi però si stanno ricercando sistemi di produzione meno impattanti. In questo scenario ci si è concentrati sull'attività catalitica delle nanoparticelle metalliche, i cui sistemi basati sull'oro sono tra i più investigati⁵. La reazione di ossidazione del 5-HMF ad FDCA è perlopiù condotta in sistemi batch, la cui convenienza economica è ridotta, soprattutto in un'ottica di produzione su larga scala⁶. Proprio per questo motivo si stanno studiando sistemi per poter effettuare questa reazione in modo più efficiente utilizzando processi in continuo con reattori in flusso⁷.

Lo scopo del presente lavoro sperimentale racchiude sostanzialmente ciò che è stato premesso, ovvero sviluppare membrane nanofibrose catalitiche composite basate su una matrice polimerica contenente una fase attiva in Au/Pd, tale da poter essere utilizzata in reattori in flusso per l'ossidazione del 5-HMF a FDCA. Dato l'elevato rapporto superficie/volume⁸ delle nanofibre e l'elevata porosità della membrana fibrosa che ne deriva, il sistema risulta ideale per applicazioni in ambito catalitico. Le membrane sono state preparate tramite il processo di elettrofilatura, utilizzando delle miscele polimeriche additivate di fase attiva in Au/Pd, supportata o meno su titania.

Questo lavoro sperimentale rappresenta l'evoluzione di un lavoro precedente, in cui le membrane nanofibrose catalitiche erano basate su di una matrice polimerica in poliacrilonitrile (PAN). È stato mostrato come polimeri scarsamente idrofili e operanti al di sotto o in prossimità della temperatura di transizione vetrosa (T_g), porta a problemi di controllo diffusionale, comportando una scarsa attività del catalizzatore⁹. Per superare tale

ostacolo, nel presente studio sono stati scelti due differenti polimeri da impiegarsi come matrice polimerica: Nylon 6,6 (una poliammide alifatica) ed un polietere, il polietilenoossido (PEO). Date le buone proprietà meccaniche e di resistenza all'acqua del primo, è possibile testarlo immediatamente nella reazione di ossidazione del 5-HMF, mentre per il secondo, che è un polimero idrosolubile, è necessario mettere a punto un processo per renderlo insolubile.

L'idea guida nel rendere insolubile il PEO è quella di formare un network in grado di "intrappolare" le catene polimeriche del PEO, così da avere delle membrane fortemente idrofile ma al contempo resistenti all'ambiente acquoso. Per fare ciò, si è pensato di aggiungere il PEGDA (polietilenglicoldiacrilato), ovvero un PEO a basso peso molecolare funzionalizzato con due gruppi acrilato terminali e il 2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone (IRGACURE), un fotoiniziatore. Dato che PEO e PEGDA sono praticamente lo stesso polimero non si hanno problemi di miscibilità e si possono ottenere miscele omogenee elettrofilabili. Determinati i componenti della miscela si è poi lavorato al fine di ottimizzare i quantitativi dei componenti, il processo di elettrofilatura e di reticolazione della membrana, al fine di poter avere membrane insolubili. Al termine di questo processo si è potuta aggiungere la fase attiva; sono stati quindi svolti alcuni test catalitici preliminari, per verificare l'attività di questo catalizzatore utilizzando come reazione modello la riduzione del 4-nitrofenolo; questa reazione viene molto utilizzata per testare l'attività dei catalizzatori nanoparticellari basati su metalli nobili come oro e palladio¹⁰.

Il lavoro sperimentale si è così articolato:

- Sintesi della fase attiva di Au/Pd
- Prove catalitiche di ossidazione del 5-HMF con membrane in Nylon 6,6
- Verifica della possibile elettrofilabilità di un sistema PEO/PEGDA e di reticolazione del PEGDA nella matrice polimerica.
- Ottimizzazione delle procedure di filatura e reticolazione del sistema PEO/PEGDA e verifica qualitativa della sua insolubilità.
- Verifica dell'effetto di inserimento della fase attiva nel sistema basato sul PEO e test catalitici preliminari con riduzione del 4-nitrofenolo.

CAPITOLO 1

Membrane polimeriche composite

In questo capitolo viene trattato lo studio e la preparazione delle membrane polimeriche composite per scopi catalitici. In particolare viene studiato il metodo di produzione delle membrane per elettrofilatura, i parametri che regolano questa tecnica e il suo funzionamento. Verranno introdotti gli ambiti di applicazione delle membrane polimeriche e i loro vantaggi e saranno descritti brevemente i polimeri utilizzati per la produzione delle membrane del lavoro sperimentale.

1.1 Le membrane polimeriche

Una membrana può essenzialmente essere considerata come una barriera fisica in grado di isolare due differenti fasi, o di consentire il passaggio selettivo di alcune specie chimiche. Le membrane possono essere classificabili in vari modi: in funzione del materiale di cui sono composte, della porosità e della carica superficiale¹¹. L'utilizzo di membrane polimeriche è ormai molto diffuso in diversi ambiti, grazie alla loro versatilità e funzionalità; sono molto utilizzate nei processi di separazione di gas e liquidi, vengono utilizzate nella filtrazione in ambito medicale e trovano vasto impiego in molti processi industriali¹². Le membrane polimeriche sono molto attrattive anche dal punto di vista economico, infatti sono tendenzialmente più economiche rispetto alle membrane ceramiche, hanno però dei limiti che spesso le rendono inutilizzabili in determinate applicazioni; infatti hanno proprietà meccaniche ridotte, sono difficilmente producibili membrane di grandi dimensioni e generalmente hanno una bassa resistenza alla temperatura¹³.

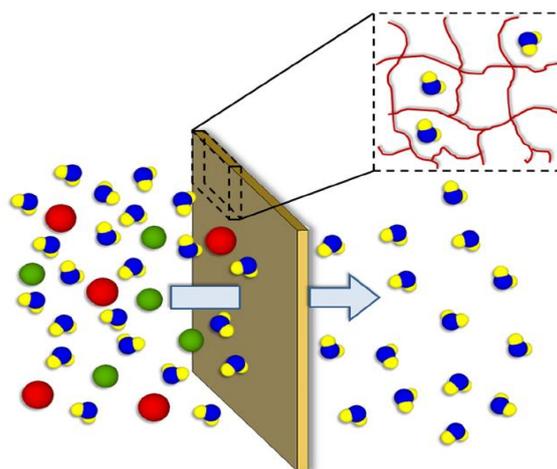


Figura 1.1: Rappresentazione schematica di una membrana da filtrazione¹⁴.

Tra le membrane polimeriche quelle composite sono ampio argomento di studio. Un composto si definisce come un materiale prodotto a partire da due materiali differenti, le cui proprietà sono uniche e migliori di quelle dei singoli materiali che lo compongono¹⁵. Le membrane polimeriche composite sono molto studiate negli ultimi anni. L'idea nel fare membrane composite polimero/inorganico è quella di migliorare la resistenza meccanica della membrana, la resistenza alla temperatura e soprattutto di avere un materiale che combina le proprietà chimiche della fase inorganica, con la versatilità di un materiale polimerico¹¹. Una delle applicazioni più recenti è l'utilizzo delle membrane polimeriche composite come catalizzatori, incorporando una fase attiva inorganica ad una matrice polimerica.

1.1.2 Le membrane polimeriche composite in ambito catalitico: preparazione e loro applicazioni.

Il primo utilizzo riguardante le membrane in ambito catalitico risale a circa trenta anni fa, inizialmente si trattava di membrane ceramiche, ad oggi la tecnologia si sta orientando verso l'utilizzo di membrane polimeriche¹⁶. Lo studio delle membrane nella reattoristica è dovuto principalmente alla possibilità di poter combinare il processo di separazione con la reazione, riducendo così i passaggi di un processo e i suoi costi¹⁶. Vi sono diversi vantaggi nell'utilizzo delle membrane, il principale già citato è l'unificazione di due processi, bisogna sottolineare anche i seguenti: vi sono meno consumi energetici dati dalla razionalizzazione del processo, la rimozione (tramite separazione) di un prodotto dall'ambiente di reazione favorisce l'equilibrio verso i prodotti e per lo stesso motivo diminuisce anche la possibilità di avere reazioni parassite o degradazioni del prodotto.

All'opposto dei vantaggi elencati vi sono diverse problematiche riguardanti le membrane polimeriche per scopi catalitici, infatti la progettazione del processo chimico risulta più difficile se viene integrata la reazione con la separazione, inoltre studiare una membrana che dia risultati efficaci è difficile in quanto vi è un gran numero di variabili¹⁶. Il tipo di polimero utilizzato incide molto sulle qualità del catalizzatore finale, infatti esso deve avere una buona resistenza alla temperatura, una buona resistenza meccanica e in funzione del tipo di processo deve dare luogo a caratteristiche morfologiche specifiche. Bisogna trovare fasi attive compatibili con il polimero e metodi di produzione efficaci e riproducibili, operazione difficile soprattutto all'aumentare del numero di variabili di cui si compone un sistema.

Una delle proprietà più importanti di una membrana polimerica è la permeabilità, infatti per l'utilizzo in sistemi con reattori in flusso la membrana deve essere permeabile al passaggio dei reagenti che possono essere liquidi o gassosi. Questa proprietà dipende sostanzialmente da tre caratteristiche: la mobilità delle catene polimeriche, lo "spazio" inter-catena che viene preso come misura del volume libero e infine le interazioni che il polimero può avere con i reagenti. Tendenzialmente l'aumento di rigidità della catena aumenta la selettività ma diminuisce la permeabilità. Al contrario un maggior volume libero aumenta la permeabilità ma diminuisce la selettività. Per aumentare selettività e permeabilità bisogna accoppiare l'aumento di rigidità della catena con l'aumento dello spazio libero¹⁷.

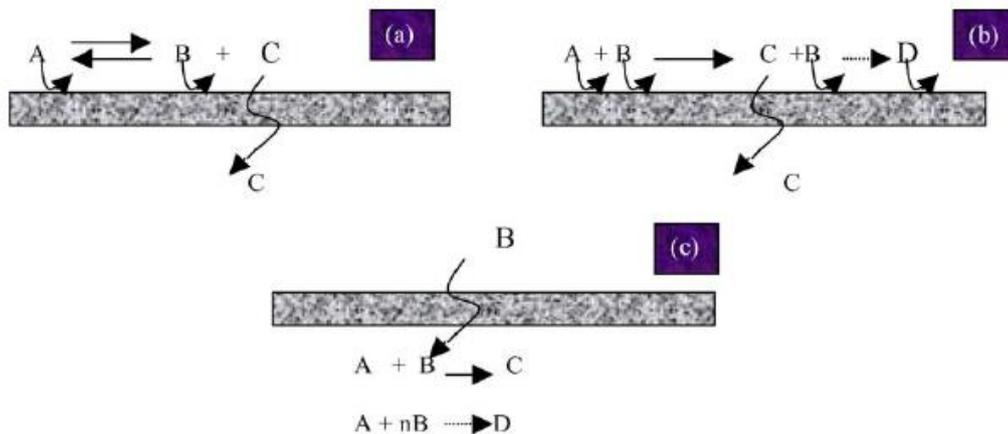


Figura 1.2: Rappresentazione schematica di alcuni dei vantaggi che può apportare una membrana catalitica: a) il passaggio di un prodotto attraverso la membrana sposta l'equilibrio verso destra favorendo l'equilibrio verso i prodotti; b) aumento di selettività di reazione legato al singolo passaggio della specie C attraverso la membrana; c) aumento della selettività dato dalla membrana che consente il passaggio di una singola specie¹⁷.

Per ottenere una membrana polimerica catalitica deve essere inserita la fase attiva all'interno della membrana. In funzione di questo si può eseguire una classificazione delle membrane catalitiche. Le membrane catalitiche attive sono quelle in cui la fase attiva è "intrappolata" nella fase polimerica, un esempio può essere la membrana in cui vengono incorporate delle NPs metalliche che costituiscono la fase attiva. Vi possono essere le membrane intrinsecamente attive, in cui è la membrana stessa ad avere attività catalitica: spesso si tratta di polimeri funzionalizzati dove ad esercitare l'attività catalitica è il gruppo funzionale. Infine vi possono essere membrane inerti, in cui la membrana funge unicamente da supporto e ha il solo scopo di bloccare e stabilizzare la fase attiva¹⁸.

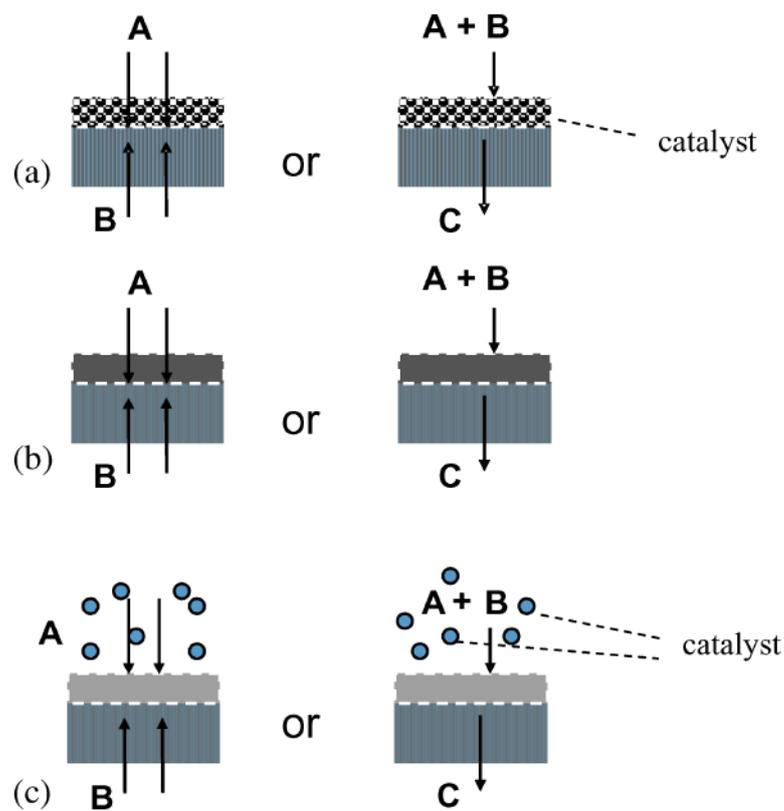


Figura 1.3: Principali tipologie di membrane polimeriche catalitiche: a) membrana polimerica attiva; b) membrana polimerica intrinsecamente attiva; c) membrana inerte che funge unicamente da supporto¹⁸.

Una delle procedure più difficili è la preparazione della membrana, infatti il metodo di produzione influenza fortemente quella che è l'attività finale del catalizzatore. Il metodo di produzione è di fondamentale importanza per far sì che il catalizzatore sia ben distribuito e che sia raggiungibile dai reagenti: è necessario quindi che il catalizzatore sia omogenizzato con il polimero¹⁶.

Vi sono diversi metodi di produzione delle membrane, ad esempio nel coating un film polimerico di spessore ridotto viene fatto aderire ad un substrato di differente natura per

ottenere una membrana composita. Un'altra tecnica può essere quella dell'inversione di fase, che consiste in un processo di filmazione del polimero dovuto al cambiamento di solvente. Un esempio è dato dai polimeri idrofobici che sono solubilizzati in solventi organici ma precipitano in ambiente acquoso. Nello stretching il polimero viene estruso e successivamente stirato, in modo da ottenere delle membrane. L'elettrofilatura è una tecnica che sfrutta lo stiramento meccanico, ad opera di un intenso campo elettrostatico per ottenere delle nanofibre polimeriche, che possono dare luogo alla formazione di membrane. Quest'ultima tecnica è stata utilizzata in questo lavoro sperimentale e verrà descritta in modo approfondito nel paragrafo successivo⁹.

1.2 Processo di elettrofilatura.

L'elettrofilatura, o electrospinning, è una tecnica che permette di produrre nanofibre polimeriche continue aventi diametri molto ridotti (da qualche decina di nanometri a qualche micrometro).

La tecnica dell'elettrofilatura è soggetta a un grande numero di variabili: la tipologia di polimero filato e le caratteristiche della soluzione, parametri strumentali come il potenziale applicato, il campo elettrico e la portata ed infine i parametri ambientali come temperatura e umidità. In funzione di questi parametri si possono ottenere strutture fibrose di varia natura e morfologia¹⁹.

Inizialmente verrà descritto il funzionamento generale della tecnica, quindi verranno analizzati i vari parametri elencati in precedenza.

L'apparecchiatura base è costituita da: un generatore di alta tensione, una pompa da infusione per siringhe, una siringa, un ago e un collettore metallico.

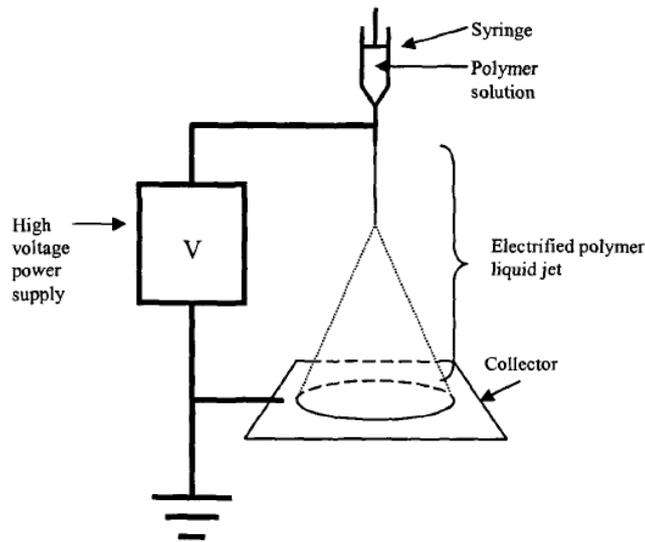


Figura 1.4: Rappresentazione schematica dell'apparecchiatura per electrospinning¹⁹.

Durante la filatura la pompa applica pressione alla soluzione di polimero che viene forzata a passare attraverso l'ago, contemporaneamente sull'ago viene applicato il potenziale; il polimero si trova quindi soggetto ad un accumulo di carica e, raggiunto un valore critico, si ha la deformazione della goccia di soluzione polimerica all'estremità dell'ago, che da emisferica diviene di forma conica, ovvero si genera il cosiddetto "Cono di Taylor". Da questo si forma il getto di polimero che viene poi raccolto sul collettore²⁰ collegato alla terra elettrica del sistema. Durante il processo di filatura si ha l'evaporazione del solvente ed il progressivo stiramento del getto polimerico, fino a formare la nanofibra.

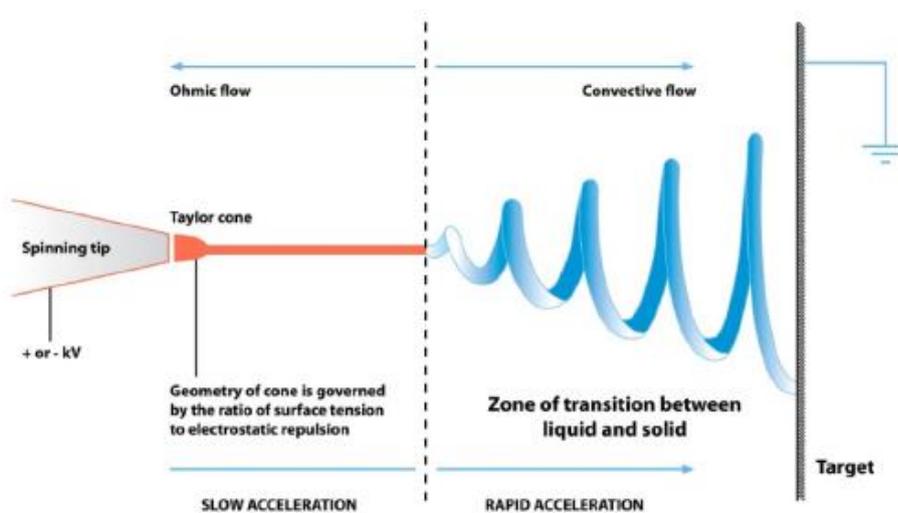


Figura 1.5: Formazione della fibra durante il processo di electrospinning.

Come già scritto, la qualità del filato dipende da diversi parametri, i quali caratterizzano principalmente la morfologia e il diametro delle fibre. Di per sé il processo di electrospinning è semplice, non vi sono particolari difficoltà tecniche nel far funzionare l'apparecchiatura. Le difficoltà principali risiedono, infatti, nel setup dell'apparecchiatura in modo da poter ottenere le nanofibre con i diametri e la morfologia desiderate.

1.2.1. Parametri soluzione polimerica.

Le caratteristiche della soluzione sono probabilmente quelle che influenzano maggiormente le caratteristiche morfologiche delle fibre e i loro diametri. La viscosità della soluzione e le sue proprietà elettriche (es. conducibilità della soluzione) determinano l'elongazione della fibra durante la filatura.

Peso molecolare e viscosità della soluzione

All'aumentare del peso molecolare aumenta la viscosità della soluzione polimerica; la viscosità deve essere sufficiente da poter consentire il processo di elettrofilatura. Il peso molecolare incide anche su quella che è la "resistenza" opposta dal polimero allo stiramento dato dal campo elettrico. All'aumentare del peso molecolare aumenta la lunghezza della catena polimerica e quindi anche il numero di concatenamenti fisici tra le catene; tutto ciò dà luogo ad un maggiore diametro della fibra.

Un altro modo per aumentare la viscosità della soluzione è aumentare la concentrazione di polimero: l'aumento di concentrazione, infatti, fa aumentare il numero di concatenamenti fisici (entanglements) tra le catene polimeriche e quindi la "resistenza" del polimero allo scorrimento.

La viscosità non può essere ovviamente incrementata troppo, in quanto si avrebbero difficoltà nella fase di pompaggio, correndo il rischio di bloccare il sistema.

È stato dimostrato come il valore della viscosità incida sulla formazione di beads, al diminuire della viscosità si ha un aumento della formazione di strutture sferoidali associate alla nanofibra, il contrario all'aumentare della viscosità che induce anche un maggior diametro delle fibre. Valori di viscosità elevati decrementano la formazione di getti secondari tendenzialmente a diametro minore del principale, quindi aumenta l'omogeneità della filatura¹⁹.

Tensione di vapore

Questo parametro dipende dal tipo di solvente che viene utilizzato. Nell'intero processo è importante che tutto il solvente evapori prima di raggiungere il collettore; in questo modo non si verificano fenomeni di parziale ridissoluzione della fibra di polimero, che darebbe luogo a filmazione e conseguente perdita della morfologia nanofibrosa. Più la tensione di vapore è alta e più il solvente evaporerà con facilità, portando alla formazione di fibre prive di beads e all'utilizzo di campi elettrici meno intensi. Se invece il solvente ha una tensione superficiale troppo bassa tenderà a non evaporare e si avranno fenomeni di sgocciolamento con la conseguente formazione di difetti⁹.

Conducibilità

Soluzioni ad elevata conducibilità portano ad avere una forte incidenza del campo elettrico nel corso del processo, dando luogo a fibre aventi diametro ridotto. Se invece la soluzione non ha sufficiente conducibilità non avverrà l'elongazione del polimero, quindi si otterranno fibre con diametri molto più elevati e possibili discontinuità nella fibra¹⁹.

1.2.2 Parametri strumentali

I parametri strumentali ricoprono grande importanza nell'operazione di elettrofilatura, infatti essi incidono sia sulla struttura microscopica che macroscopica della membrana. Inoltre è molto importante trovare il giusto set-up strumentale per ottenere membrane omogenee e prive di difetti.

Voltaggio

Durante l'elettrofilatura viene applicato un elevato voltaggio alla soluzione; fondamentalmente il voltaggio selezionato è in relazione ad un altro parametro strumentale cioè la portata, infatti se il potenziale è troppo elevato si corre il rischio che la velocità con cui il getto viene elongato dalla siringa sia maggiore della velocità impartita dalla pompa¹⁹. In questo caso si ha la formazione del cono di Taylor che però arretra fino all'interno dell'ago, portando infine all'interruzione del processo. Questo comporta la formazione di difetti quali beads²¹, o nel caso di soluzioni troppo concentrate si ha una morfologia della membrana irregolare causata dalla grande instabilità del getto dovuta all'elevato potenziale⁹. In sostanza il potenziale applicato dipende dalla portata della soluzione e viceversa, quindi questi due parametri devono essere impostati contemporaneamente.

Portata

La portata di alimentazione determina il quantitativo di soluzione disponibile ad essere filata. Le dimensioni delle fibre dipendono fortemente dalla portata infatti aumentando la portata si ottengono tendenzialmente fibre con diametro maggiore. Aumentando la portata si diminuisce anche il tempo concesso al solvente per l'evaporazione¹⁹.

Distanza ago-collettore

La distanza ago-collettore deve essere scelta in modo da dare al solvente la possibilità di evaporare completamente. Inoltre questo fattore determina il campo elettrico che si sviluppa tra l'ago e il collettore; il valore del campo elettrico determina la forza di attrazione del polimero sul collettore, per cui è determinante che la distanza non sia né ridotta e né troppo elevata. Il materiale di cui è costruito il collettore è molto importante, deve essere possibilmente di materiale conduttivo e deve essere correttamente collegato a terra, per evitare accumuli di carica¹⁹.

1.2.3 Parametri ambientali

Per quanto riguarda come le condizioni ambientali influenzano il processo, attualmente non vi sono molti studi approfonditi in merito.

Umidità

Ad alti valori di umidità l'acqua condensa sulla superficie del polimero, questo influenza soprattutto la filatura di polimeri dissolti in solventi volatili. Questo fenomeno induce la formazione di pori sulla superficie della fibra, le cui dimensioni aumentano all'aumentare dell'umidità. Mentre a bassi valori di umidità si ha che la superficie della fibra è più liscia. L'umidità influenza anche la velocità di evaporazione del solvente, ad elevati valori di umidità l'evaporazione sarà più difficile e quindi si verificheranno tutti quei fenomeni indotti dalla permanenza del solvente¹⁹. Inoltre, può anche influenzare l'orientazione delle nanofibre costituenti la membrana nanofibrosa, ad esempio bassi valori di umidità portano ad una orientazione casuale di nanofibre di Nomex, mentre alti valori determinano un loro allineamento lungo una direzione²².

Temperatura

Lavorare a temperature elevate favorisce l'evaporazione del solvente e una diminuzione della viscosità della soluzione. L'azione sinergica di questi due fattori permette una maggiore elongazione delle fibre della membrana, quindi aumentando la temperatura dovrebbe teoricamente diminuire il diametro delle fibre.

1.3 Nylon 6,6.

Il Nylon 6,6 è una poliammide alifatica ottenuta a partire dalla reazione tra un diacido e una diammina. La sintesi viene eseguita per condensazione dell'acido adipico con esametildiammina²³.

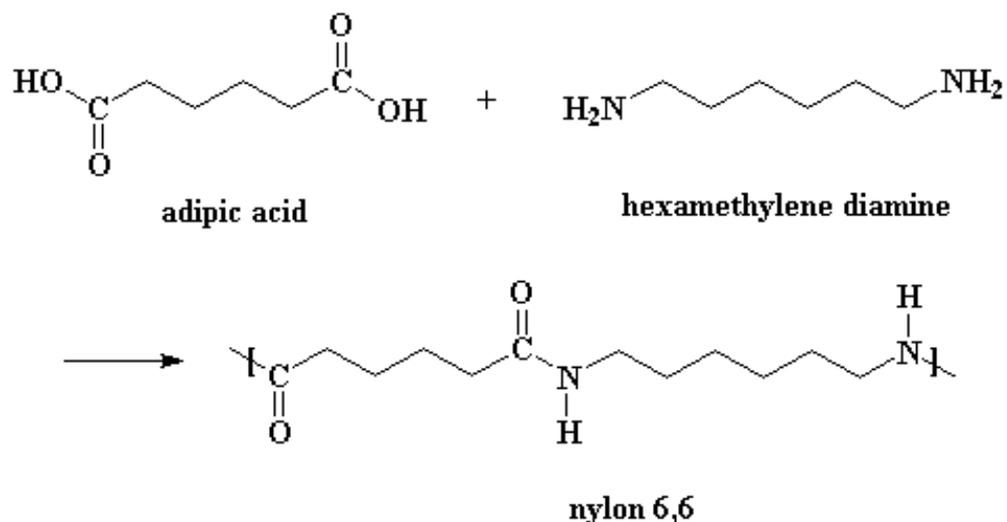


Figura 1.6: Reazione di formazione del Nylon 6,6

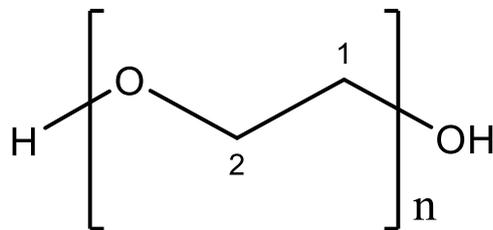
Le poliammidi hanno una buona inerzia chimica, alta temperatura di fusione (255 °C) e buone proprietà meccaniche, tutto questo ne consente l'utilizzo in svariate applicazioni oltre a quelle tessili. Il Nylon 6,6 è un polimero in grado di dare luogo a parziale cristallizzazione (polimero semi-cristallino), dovuta alla formazione di legami idrogeno tra i gruppi ammidici e carbonilici adiacenti. La cristallinità incide anche sulle proprietà termiche delle poliammidi, aumentandone la temperatura di fusione e dando rigidità al materiale anche oltre la Tg (intorno ai 70 °C). Il Nylon 6,6 è un polimero che può assorbire umidità, questa proprietà è legata alla presenza dei gruppi ammidici polari²³.

Lo sviluppo di questo polimero si deve sostanzialmente al suo potenziale utilizzo come fibra, infatti le fibre di questo polimero possiedono buona resistenza a trazione, sono flessibili e sono facilmente colorabili. I principali utilizzi del Nylon sono: nel settore

automobilistico, dove viene utilizzato come rivestimento o per la produzione di parti dell'autovettura; nel settore elettronico dove viene utilizzato come rivestimento isolante; ambito sportivo dove i Nylon vengono utilizzati come inserti o per la produzione di calzature; inoltre vengono utilizzati in svariati ambiti industriali che richiedono polimeri a basso prezzo e che abbiano buona resistenza alla temperatura e buone proprietà meccaniche²³.

1.4 Polietileneossido (PEO).

Il polietileneossido è un polietere che può essere ottenuto da diversi metodi di sintesi. Il primo metodo elaborato è la polimerizzazione ossoanionica dell'etilene ossido in presenza di catalizzatori basici²⁴.



poly(ethylene oxide)

Figura 1.7: PEO

Questo metodo è ancora largamente utilizzato malgrado non sia dei più convenienti dal punto di vista del bilancio atomico²⁵. In figura 1.10 viene schematicamente rappresentato il processo di produzione del PEO.

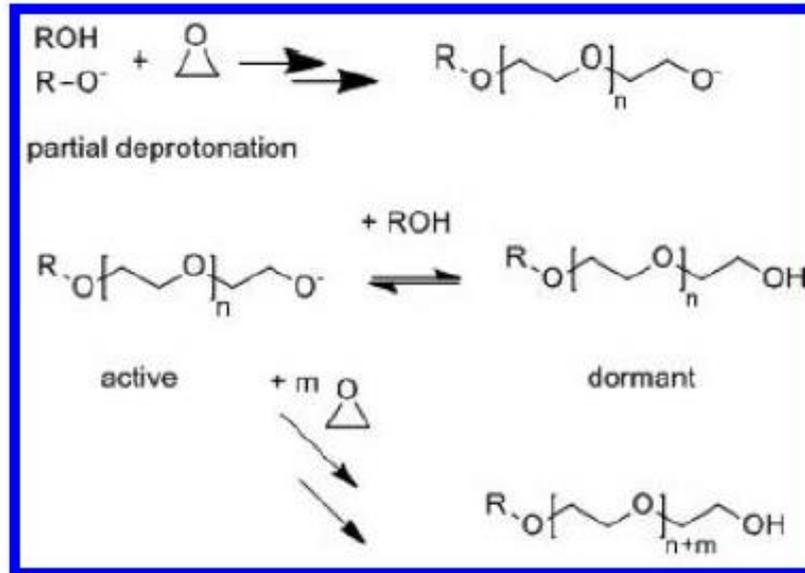


Figura 1.8: Reazione di formazione del PEO

Questo polimero è molto versatile e trova molteplici applicazioni, date dalle sue particolari proprietà. Il PEO è un polimero termoplastico cristallino completamente solubile in acqua, può essere prodotto in diversi pesi molecolari che ovviamente ne modificano le proprietà fisico-meccaniche. I PEO a basso peso molecolare sono liquidi a temperatura ambiente e possono essere utilizzati come agenti di lavaggio, additivi per cosmetici, surfattanti o anche come lubrificanti. I PEO ad elevato peso molecolare possono invece essere utilizzati per l'incapsulazione di farmaci²⁵.

Un'altra proprietà importante dei PEO è che quelli a basso peso molecolare possono essere funzionalizzabili per sostituzione del gruppo ossidrile terminale, la funzionalizzazione può essere poi sfruttata in ulteriori processi come nel caso di questo lavoro sperimentale dove il PEO a basso peso molecolare viene fatto reticolare. La temperatura di transizione vetrosa T_g può variare da $-100\text{ }^\circ\text{C}$ a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ²⁶ in funzione del peso molecolare, mentre la temperatura di fusione ricade in un intervallo da -20 a circa $100\text{ }^\circ\text{C}$ ²⁷.

CAPITOLO 2

Biomasse per la produzione di materie plastiche

In questo capitolo viene brevemente esposto il percorso di trasformazione delle biomasse, con particolare attenzione alla produzione e agli usi del 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF), focalizzandosi sulla trasformazione di quest'ultimo ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). Questa reazione è lo scopo principale delle membrane catalitiche che vengono progettate in questo lavoro sperimentale

2.1 Biomasse e bioraffineria

Biomassa è il termine con cui vengono definiti tutti i materiali organici derivanti da piante o rifiuti (di tipo organico). La biomassa viene prodotta dalle piante che convertono la luce solare in materiale organico attraverso la fotosintesi. Si può quindi considerare la biomassa come un materiale in cui l'energia solare viene immagazzinata sotto forma di energia chimica²⁸.

L'energia contenuta nella biomassa può quindi essere sfruttata come risorsa attraverso diversi processi: digestione batterica, combustione e trasformazione in molecole utilizzabili per processi chimici. L'interesse economico ed industriale si sta spostando verso le risorse rinnovabili per diversi motivi: i giacimenti petroliferi di facile accesso stanno terminando, si ha una maggiore sensibilità ambientale che induce la ricerca di materie prime rinnovabili e biocompatibili e sta aumentando la ricerca di risorse energetiche con minori emissioni di CO₂. In quest'ottica le biomasse rivestono un ruolo molto importante, infatti molti building blocks provenienti dalle biomasse hanno già mostrato la loro versatilità nella produzione di biolubrificanti, surfattanti, monomeri per materie plastiche e nell'utilizzo come biocarburanti²⁹.

Vi sono diversi vantaggi nell'utilizzo delle biomasse, i principali sono: 1) un minor impatto in termini di CO₂, infatti la combustione di bio-fuels ha un ciclo della CO₂ chiuso dato che viene riassorbita dalla biomassa nel suo processo di crescita; 2) la raffinazione delle biomasse dà luogo a molecole già funzionalizzate e ricche di ossigeno, quindi utilizzabili come building blocks⁹, mentre le molecole ottenute dalla raffinazione del petrolio sono di natura alifatica e devono quindi essere funzionalizzate. Le biomasse presentano anche diversi svantaggi; uno dei principali è il loro stoccaggio, infatti le

biomasse tendono a degradare velocemente, per cui devono essere utilizzate in breve tempo. Un secondo svantaggio è legato all'eterogeneità della biomassa, infatti la sua "composizione" dipende fortemente dalla sua tipologia e dalla provenienza. Questo complica fortemente la realizzazione di un impianto di trattamento in grado di lavorare su materie prime anche molto diverse tra loro. A queste problematiche si uniscono altri svantaggi quali: la periodicità della materia prima (la maggior parte delle colture non sono reperibili per tutto l'anno), l'organizzazione del sistema di raccolta ed una possibile competizione tra la coltivazione della biomassa e quella di colture per alimentazione umana. Concludendo è importante dire che non tutti i prodotti ricavati da materie prime rinnovabili sono biodegradabili o biocompatibili; ne è un esempio l'etilene ricavato dal bio-etanolo con cui viene prodotto polietilene, il cui polimero ha le identiche proprietà di quello ricavato dal petrolio, e quindi non è biodegradabile.

Di pari passo con il crescente utilizzo delle biomasse si è sviluppato il concetto di bioraffineria, che a differenza della raffineria tradizionale (operativa per il trattamento del petrolio) nasce per il trattamento delle biomasse in modo da ottenere platform molecules e bio-fuels. La bioraffineria viene sviluppata in modo da poter ottimizzare lo sfruttamento della biomassa, cioè valorizzando tutti quelli che sono i prodotti diretti, i sottoprodotti e gli scarti, in modo da creare un processo sostenibile sia da un punto di vista ambientale che energetico. Il miglioramento di tutti questi processi ha il fine di ottenere bioraffinerie in grado di competere economicamente con le raffinerie tradizionali, così da avere anche un vantaggio economico nell'utilizzo delle biomasse per la produzione di platform molecules identiche a quelle di origine fossile.

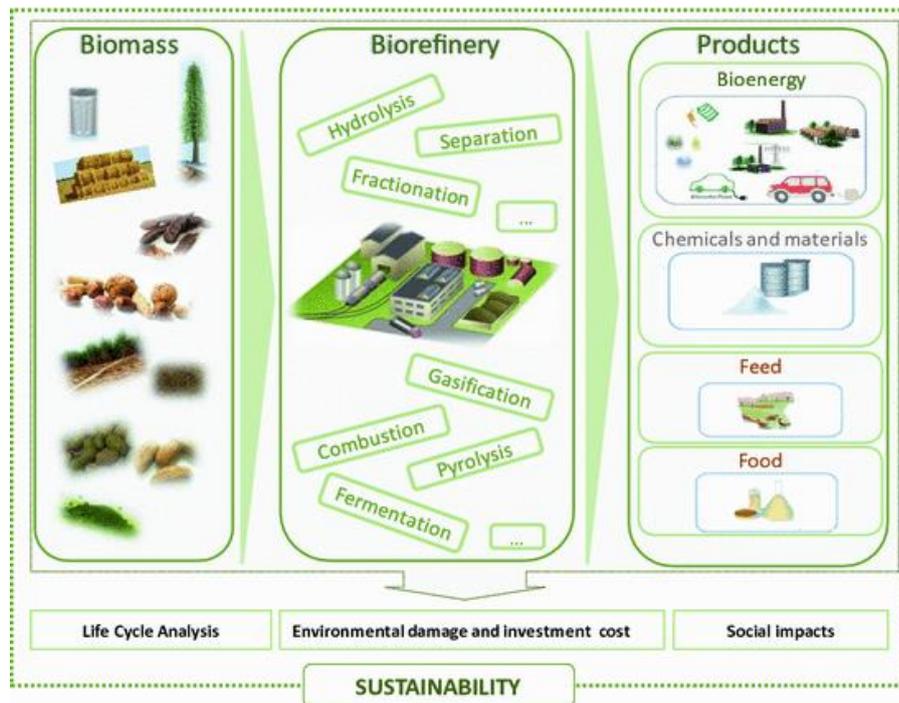


Figura 2.1: Schema del ciclo di una bioraffineria³⁰.

2.1.1 Materie prime per bioraffinerie.

Le biomasse di prima generazione comprendevano principalmente prodotti agricoli come canna da zucchero, barbabietola da zucchero, mais, semi di girasole e di colza. Da queste colture è possibile ottenere carboidrati, amido e trigliceridi. La problematica di queste materie prime è che si sostituiscono alle colture per la produzione alimentare, andando a generare il conflitto food-fuel; queste biomasse vengono definite di prima generazione²⁹. Le biomasse di prima generazione sono state gradualmente sostituite da quelle di seconda generazione, derivanti principalmente da: colture a rapida crescita non utilizzabili per l'alimentazione e soprattutto tutti quelli che sono gli scarti di natura lignocellulosica, che possono provenire dall'agricoltura, dai processi di lavorazione del legno, dall'industria cartaria e dai rifiuti urbani²⁹.

Quest'ultima categoria di biomasse è composta principalmente da lignocellulosa, la lignocellulosa è composta da tre polimeri naturali: la cellulosa e l'emicellulosa e la lignina.

La cellulosa è un polisaccaride formato da un elevato numero di unità monomeriche di β -D-glucosio, unite da un legame β -1,4-glicosidico. Questo legame e i gruppi terminali della molecola determinano le proprietà della cellulosa⁹. La cellulosa è un polimero naturale altamente idrofobico, biodegradabile e infusibile, tanto che degrada prima della fusione.

Grazie alla geometria dovuta al tipo di legame che unisce le unità di β -D-glucosio, le catene polimeriche cellulose riescono a formare un reticolo cristallino, stabilizzato dai legami a idrogeno che si vengono a creare, questo rende la cellulosa resistente e difficile da solubilizzare.

L'emicellulosa invece presenta una struttura più complessa, infatti è formata da diversi zuccheri, sia esosi che pentosi, come: D-glucosio, D-mannosio, D-arabinosio, D-galattosio e D-xilosio. La presenza di diverse molecole non consente la formazione di domini cristallini, questo rende l'emicellulosa meno resistente e più solubilizzabile, allo stesso tempo consente di ottenere una maggiore varietà di composti chimici già funzionalizzati⁹.

La lignina è un polimero aromatico che viene a costituirsi a partire da tre precursori: l'alcol para cumarilico, l'alcol sinapilico e il coniferilico³¹. Essa ha il compito di dare resistenza meccanica alla lignocellulosa, infatti la lignina risulta essere compatta e resistente e spesso ricopre la parte esterna delle fibre vegetali. Dalla lignina si possono ottenere svariate molecole organiche di natura fenolica, per questo viene sottoposta ad un trattamento di estrazione.

La separazione dei tre componenti è uno dei passaggi più complessi; le principali metodologie adottate sono: trattamenti acidi (diliuiti e concentrati), steam explosion, AFEX, trattamento con acqua bollente, processo organosolv, processi meccanici e chimici³².

La steam explosion è un processo che sfrutta il vapore per far fisicamente "esplodere" le fibre di lignocellulosa. In questa tecnica la lignocellulosa viene sottoposta ad una temperatura di 200 °C a pressioni elevate, in questa prima fase l'acqua si trova allo stato liquido e si ha la solubilizzazione dell'emicellulosa, quindi avviene una rapida decompressione che causa l'evaporazione dell'acqua, la rapida espansione del vapore all'interno delle fibre ne causa la rottura e quindi la separazione nelle varie frazioni⁹. Il tempo e la pressione hanno un ruolo molto importante in questo processo, il primo riguarda la prima fase di solubilizzazione dell'emicellulosa, all'aumentare del tempo sarà favorita la completa idrolisi dell'emicellulosa che favorirà processi successivi quali per esempio la fermentazione dato che l'emicellulosa si scinde in mono- e oligosaccaridi. La pressione invece ha un ruolo molto importante nella seconda fase, infatti maggiore sarà la differenza di pressione tra la fase iniziale e quella di decompressione e più elevata sarà la degradazione della lignocellulosa³³.

Nel processo Organosolv la lignocellulosa è sottoposta a temperature di 185/210 °C, in una miscela di acqua e solvente organico (spesso etanolo). Nel caso in cui il processo sia condotto a temperature più basse (140 °C) devono essere aggiunti degli acidi, che favoriscono il processo di degradazione, successivamente allo stadio di degradazione si ha quello di separazione delle varie fasi: solida, acquosa e organica²⁹.

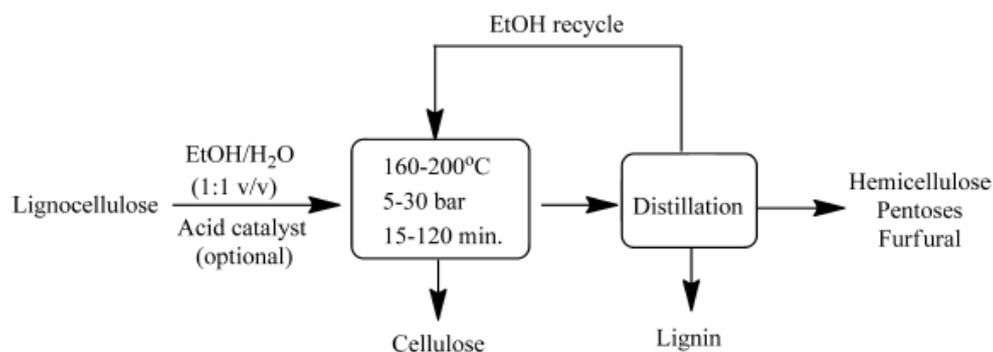


Figura 2.2: Schema processo Organosolv²⁹.

In ultima analisi vi sono i processi termomeccanici e combinati chimici e meccanici, in questi processi la lignocellulosa viene sminuzzata meccanicamente in modo da rendere più facile l'attacco chimico o termico. L'azione meccanica viene svolta da viti rotanti ed estrusori⁹.

2.2 Le molecole piattaforma.

Eseguito il processo di separazione di cellulosa, emicellulosa e lignina si procede alla loro scissione per ottenere quelle che sono le molecole piattaforma. La lavorazione di cellulosa ed emicellulosa comprende dei processi di scissione enzimatica o dei processi in ambiente acido, i primi sono utilizzati soprattutto per l'emicellulosa che come abbiamo detto è più facilmente attaccabile, mentre la cellulosa è trattata generalmente in ambiente acido²⁹. Da questi processi vengono ottenuti: glucosio, fruttosio ed altri esosi e pentosi, questi verranno sottoposti ad un'ulteriore via fermentativa e chimica per ottenere diverse molecole piattaforma come l'HMF. In figura 2.3 vengono riportati le principali molecole piattaforma ottenibili dalle biomasse.

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

Figura 2.3: Principali building blocks ottenibili dalle biomasse⁹.

2.2.1 Il 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF) ottenimento ed usi

Come detto in precedenza da cellulosa ed emicellulosa si possono ottenere glucosio e fruttosio, la disidratazione di quest'ultimo porta alla formazione del 5-HMF, che rappresenta uno degli intermedi per ottenere composti furanici⁵.

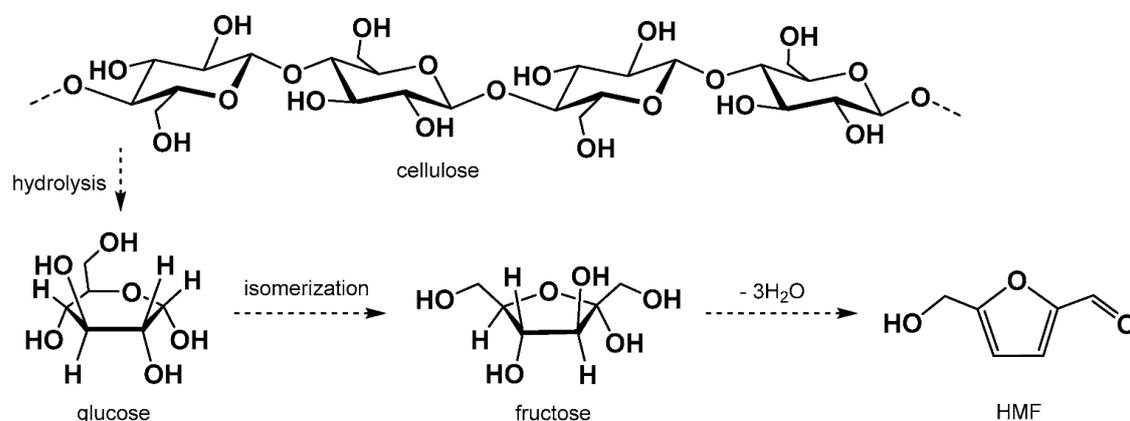


Figura 2.4: produzione del 5-HMF per idrolisi della cellulosa³⁴.

Il 5-HMF è una molecola di grande interesse dal punto di vista chimico, infatti questa molecola avendo due gruppi funzionali differenti si rende molto versatile e può dare luogo a diverse reazioni, quali: ossidazione, idrogenazione, idrogenolisi e polimerizzazione³⁵. Si può quindi dedurre che dal 5-HMF si possano ottenere svariate molecole, che possono essere utilizzate come bio-fuels, monomeri o molecole piattaforma per ulteriori sintesi, come mostra la figura 2.5.

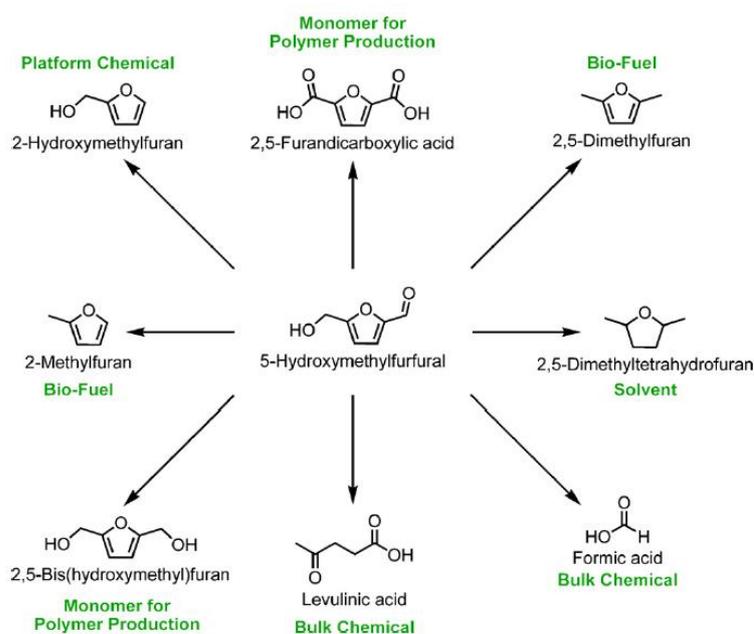


Figura 2.5: molecole derivate dal 5-HMF³⁶

Il 5-HMF ha un punto di fusione relativamente basso (30 °C), dando quindi parziale fusione a temperatura ambiente; un altro problema dell'HMF è la sua stabilità, infatti è una molecola particolarmente soggetta a degradazione, soprattutto se contiene impurezze³⁷. Il processo di degradazione porta alla formazione di oligomeri, questa trasformazione ovviamente lo rende inutilizzabile dal punto di vista sintetico. Il 5-HMF è stabile in un ambiente acquoso neutro, mentre in ambiente acquoso acido tende a degradare, dando luogo alla formazione di acido levulinico e acido formico, nonché alla formazione di oligomeri. In ambiente basico il 5-HMF tende a formare oligomeri, il gruppo aldeidico è infatti suscettibile all'attacco basico, andando a formare un gruppo alcolato, che a sua volta può attaccare un secondo gruppo aldeidico formando un oligomero. In figura 2.6 viene riportato lo schema di degradazione.

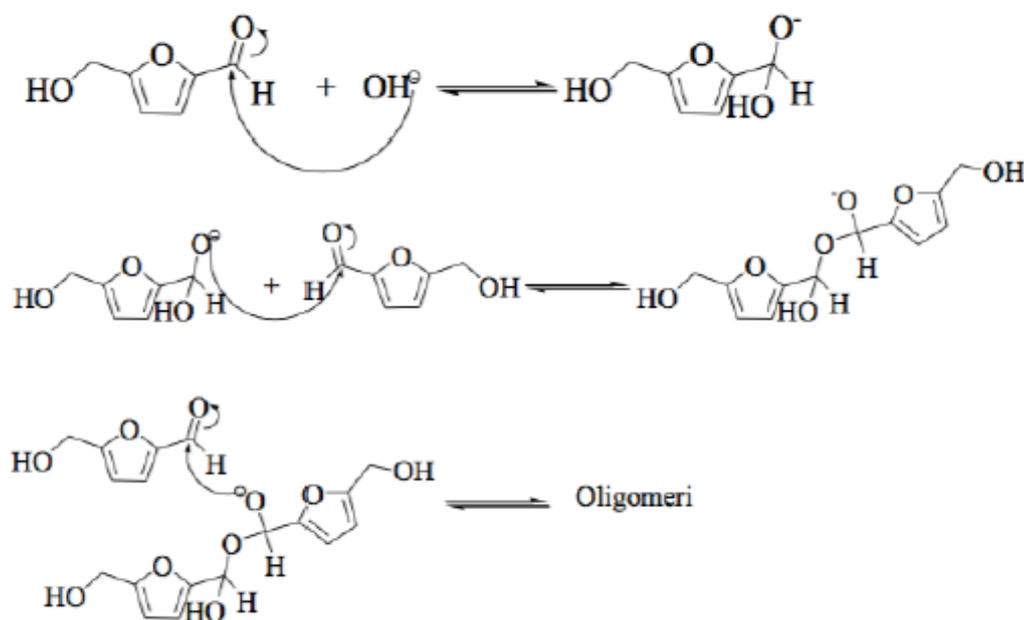


Figura 2.6: degradazione in ambiente basico del 5-HMF.

La reazione oggetto di interesse del lavoro sperimentale è l'ossidazione selettiva del 5-HMF ad acido 2,5-furandicarbossilico. L'ossidazione del 5-HMF può seguire due percorsi, data la presenza di due gruppi funzionali sulla molecola. In figura 2.7 viene riportato lo schema di ossidazione del 5-HMF.

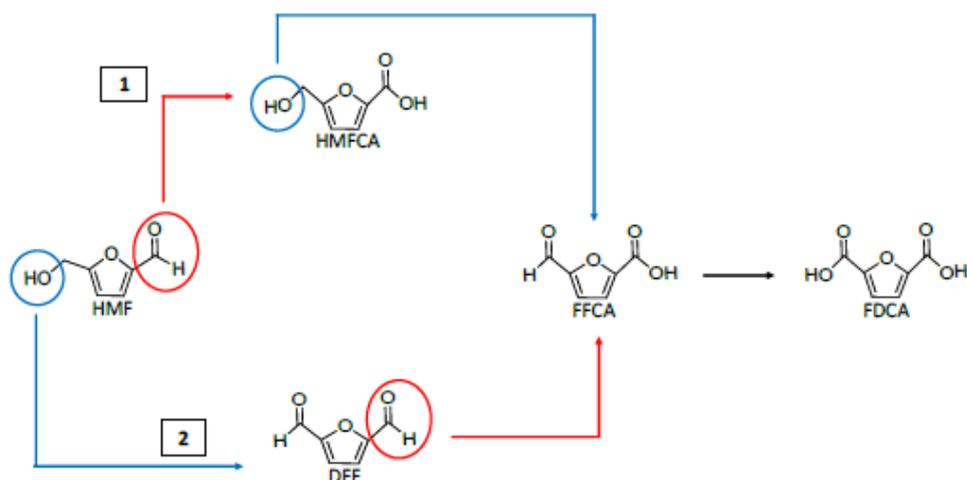


Figura 2.7: Reazione di ossidazione del 5-HMF a FDCA.

L'ossidazione della funzione aldeidica porta alla formazione dell'acido idrossimetil furandicarbossilico (HMFCFA), quindi viene ossidato l'unico gruppo ossidabile rimasto cioè il gruppo ossidrilico, si viene a formare l'acido formil-furandicarbossilico (FFCA).

Infine per successiva ossidazione del gruppo aldeidico si forma l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). In figura 2.7 viene riportato anche il secondo percorso di reazione che mostra come l'ossidazione possa essere anche a carico del gruppo ossidrile del 5-HMF⁹.

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

Come già scritto nel paragrafo precedente l'interesse di questo lavoro sperimentale è quello di sintetizzare FDCA. L'importanza di questa molecola è data dal fatto che può essere utilizzata come monomero per la produzione di bioplastiche⁵, quali poliesteri, poliammidi e poliuretani. La sintesi dell'FDCA a partire dall'HMF deve affrontare diversi problemi legati al processo, infatti come già scritto l'HMF è piuttosto instabile sia in ambiente acido che basico, inoltre è anche difficile eseguire un processo di ossidazione selettiva che prediliga il prodotto finale senza avere prodotti di degradazione dell'HMF.

Inizialmente la reazione di ossidazione del 5-HMF era condotta in presenza di forti ossidanti quali HNO₃ e KMnO₄, questo tipo di sintesi non è ovviamente sostenibile dal punto di vista ambientale e soprattutto non ha selettività nel prodotto finale, infatti la maggior parte del 5-HMF viene degradato. Il passaggio successivo è stato utilizzare ossidanti più blandi come l'ossigeno, impiegando Oro e Palladio come catalizzatori. Questi sistemi sono stati ottimizzati in modo da poter lavorare a temperature comprese tra 70 e 130 °C, in modo da minimizzare la degradazione di reagenti e prodotti. L'acido 2,5-furandicarbossilico è insolubile in ambiente acquoso e tende a precipitare inattivando il catalizzatore e causando problemi di separazione. Per questo motivo spesso l'ambiente di reazione viene mantenuto basico in modo da formare il sale dell'acido 2,5-furandicarbossilico, solubile in ambiente acquoso³⁸. Uno dei primi processi efficienti sviluppati per l'ossidazione catalitica dell'HMF è basato su catalizzatori Co/Mn/Br, il sistema è del tutto analogo a quello per la produzione di acidi ftalici a partire da xileni³⁹. Nel processo di produzione dell'acido tereftalico il p-xilene viene dissolto in acido acetico e viene vaporizzato insieme ai catalizzatori, lo spray così formato viene dispersa in un flusso di O₂ e CO in modo da dare luogo all'ossidazione⁹. L'analogia dei processi di produzione dell'acido tereftalico e dell'FDCA ne consente la produzione negli stessi impianti e su larga scala.

È stato osservato che un gruppo alcolico può essere convertito in acido carbossilico, utilizzando un ambiente basico, vengono utilizzate basi come: NaOH, t-BuONa o NaH, in solvente organici quali: THF, DMF o 1,4-diossano, senza l'utilizzo di alcun catalizzatore⁹.

Vi sono diversi approcci per la sintesi dell'acido 2,5-furandicarbossilico in ambiente acquoso o organico. Un esempio è l'ossidazione del 5-HMF in ambiente acquoso catalizzata da NPs di Pt, Pt/Bi, Pd/Au supportate su substrati di natura organica quali grafene o nanotubi di carbonio o inorganica come la TiO₂⁴⁰. Un altro processo prevede la sintesi in una soluzione H₂O/DMSO 1:2, per ottenere una selettività in FDCA pari al 91% utilizzando come catalizzatori complessi metallici come: ZnFe_{1,65}Ru_{0,35}O₄⁹.

Catalizzatori metallici a base di Au⁴¹, Pd, Pt e leghe di Au/Pd⁴² o Au/Cu si sono dimostrati molto promettenti nella catalisi dell'ossidazione di substrati organici. Inoltre sono stati svolti molti lavori inerenti anche l'influenza del supporto, come TiO₂ o CeO₂ o di tipo organico come i carboni attivi. Ultimamente uno degli obiettivi prefissati è quello di poter utilizzare solventi "green", ovvero che non abbiano impatto ambientale, uno di questi è sicuramente l'acqua. In questi casi per favorire la reazione di ossidazione si lavora in ambiente basico, in questo modo i gruppi ossidrili attivano la funzione aldeidica e facilitano l'ossidazione, il contro dell'ambiente basico come già scritto è che può portare alla formazione di oligomeri e umine.

Come già scritto l'FDCA desta particolare interesse data la sua somiglianza con l'acido tereftalico che ne consente il suo utilizzo come monomero per bio-poliesteri. L'FDCA è stato utilizzato in processi di copolimerizzazione con monomeri alifatici, in modo da generare prodotti analoghi al PET, ed è uno dei monomeri più studiati anche per la produzione di materiali bio-plastici con proprietà meccaniche e termiche migliori del PET⁴⁰. Il polimero più diffuso derivato dall'FDCA è il PEF poli(etilene-2,5-furandicarbossilato). Questo polimero presenta diversi vantaggi rispetto al PET, è meno permeabile ai gas, quindi può essere utilizzato per fare bottiglie per bevande effervescenti, ha una temperatura di transizione vetrosa più alta, 86 °C anziché 79 °C ed una temperatura di fusione più bassa 235 °C contro 260 °C. Il PEF può essere considerato come un biopolimero se anche il glicole etilenico (comonomero) viene prodotto a partire dalle biomasse, bisogna però tener presente che il PEF come il PET non è biodegradabile per questo deve seguire lo stesso percorso di riciclo.

CAPITOLO 3

Parte sperimentale

In questo capitolo viene trattata la sintesi e la caratterizzazione delle membrane polimeriche composite. Nella prima parte viene descritta la sintesi della fase attiva, ovvero le sospensioni nanoparticellari di Au₆Pd₁ e del successivo processo di impregnazione (tramite incipient wetness impregnation) su biossido di Titanio (TiO₂). La seconda parte tratta il processo di produzione della membrana polimerica catalitica con i due differenti polimeri mediante elettrofilatura. Infine viene descritta la parte riguardante i test catalitici compiuti sulle membrane; questi si articolano in due reazioni: l'ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-acido furandicarbossilico (FDCA) e la riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo.

3.1 Materie prime utilizzate

In tabella 3.1 viene mostrato un elenco di tutte le materie prime utilizzate nel corso del lavoro sperimentale. Per ogni composto è stato indicato: lo stato fisico nel quale è stato utilizzato, il suo peso molecolare, la sua purezza ed infine il produttore. La titania utilizzata è unicamente composta da Anatase, la sigla identificativa è DT-51.

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
<i>Glucosio</i>	Solido bianco	180,16	-	Sigma-Aldrich
<i>Acido Cloroaurico (HAuCl₄)</i>	Solido giallo	339,78	≥ 99,9	Sigma-Aldrich
<i>Idrossido di Sodio (NaOH)</i>	Pellets	40,00	99	Sigma-Aldrich
<i>Palladio Cloruro (II) (PdCl₂)</i>	Solido marrone scuro	177,33	≥ 99,9	Sigma-Aldrich
<i>Polivinilpirrolidone (PVP)</i>	Solido bianco	111 (peso molecolare unità ripetente)	-	Sigma-Aldrich
<i>TiO₂ (DT-51)</i>	Solido bianco	79,87	-	Millennium
<i>5-Idrossimetilfurfurale (HMF)</i>	Solido giallo	126,11	99	AVABiochem
<i>Polietilenossido (PEO)</i>	Solido bianco	100'000 ¹	≥ 99,9	Sigma-Aldrich
<i>Polietilenossido (PEO)</i>	Solido bianco	400'000 ¹	≥ 99,9	Sigma-Aldrich
<i>Polietilenossido (PEO)</i>	Solido bianco	1'000'000 ¹	≥ 99,9	Sigma-Aldrich
<i>Polietilenglicole diacrilato (PEGDA)</i>	Liquido incolore	575 ²	≥ 99,9	Sigma-Aldrich
<i>2,2-Dimetossi-2- Fenilacetofenone (IRGACURE)</i>	Solido bianco	256,30	99	Sigma-Aldrich
<i>4-Nitrofenolo (4-NP)</i>	Solido giallo	139,11	≥ 99,5	Sigma-Aldrich
<i>Sodio Boroidruro (NaBH₄)</i>	Solido bianco	37,83	≥ 99,9	Sigma-Aldrich

Acido formico (FA)	Liquido incolore	46,03	≥ 95	Sigma-Aldrich
Cloroformio (CH ₃ Cl)	Liquido trasparente	119,38	≥ 99,5	Sigma-Aldrich
Nylon 6,6 Zytel E53 NC010	Solido bianco	-	-	DuPont

¹ Peso molecolare medio viscosimetrico

² Peso molecolare medio molecolare

Tabella 3.1: Reagenti e prodotti utilizzati nel processo di sintesi.

3.2 Sintesi sospensioni nanoparticellari

Come noto le nanoparticelle metalliche sono fasi attive utilizzate in molti ambiti; in questo lavoro sperimentale le NPs vengono utilizzate come fase attiva per la reazione di ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale e di riduzione del 4-nitrofenolo. La fase attiva scelta è costituita da una sospensione nanoparticellare costituita da una lega Au/Pd, con rapporto molare di 6:1. Questa fase attiva è stata scelta in quanto l'attività di Au e Pd nella reazione di ossidazione selettiva è oggetto di studio^{1,2}, mentre nel caso della riduzione del 4-nitrofenolo è risaputa l'attività catalitica dell'oro¹⁰. La procedura di sintesi utilizzata è stata ottimizzata in un lavoro precedente⁹. Il solvente utilizzato come mezzo di reazione è l'acqua, come agente stabilizzante viene utilizzato il polivinilpirrolidone (PVP), il glucosio come riducente e l'NaOH come base per attivare il glucosio, così da favorire la riduzione dei precursori metallici⁹. I precursori metallici utilizzati, riportati in tabella 3.1, sono: acido tetracloroaurico (HAuCl₄) come precursore per l'Oro e palladio cloruro (PdCl₂); questi componenti sono miscelati in rapporti molari ben definiti in modo da ottenere Au₆Pd₁. I rapporti molari utilizzati per questo lavoro sperimentale sono stati:

$$\frac{[\text{PVP}]}{[\text{Au}^{3+}] + [\text{Pd}^{2+}]} = 3,14; \frac{[\text{NaOH}]}{[\text{Au}^{3+}] + [\text{Pd}^{2+}]} = 8; \frac{[\text{Glucosio}]}{[\text{Au}^{3+}] + [\text{Pd}^{2+}]} = 3,28.$$

La sintesi della sospensione nanoparticellare può essere considerata come un unico processo ossido-riduttivo, in cui il glucosio si ossida ad acido gluconico, ossidazione condotta dai gruppi ossidrilici della base che attaccano il gruppo aldeidico del glucosio, mentre l'oro trivalente e il palladio divalente si riducono allo stato metallico.

La sintesi delle nanoparticelle è un processo fortemente influenzato da molteplici fattori: temperatura, concentrazione dei reagenti, purezza dei reagenti, sistema di raffreddamento e soprattutto agitazione del sistema. Le dimensioni delle NPs sono fortemente influenzate

da tutti questi parametri, dato che la dimensione influenza fortemente l'attività catalitica, è fondamentale che le condizioni vengano ottimizzate in modo da ottenere NPs del diametro minore possibile così da avere la maggiore area superficiale possibile. In figura 3.1 viene rappresentato l'apparato utilizzato per la sintesi della sospensione.

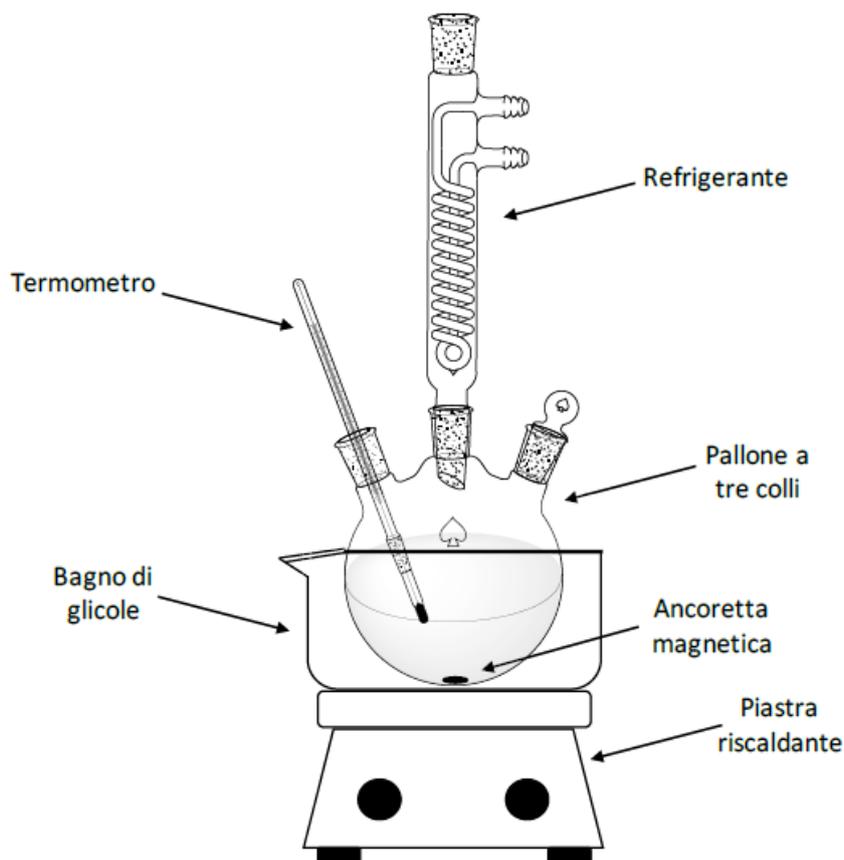


Figura 3.1: Apparato utilizzato per la sintesi della sospensione nanoparticellare.

La strumentazione si compone di: una piastra riscaldante, un pallone a tre colli, un bagno di glicole, un'ancoretta magnetica, un termometro ed una colonna refrigerante. L'intero processo viene svolto all'interno del pallone, nel quale in questo preciso ordine vengono inseriti: l'acqua, lo stabilizzante, la base, il riducente e quindi i precursori metallici.

La temperatura all'interno del pallone viene mantenuta costante attraverso il bagno di glicole a contatto con la piastra dotata di termocoppia. L'agitazione della soluzione viene effettuata mediante un'ancoretta magnetica, la forma e le dimensioni dell'ancoretta influenzano il vortice che si crea e quindi anche le dimensioni delle NPs. Infine la colonna

refrigerante deve essere utilizzata per evitare l'evaporazione dell'acqua, infatti un cambiamento di volume potrebbe compromettere la sintesi.

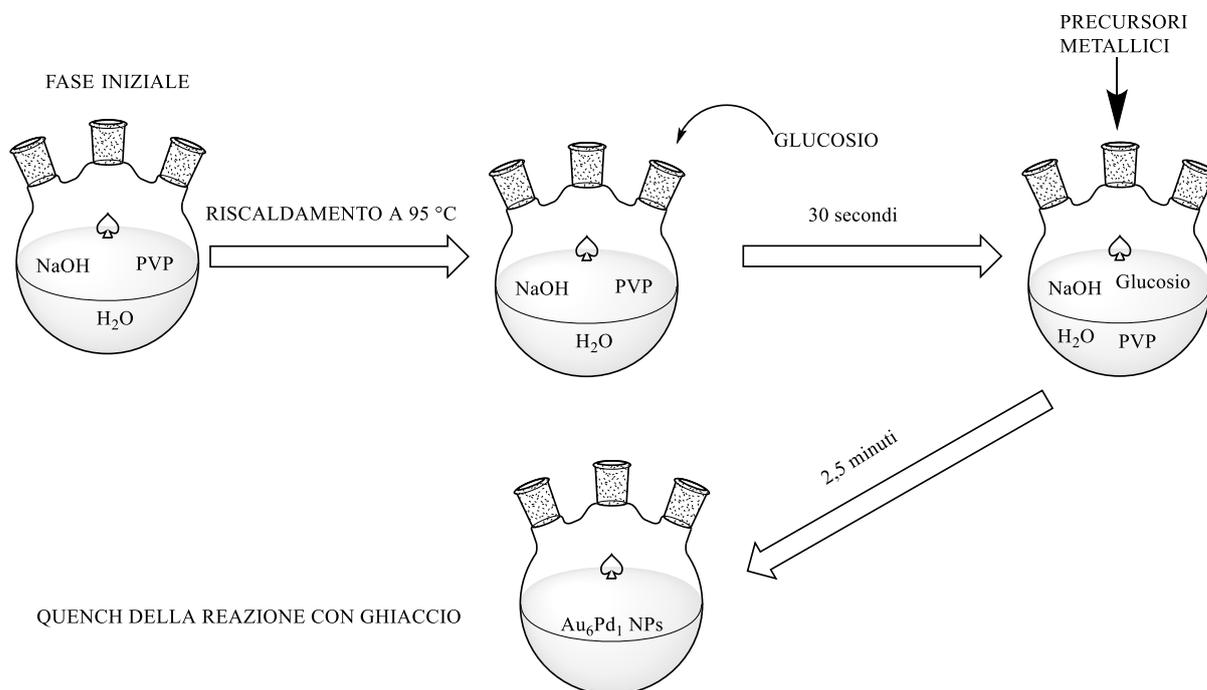


Figura 3.2: Schema del processo di produzione della sospensione nanoparticellare.

Terminata l'impostazione del sistema di reazione, il bagno di glicole viene portato ad una temperatura di 113 °C. I precursori metallici vengono posti all'interno di un becker con 10 mL di acqua e si procede quindi alla loro dissoluzione. Non vi sono problemi di solubilità per quanto riguarda l' HAuCl_4 , mentre il PdCl_2 richiede tempo e un lieve riscaldamento (avendo sempre cura di non far evaporare l'acqua). All'interno del pallone a 3 colli vengono inseriti 90 mL di acqua, in maniera da avere un volume finale di 100 mL (una volta aggiunti i precursori). Come scritto in precedenza vengono aggiunti PVP e NaOH che si solubilizzano senza problemi all'interno del pallone. Terminata la prima fase di aggiunte viene posizionato il termometro e la colonna di refrigerante, quindi il pallone viene immerso nel bagno di glicole. È avviata l'agitazione del pallone che viene aumentata gradualmente fino ad ottenere un vortice sufficiente per mantenere in agitazione tutto il volume di reazione. L'agitazione viene settata a 800 rpm, utilizzando un'ancoretta ovale di 3,0x1,5 cm. Quando la temperatura interna al pallone raggiunge i 95 °C, viene inserito il glucosio, si nota il cambiamento di colore, che da incolore diventa giallo trasparente. Dopo circa 30 secondi dall'aggiunta del riducente, facendo attenzione che la temperatura non abbia superato i 95 °C, viene aggiunta la soluzione contenente i precursori metallici, è molto importante che quest'ultima venga versata molto rapidamente, altrimenti si

potrebbe verificare una nucleazione non omogenea che comporterebbe l'accrescimento delle nanoparticelle. Il processo di aggiunta è molto delicato: oltre alla rapidità di aggiunta, bisogna anche far sì che non vi siano gocce adese sulla parete del pallone, perciò l'aggiunta deve essere condotta senza far scorrere la soluzione sulle pareti e cercando di porre tutto il contenuto del becker all'interno della soluzione in agitazione senza dispersioni. Quasi istantaneamente all'aggiunta si ha una forte variazione di colore, dal giallo tenue al nero: questo cambiamento indica l'avvenuta riduzione dei precursori metallici. La reazione di riduzione è molto rapida, decorre in 2,5 minuti, terminato questo tempo il pallone viene rapidamente rimosso dal bagno di glicole e immerso in un bagno di ghiaccio, in modo da raffreddare rapidamente l'ambiente di reazione così da stabilizzare le NPs ottenute evitando così che accrescano dimensionalmente.

3.3 Sintesi catalizzatori supportati

Per aumentare l'attività catalitica della fase attiva, è necessario stabilizzare le NPs su di un supporto, generalmente di natura inorganica⁴². Il supporto scelto è il biossido di titanio monocristallino in forma di Anatase (TiO₂). La titania è stata scelta perché è facilmente reperibile, poco costosa e soprattutto inerte nei confronti della reazione di ossidazione del 5-HMF. Le nanoparticelle sono state supportate su TiO₂ tramite incipient wetness impregnation: questa tecnica consiste nell'impregnare la fase solida con un volume di liquido pari al volume dei pori del solido, in modo da avere un'impregnazione completa della polvere.

Il metal loading utilizzato in questo lavoro è stato dell'1,5% wt in Au₆Pd₁ rispetto alla TiO₂, il quantitativo di titania utilizzato è di 3 g (per un singolo processo di impregnazione). Il volume di sospensione da prelevare viene calcolato considerando le due condizioni precedenti (il carico in fase attiva e il quantitativo di supporto). Il volume di sospensione prelevato è di circa 45 mL, volume che deve essere ridotto in quanto il punto di fango (cioè il punto in cui l'impregnazione è completa) viene raggiunto per volumi molto minori, si deve quindi attuare una concentrazione della sospensione.

Il processo di concentrazione avviene tramite centrifugazione, eseguita per un tempo massimo di 20 minuti a 1500 rpm (il processo può anche essere suddiviso in più cicli ma è importante non superare mai i 20 minuti e i 1500 rpm, altrimenti potrebbe esserci il rischio di agglomerazione). La centrifugazione avviene all'interno di provette aventi filtri da centrifuga Millipore con membrane in cellulosa, la membrana trattiene le

nanoparticelle mentre gli altri componenti della sospensione vengono allontanati (PVP, acqua e NaOH).

Dopo la centrifugazione il volume della sospensione è diminuito di circa il 95%, a questo punto si può procedere all'impregnazione. L'impregnazione viene eseguita facendo gocciolare la sospensione tramite una Pasteur; è molto importante aggiungere poche gocce alla volta, per evitare di superare il punto di fango. Dopo ogni aggiunta bisogna amalgamare la fase liquida e quella solida in modo da avere una buona impregnazione. Il processo di impregnazione è connotato da un cambiamento di colore, infatti la titania da bianca vira ad un grigio con sfumature viola, indice della presenza di Au₆Pd₁. Raggiunto il punto di fango, riconoscibile dalla consistenza del solido, si procede con l'essiccazione che viene eseguita a 120 °C per 15 minuti, in questo modo viene allontanata l'acqua residua. Il campione essiccato viene macinato e si procede con i cicli successivi di impregnazione. Questi passaggi vengono ripetuti per un massimo di 5 volte, in quanto troppi cicli termici potrebbero ingrossare le NPs non ancora depositate sulla titania. Terminato il ciclo di impregnazione il campione viene mantenuto a 120 °C per 12 ore.

3.4 Processo di sostituzione del solvente della sospensione nanoparticellare

Il processo di sostituzione del solvente è stato attuato per aggiungere la sospensione nanoparticellare direttamente all'interno della blend da elettrofilare. L'intenzione è quella di aumentare l'attività del catalizzatore finale, infatti in questo caso le NPs non sono supportate su TiO₂ perciò i siti attivi dovrebbero essere più disponibili rispetto alle NPs supportate. Il processo di sostituzione del solvente prevede una concentrazione della sospensione in modo analogo a quanto detto nel paragrafo precedente con la differenza che viene aggiunto acido formico e viene eliminata l'acqua.

In questo caso il quantitativo di sospensione da prelevare viene calcolato in modo da avere un quantitativo del 2% wt di NPs rispetto al Nylon; normalmente il quantitativo di sospensione pesata è intorno ai 28,5 g. Il processo di centrifugazione anche in questo caso deve essere condotto per 20 minuti a 1500 rpm, divisi in due step da 10 minuti l'uno. La sospensione viene posta all'interno dei filtri da centrifuga (gli stessi utilizzati nel paragrafo 3.4) e viene eseguita una prima concentrazione da 10 minuti in modo da eliminare il più possibile l'acqua presente, quindi vengono aggiunti 4 g di acido formico per ciascuna

provetta da centrifuga e viene eseguita una seconda centrifugazione. La sospensione concentrata viene quindi pesata; un buon processo di centrifugazione dà luogo ad una massa finale di circa 2,30 g di sospensione in acido formico. terminate le centrifugazioni viene aggiunto l'acido formico mancante a raggiungere i 5,22 g stabiliti, quindi nel caso di 2,30 g di sospensione verranno aggiunti 2,92 g di acido formico. I quantitativi sono stati stabiliti in funzione del processo di produzione delle membrane polimeriche composite come verrà indicato nel capitolo successivo.

3.5 Preparazione membrane polimeriche catalitiche in Nylon 6,6.

Le membrane sono state preparate mediante il processo di elettrofilatura. Allo scopo, sono state prodotte miscele di polimero (fase organica) e di metalli supportati su ossido di titania o non supportati (fase inorganica), in un opportuno solvente. Sono state elettrofilate due membrane: una con le NPs supportate su titania ed un'altra con le NPs non supportate (i processi di preparazione sono sostanzialmente identici).

Il processo prevede l'aggiunta di 1,30 g di Nylon 6,6 in 5,22 g di acido formico, quindi il polimero viene disciolto sotto agitazione (bisogna verificare che la dissoluzione sia completa prima di procedere alle aggiunte degli altri prodotti), viene aggiunta la titania (che in un caso sarà impregnata all'1,5% wt in Au_6Pd_1); il quantitativo di titania aggiunta è pari al 31,5 % wt del solido totale, in questo caso ne sono stati aggiunti 0,6032 g. Disciolta anche la titania viene aggiunto il cloroformio che deve rispettare il rapporto in peso con l'acido formico di 60:40, vengono quindi aggiunti 3,42 g di cloroformio. Il processo di miscelazione sotto agitazione deve essere condotto per almeno 12 ore in modo da eliminare tutti gli aggregati, così da avere una filatura omogenea.

Il processo di produzione delle membrane con le NPs non supportate è del tutto analogo, l'unica differenza è che le NPs vengono aggiunte con l'acido formico (cioè il solvente) e non con la titania. Il processo di filatura viene descritto nella produzione delle membrane in PEO.

3.6 Preparazione membrane polimeriche catalitiche in polietileneossido.

Il secondo polimero utilizzato per i test catalitici è il polietilene-ossido. Questo polimero è stato scelto per la sua maggiore affinità all'ambiente acquoso. il PEO come il Nylon è un polimero idrofilo, la sostanziale differenza è che il PEO è completamente solubile in acqua, quindi è fortemente idrofilo, mentre il Nylon assorbe solo una % relativamente ridotta di acqua. L'idrofilicità del PEO differenzia fortemente il suo comportamento in acqua rispetto al Nylon 6,6, infatti il PEO data la sua solubilità in ambiente acquoso deve essere reso insolubile, per cui è stato messo a punto un processo tale da renderlo insolubile.

Il sistema messo a punto è costituito da PEO ad elevato peso molecolare (1'000'000/400'000) che è la matrice della membrana e che favorisce la filabilità del sistema, il secondo componente è il PEGDA, ovvero un polietileneossido di peso molecolare inferiore, terminato con due gruppi acrilati. Questo oligomero, che può essere reticolato, ha il compito di costituire un network di catene polimeriche in grado di trattenere le macromolecole di PEO e di impedirne così la sua solubilizzazione.

L'ultimo componente della blend per la formazione della membrana è l'IRGACURE (2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone), quest'ultimo è un iniziatore radicalico attivato dalla radiazione UV, il suo compito è di consentire la reticolazione del PEGDA.

Inizialmente la fase attiva non è stata inserita nella blend in quanto come detto in precedenza è stato necessario ottimizzare l'intero processo di produzione (parametri della soluzione e parametri di processo dell'elettrofilatura).

3.6.1 Preparazione delle blend PEO/PEGDA/IRGACURE/TiO₂.

Le soluzioni acquose di PEO sono state preparate pesando su di una bilancia analitica il quantitativo di PEO prefissato, in modo da ottenere in soluzione la % wt di PEO desiderata, al paragrafo 4.7.2 si trovano le % wt utilizzate. Il processo di dissoluzione viene svolto agitando magneticamente la soluzione per circa 24h. Le soluzioni PEO/acqua da utilizzare nelle fasi successive sono state selezionate in funzione della viscosità della soluzione (parametro molto importante ai fini della filatura), che non deve essere troppo bassa in quanto soluzioni troppo fluide non darebbero luogo alla formazione di fibre e neanche troppo alta in quanto si avrebbero problemi nel prelievo della soluzione e nella filatura.

Le miscele PEGDA/IRGACURE sono state preparate solubilizzando il fotoiniziatore nel PEGDA (che come già scritto si trova allo stato liquido). La quantità di IRGACURE è stata determinata con l'intenzione di avere un contenuto in IRGACURE proporzionale al numero di gruppi funzionali del PEGDA (il contenuto di IRGACURE verrà espresso in % mol rispetto ai gruppi funzionali acrilato del PEGDA). Al fine di evitare l'attivazione della reticolazione da parte della luce solare tutti i vial contenenti queste miscele sono stati ricoperti con un foglio di Alluminio.

Le miscele PEGDA/IRGACURE sono state addizionate alle soluzioni acquose di PEO, aggiungendo diversi quantitativi di PEGDA/IRGACURE, rispettando i rapporti in peso prefissati. I quantitativi di PEGDA utilizzati sono stati espressi in % wt nel paragrafo 4.7.3, mentre nel paragrafo 4.7.6 vengono indicati i quantitativi di IRGACURE. La miscela selezionata come migliore dal punto di vista della filabilità e della tenuta in acqua, che è stata utilizzata anche per le prove successive con la titania è composta da: PEO 1'000'000 (4% wt in acqua), PEGDA al 50% wt rispetto al PEO e IRGACURE al 10% molare rispetto ai gruppi acrilato del PEGDA.

Le miscele che si sono dimostrate migliori in termini di stabilità del processo di elettrofilatura e di qualità dei nanofilati, oltre alla "tenuta" in acqua, sono state selezionate per le successive prove di aggiunta della TiO_2 . La % wt di TiO_2 aggiunta è del 13,3, calcolata rispetto al quantitativo di PEO e PEGDA presente nella blend. L'aggiunta della TiO_2 o della fase attiva supportata ($Au_6Pd_1@TiO_2$) non comporta alcun particolare cambiamento nella produzione della blend, infatti gli unici accorgimenti da attuare dopo l'aggiunta della TiO_2 sono: agitare magneticamente per almeno 12 ore e sottoporre la blend agli ultrasuoni per circa 15 minuti, al fine di evitare la formazione di aggregati.

3.6.2 Elettrofilatura del sistema a base PEO.

L'apparecchiatura per elettrofilatura è costituita da un generatore di alta tensione (Heinzinger PNC 20000-3), una pompa da infusione per siringhe a portata regolabile (New Era Pump Systems NE-300), una siringa che contiene la blend da filare, un ago collegato alla siringa a cui viene applicato il potenziale e un collettore metallico opportunamente messo a terra, il collettore è rivestito di carta plastificata in modo che la membrana adesiva possa essere staccata agevolmente. Prima di iniziare ogni processo di filatura è opportuno controllare la messa a terra del collettore e della pompa con un multimetro digitale, questa

operazione è importante sia per evitare scariche indesiderate, sia per avere un corretto campo elettrostatico.

Vi sono differenti parametri che incidono sul processo di elettrofilatura: parametri della soluzione (viscosità, volatilità e conducibilità), parametri di processo (voltage applicato, portata e distanza ago-collettore) e di natura ambientale (temperatura e umidità, che nel nostro caso non possono essere regolati). Le prove di filatura sono state condotte variando questi parametri in modo da avere le migliori condizioni operative tali da permettere la produzione di membrane nanofibrose esenti da difetti come beads e disomogeneità strutturali (es. fibre interrotte). Il processo di filatura delle blend contenenti la titania non è sostanzialmente differente rispetto alla blend di sola fase organica, infatti come riportato nel paragrafo 4.7.7.4 i parametri di filatura sono gli stessi delle blend costituite da sola fase organica.

La qualità delle filature e la morfologia nanofibrosa sono state verificate tramite analisi di microscopia elettronica SEM.



Immagine 3.1: Apparecchiatura per elettrofilatura.

3.6.3 Processo di fotoreticolazione della membrana

Il processo di reticolazione come già detto è stato fatto tramite irraggiamento UV. La sorgente UV utilizzata è una lampada per TLC (*Thin-layer chromatography*), privata dei filtri in modo che la radiazione incidente sia della massima intensità. I campioni sottoposti a reticolazione sono stati posti su di una piastra metallica posizionata al di sotto della

sorgente UV, le condizioni operative ottimizzate sono: distanza sorgente-campione di 3 cm, tempo di esposizione di 60 minuti e lunghezza d'onda della radiazione di 254 nm (tasto "short wave" sull'apparecchio).

3.6.4 Prove di tenuta in acqua delle membrane fotoreticolate

Le prove di tenuta in acqua (che simulano il reale ambiente di reazione) sono fondamentali per la verifica della tenuta della struttura nanofibrosa della membrana, necessaria a rendere il catalizzatore efficace. Le prove sono state eseguite su tutte le membrane filate e reticolate, la prova consiste nel fissare la membrana sul fondo di una Petri, quindi la capsula viene riempita d'acqua in modo da sommergere completamente la membrana. Le prove sono state condotte per un tempo di 60 minuti, tempo ritenuto sufficiente per la valutazione della tenuta in acqua. Successivamente alla prova in acqua le membrane sono state poste essiccatore sotto-vuoto per minimo 12 ore prima di fare l'analisi morfologica al SEM.

3.7 Caratterizzazioni dei campioni preparati.

Nel seguente capitolo vengono riportate le caratterizzazioni eseguite sui campioni di sospensione nanoparticellare, catalizzatore supportato e membrane polimeriche in Nylon 6,6 e PEO.

3.7.1 Dynamic light scattering (DLS).

L'apparecchio utilizzato per le misure sperimentali di questo lavoro è un Zetasizer Nanoseries della Malvern Instruments.

Questa tecnica consente di avere una stima del diametro idrodinamico delle particelle di una sospensione. Il diametro idrodinamico comprende: il diametro della particella e quello di tutto ciò che è presente sulla superficie della particella, quindi per esempio dello stabilizzante (polimeri e tensioattivi). Questa tecnica si basa sullo scattering della radiazione causato dalle nanoparticelle presenti in sospensione. L'apparecchio funziona emettendo una luce laser rossa a 633 nm, questa radiazione viene scatterata dalle nanoparticelle, l'intensità della radiazione scatterata dipende dalla velocità con cui si muovono le particelle, la velocità dipende a sua volta dalle dimensioni delle particelle; è

quindi possibile estrapolare il diametro idrodinamico dalla funzione di fluttuazione dell'intensità della luce diffusa⁴³.

La concentrazione del solido in sospensione è un parametro fondamentale al fine di ottenere misurazioni attendibili: la concentrazione non deve essere troppo bassa o troppo elevata, in quanto nel primo caso non si avrebbero risultati mentre nel secondo i risultati sarebbero alterati dall'elevata concentrazione. Generalmente per diametri inferiori ai 10 nm, viene considerato solo un limite inferiore per il solido (concentrazione > 0,5 g/L), mentre per particelle con un diametro compreso tra 10 e 100 nm, l'intervallo di concentrazione ideale è compreso tra 0,1 mg/L e il 5% in peso⁹. Concentrazioni di solido maggiori di questi valori portano ad avere fenomeni di interazione tra le particelle e soprattutto potrebbe portare a fenomeni di back scattering o di scattering multiplo. Il back scattering si osserva quando la luce diffusa da una particella subisce un'ulteriore diffusione da parte delle particelle che costituiscono il suo intorno, prima che raggiunga il rivelatore, questo comporta una sottostima delle dimensioni delle particelle⁴³.

Il problema dello scattering multiplo viene minimizzato posizionando il fotorivelatore a 173° rispetto al campione. Lo strumento se rileva una concentrazione troppo elevata, in modo automatico sposta la zona di misurazione dal centro della cuvetta alle pareti, dove il fenomeno di back scattering è molto inferiore.

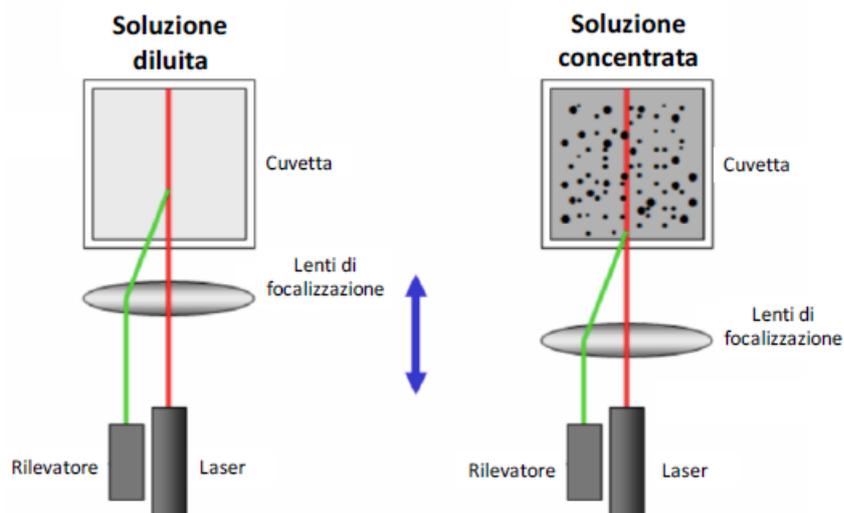


Figura 3.3: Schema di funzionamento del Dynamic Light Scattering.

L'analisi permette di avere una distribuzione statistica delle dimensioni delle particelle, rispetto all'intensità della radiazione diffusa. Valori più precisi possono essere ottenuti ricavando delle distribuzioni dei diametri rispetto al volume occupato dalle particelle o

rispetto al loro numero. L'analisi riporta anche il valore di polidispersità (PDI), questo indice è molto importante in quanto indica quale sia la dispersione della sospensione, ovvero quanto le dimensioni delle particelle siano omogenee. L'indice PDI va da 0 a 1, dove 0 indica una sospensione perfettamente monodispersa, mentre 1 indica una soluzione completamente polidispersa. Una sospensione può considerarsi monodispersa per valori di PDI minori o uguali a 0,2, mediamente polidispersa per valori compresi tra 0,2 e 0,5 e polidispersa se i valori sono maggiori di 0,6⁴³.

Come riportato anche nel capitolo 4 l'analisi DLS è stata utilizzata per valutare il diametro idrodinamico delle sospensioni nanoparticellari, in modo da avere un'indicazione qualitativa sulla bontà della sintesi delle NPs di Au₆Pd₁. L'analisi viene compiuta all'interno di una cuvetta in polistirene, il campione è stato preparato diluendo circa 10 gocce di sospensione in 10 mL di acqua distillata. Prima di eseguire l'analisi è necessario impostare alcuni parametri: il tipo di solvente, il materiale della cuvetta e soprattutto l'indice di rifrazione del campione. L'indice di rifrazione del campione di Au₆Pd₁ viene ricavato facendo la media ponderata degli indici di rifrazione di Au e Pd, dove l'Au ha indice di rifrazione di 0,2 mentre il Pd ha indice di rifrazione di 1,7. L'indice di rifrazione così ricavato per Au₆Pd₁ risulta essere di 0,41.

3.7.2 Diffrazione raggi X (XRD)

L'apparecchio utilizzato per le misure in questo lavoro sperimentale è stato un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical.

La tecnica della diffrazione a raggi X è molto utilizzata per l'analisi di campioni solidi. Questa tecnica è in grado di quantificare la fase cristallina e amorfa, la struttura della cella elementare, determinare la composizione del campione e anche per misurare i cristalliti che compongono il campione⁹.

L'analisi consiste nel far collidere su un campione un fascio di raggi X, la radiazione incidente viene diffratta con un angolo dipendente dalla struttura cristallina del campione, in particolare dipende dalla distanza dei piani atomici della cella cristallina. La legge di Bragg correla la distanza tra i piani cristallini e la diffrazione dei raggi X incidenti. La forma più diffusa con cui viene espressa questa legge è la seguente:

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

Analizzando l'equazione abbiamo: "n" che rappresenta un numero intero, "λ" che è la lunghezza d'onda del fascio di raggi X incidenti, "d" che è la distanza dei piani atomici del cristallo e "θ" che è l'angolo con cui viene riflessa la radiazione diffratta. Ogni cella cristallina di ogni elemento avrà quindi una "riflessione" caratteristica che consentirà di individuarlo.

In questo lavoro sperimentale la tecnica XRD è stata utilizzata per la determinazione effettiva delle dimensioni delle NPs metalliche. La dimensione è ricavabile dalla legge di Debye-Sherrer, la quale sfrutta l'area di un riflesso dell'elemento in esame, calcolata sfruttando la larghezza a metà altezza del riflesso. La legge di Debye-Sherrer viene così espressa:

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

dove "K" è una costante il cui valore è intermedio tra 0,9 e 1, "λ" è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, "b" è la larghezza del segnale presa a metà altezza del picco e "θ" è l'angolo con cui incide la radiazione.

La tecnica è stata utilizzata per la determinazione delle dimensioni di Au₆Pd₁ sia in sospensione che sul supporto in titania (Au₆Pd₁@TiO₂).

-Analisi della sospensione

L'analisi della sospensione viene eseguita posizionando sopra un vetrino alcune gocce della sospensione, il campione viene inserito in stufa a 120 °C in modo da far evaporare l'acqua, così da far aderire le NPs sul vetrino. Il processo di posizionamento della sospensione e di essiccazione viene ripetuto per 3-4 volte in modo da avere un certo spessore sul vetrino. Per l'analisi è stato preso come riferimento il riflesso più intenso dell'oro, che si trova a 38,2°2θ, questo riflesso è riferito al piano cristallografico [111].

-Analisi del catalizzatore supportato

Il campione una volta macinato viene fatto aderire su di un vetrino da microscopio, in modo da farlo aderire efficacemente. Rispetto all'analisi sulle sospensioni in cui il riflesso scelto era: 38,2°2θ, in questo caso viene cambiato e viene scelto quello con intensità relativa del 50% (sempre riferito all'oro) che cade a 44,3 °2θ corrispondente al piano cristallografico [200]. Questo è dovuto al fatto che la titania ha un riflesso proprio a 38,2°2θ che copre il riflesso dell'oro andando ad impedire un'analisi efficace.

3.7.3 Area superficiale specifica (BET)

L'apparecchio utilizzato per le determinazioni di area superficiale specifica è un Sorpty 1750 Carlo Erba Strumentazioni con un range di misurazione di 4-250 m²/g.

Uno dei parametri più importanti per la caratterizzazione di un catalizzatore è l'area superficiale che comprende anche i pori del materiale, essa viene espressa in m²/g. In ambito catalitico questa proprietà è molto importante perché l'area superficiale specifica determina anche l'attività di un catalizzatore e quindi la sua efficacia.

Il metodo di misura utilizza il modello BET (Brunauer, Emmett e Teller) che si basa sull'adsorbimento fisico di un gas sulla superficie del solido. Lo strumento va a misurare la diminuzione di pressione dovuta all'adsorbimento del gas, in particolare per aumentare la sensibilità della misurazione essa viene eseguita a temperatura e volume costanti, per favorire al massimo il fenomeno di adsorbimento si lavora ad una temperatura prossima a quella di liquefazione del gas.

-Analisi dei catalizzatori supportati

Il campione (circa 0,1g, il quantitativo pesato deve essere tale da consentire la misura) è stato inserito all'interno di un portacampione cilindrico di area superficiale nota, dopo aver creato il vuoto al suo interno è stato effettuato un trattamento termico a circa 150 °C, in questo modo vengono fatti desorbire eventuali contaminanti. Il gas utilizzato per l'analisi è l'azoto, per cui il portacampione è stato inserito in un dewar contenente azoto liquido, così da far raggiungere al campione la temperatura di liquefazione dell'N₂; quindi è stata svolta la misura.

-Analisi delle membrane polimeriche in Nylon.

La maggior parte dei passaggi è ovviamente identica a quanto fatto per i catalizzatori supportati, vi sono solamente alcune differenze dovute al differente materiale analizzato.

Il nylon 6,6 possiede una temperatura di transizione vetrosa tra 50 °C e 60 °C, per cui il trattamento termico dovrà essere eseguito intorno ai 40 °C per evitare cambiamenti morfologici della struttura nanofibrosa della membrana. Il quantitativo di campione pesato è di circa 0,16 g per poter eseguire in modo efficace un'analisi.

-Analisi delle membrane polimeriche in PEO

Il PEO come mostrato nel capitolo 4 possiede una Tg molto bassa, inoltre le blend sono costituite anche da un fotoiniziatore e come dimostrato successivamente (paragrafo 4.7.7.2) il riscaldamento dà luogo ad un ulteriore processo di reticolazione, per cui allo stato attuale è risultato impossibile eseguire un'analisi BET attendibile. Una soluzione potrebbe essere quella di combinare il processo di reticolazione, cioè di eseguire una fotoreticolazione e una reticolazione termica in modo da avere una reticolazione completa del campione.

3.7.4 Microscopia ottica

Il microscopio ottico è uno strumento che sfrutta la radiazione luminosa nel campo del visibile per poter ingrandire l'immagine di un campione. Il campione viene investito dalla radiazione luminosa proveniente dalla sorgente, la radiazione che non viene bloccata viene modificata tramite un sistema di lenti, in questa fase ha luogo l'ingrandimento, quindi l'immagine raggiunge il rivelatore, cioè il nostro occhio.

L'efficienza di questo strumento è indicata da tre parametri: ingrandimento, potere risolutivo e diffrazione. L'ingrandimento indica il rapporto tra le dimensioni dell'oggetto reale e le dimensioni dell'immagine ottenuta, i microscopi ottici hanno ingrandimenti che vanno da 4x a 1000x. Ovviamente all'aumentare dell'ingrandimento si riduce la risoluzione dello strumento, quindi in alcuni casi le immagini potrebbero diventare sgranate e gli oggetti indistinguibili.

Il potere risolutivo è dato dal valore dell'ingrandimento al quale due punti vicini tra loro risultano perfettamente distinguibili. La distanza minima alla quale due punti risultano perfettamente distinguibili tra loro prende il nome di "limite di risoluzione"⁹.

L'ultimo fattore che incide sull'efficienza del microscopio è la diffrazione, la diffrazione è un fenomeno che si viene a generare quando un'onda che si propaga incontra un oggetto di dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda della radiazione. In questo caso l'interazione onda-oggetto fa sì che le due immagini non possano essere separate ed appariranno come un'unica immagine.

-Analisi delle membrane polimeriche in Nylon.

La microscopia ottica è stata utilizzata per una verifica preliminare della qualità della membrana, cioè per controllare che non vi fossero beads e zone di filmazione. Il campione è stato raccolto direttamente durante l'elettrospinning, posizionando un vetrino da

microscopio sul collettore. La raccolta del campione deve essere di breve durata per evitare l'accumulo di troppi strati polimerici che causerebbero dei problemi di messa a fuoco.

3.7.5 Spettroscopia IR (ATR)

Lo strumento utilizzato per le analisi in questo lavoro sperimentale è lo spettrometro Bruker Alpha, questo strumento lavora in riflessione totale attenuata (FT-IR, ATR).

L'analisi mediante spettrometria IR si basa sull'interazione della radiazione elettromagnetica infrarossa con le molecole che compongono la materia. La radiazione infrarossa si trova nella porzione di spettro compresa tra il visibile e le microonde, in particolare la sua frequenza va da 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Durante l'analisi l'energia della radiazione viene trasferita alle molecole che compongono il campione, le quali danno luogo a fenomeni di rotazione e vibrazione.

La radiazione infrarossa presenta un'elevata intensità energetica, ciò permette di eccitare sia i livelli energetici rotazionali che vibrazionali. Generalmente uno spettro IR presenta in ordinata la trasmittanza (rapporto tra radiazione misurata e incidente) mentre in ascissa il numero d'onda in cm^{-1} . La tecnica IR permette di effettuare un'analisi qualitativa di un campione, infatti ogni gruppo funzionale presente su una molecola dà un segnale di stretching e di bending ben distinto e ad una determinata frequenza.

La tecnica ATR è prevalentemente utilizzata per misure di superficie, è una tecnica molto versatile in quanto il campione non richiede alcuna preparazione e l'analisi dura pochi minuti.

Il campione viene posto sopra il cristallo della cella e viene pressato per avere una completa adesione, quindi la radiazione viene inviata attraverso il cristallo e viene riflessa più volte colpendo il campione, ad ogni riflessione si ha un'attenuazione della radiazione, raggiunto il rivelatore si avrà la misura di quanto una specifica radiazione è stata attenuata.

3.7.6 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'apparecchio utilizzato in questo lavoro sperimentale è stato un Q600 della TA Instruments. La termogravimetria è una tecnica che misura la variazione della massa di un campione in funzione della temperatura. Questa analisi può essere compiuta in atmosfera ossidante (aria) in modo da favorire l'ossidazione completa del campione (combustione), oppure in atmosfera inerte di azoto, in modo da non avere l'ossidazione del campione, così da poter studiare il solo processo di degradazione termica. Quando un materiale viene

riscaldato, indipendentemente dalla sua natura tende a decomporsi, ossidarsi e a liberare le molecole adsorbite sulla sua superficie, questi fenomeni portano naturalmente ad una diminuzione della massa del campione. Questa tecnica permette di svolgere sia un'analisi qualitativa sulla degradazione del campione che quantitativa sui composti che si allontanano. Inoltre collegando uno spettroscopio IR è possibile identificare i prodotti di degradazione del campione.

-Analisi delle membrane in Nylon

Per l'analisi TGA della membrana è stato utilizzato un crogiolo in allumina (di cui è stata fatta la tara) al cui interno sono stati posti circa 8 mg di campione. La rampa di temperatura programmata è di 20°C/min, a partire da temperatura ambiente (23 °C) fino a 700 °C, temperatura alla quale si ha completa degradazione. L'analisi è stata compiuta in aria, quindi si ha anche un contributo ossidativo dell'ossigeno.

3.7.7 Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC)

Le analisi DSC sono state svolte con un calorimetro Q2000 della TA Instruments equipaggiato con sistema refrigerante RCS RC90.

La tecnica dell'analisi calorimetrica a scansione differenziale misura la differenza di calore fornita al campione e al riferimento in funzione del tempo, mentre la velocità di riscaldamento del campione è programmata. Esistono principalmente due tipologie di DSC: quella a compensazione di potenza in cui il campione e il riferimento sono riscaldati da due fornaci separate e la temperatura viene mantenuta costante in entrambi i compartimenti, ad essere misurata è la differenza di energia necessaria a mantenere la temperatura costante. La seconda è quella a flusso di calore, dove il campione e il riferimento sono riscaldati dalla stessa fornace e viene misurata la differenza di temperatura, questo segnale viene poi convertito in una differenza di flusso di calore⁴⁴.

L'analisi DSC ha la differenza di flusso di calore come ordinata e il tempo o la temperatura in ascissa. Questa analisi è molto importante nello studio dei materiali polimerici, infatti tramite essa possono essere valutati tutti i fenomeni termici a cui è soggetto il polimero, come la transizione vetrosa, la fusione e i processi di reticolazione. Tutti questi fenomeni (tranne la transizione vetrosa in cui non è coinvolto un calore latente) sono rappresentati come picchi sul termogramma: endotermici se il picco è verso l'alto e "assorbe" calore, come può essere la fusione, mentre i fenomeni esotermici sono rappresentati da picchi che

vanno verso il basso e possono essere dati per esempio dalla reticolazione. Il verso dei picchi è una convenzione, per cui possono essere rappresentati in entrambi i versi l'importante è che endo- ed eso- siano opposti.

Le analisi sono state condotte compiendo due cicli di riscaldamento da -90 a 140 °C, con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min e una di raffreddamento di 20 °C/min. La massa dei campioni pesati è tra 2 e 6 mg e sono stati utilizzati crogioli in alluminio semi-ermetici.

3.7.8 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato per le analisi di questo lavoro è un microscopio da banco Phenom ProX.

La microscopia a scansione elettronica è una tecnica molto utilizzata per le analisi delle superfici, in particolare per valutare la morfologia di un dato campione.

Il principio su cui si basa questa tecnica di microscopia, è l'interazione tra un fascio di elettroni e la superficie del campione, gli e^- sono formati da una sorgente costituita da un filamento di tungsteno, il quale emette elettroni quando viene applicata una differenza di potenziale. Il filamento ha una specifica geometria, che consente al fascio elettronico di avere un massimo di intensità in corrispondenza della punta del filamento. La focalizzazione del fascio elettronico sulla superficie del campione è molto importante ai fini della risoluzione, per questo tra la sorgente e il campione vengono inserite una serie di lenti. Quando il fascio colpisce la superficie del campione avvengono fenomeni di emissione di elettroni secondari, gli e^- vengono emessi dai livelli di valenza degli atomi che compongono il campione. La quantità di e^- che vengono emessi dipende sia dall'intensità del raggio incidente che dal tipo di atomo colpito. Gli e^- rilevabili sono unicamente quelli presenti negli atomi in superficie, perché quelli degli atomi più interni vengono riassorbiti, per cui non sono visibili.

Oltre al fenomeno di emissione può verificarsi anche un assorbimento degli e^- da parte del campione, se il campione presenta una carica questi elettroni fluiscono attraverso esso generando corrente. Se invece il materiale non presenta una carica gli elettroni cominceranno ad accumularsi sul campione, generando una carica negativa, che respingerà gli altri e^- incidenti, questo fenomeno provocherà una distorsione dell'immagine. Questo fenomeno ovviamente si verifica nei polimeri, materiali non conduttori, per questo i campioni polimerici devono essere metallizzati, cioè ricoperti da un fine strato metallico

che li renderà conduttori. Generalmente come agente metallizzante può essere utilizzato l'oro che avendo gli orbitali d molto estesi e completamente occupati facilita il processo di espulsione elettronica⁴⁵.

L'analisi delle membrane polimeriche viene compiuta ponendo porzioni di membrana sul portacampione rivestito da un apposito tappetino grafitizzato (ogni portacampione può contenere dalle 5 alle 6 porzioni). Successivamente è stato svolto il processo di metallizzazione tramite atomizzazione di una lega Au-Pd in atmosfera di Argon, applicando una corrente di 18 mA e una pressione di 3 mbar. Da alcune immagini SEM è stato inoltre possibile stimare il diametro medio delle fibre polimeriche utilizzando il programma Digimizer, mediando 50 diametri in diversi punti delle fibre, con l'accortezza di selezionare unicamente le fibre poste in primo piano onde evitare le distorsioni dell'immagine.

3.7.9 Microscopia a trasmissione elettronica (TEM)

Il microscopio elettronico in trasmissione sfrutta la trasmissione di un fascio di e^- inviati sulla superficie di un campione per ottenere elevati ingrandimenti. La struttura del microscopio a trasmissione è praticamente analoga a quella del SEM, la differenza consiste nel fascio elettronico che nel microscopio a trasmissione incide parallelamente al campione. In un microscopio TEM il rivelatore è posto dopo il campione, in questo modo è possibile rilevare gli e^- che vengono trasmessi e diffusi attraverso il campione. Nel SEM invece il rivelatore è posto prima del campione in modo da rilevare gli elettroni emessi e retrodiffusi.

Nel TEM la risoluzione dipende dalla lunghezza d'onda del fascio elettronico che incide sul campione, per questo permette di ottenere elevate risoluzioni, con un limite di circa 0,3 nm.

In questo lavoro il microscopio TEM è stato utilizzato per determinare la distribuzione dimensionale delle NPs sul catalizzatore supportato.

3.8 Test catalitici

Sono stati svolti dei test catalitici per valutare l'attività delle membrane prodotte. I test sono stati eseguiti su due reazioni in diverse condizioni. Le membrane in Nylon sono state testate nella reazione di ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale e nella reazione di

riduzione del 4-nitrofenolo (al solo scopo di confronto), mentre le membrane di PEO sono state unicamente sperimentate nella reazione di riduzione del 4-nitrofenolo.

3.8.1 Reazione di ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale

La reazione è stata condotta all'interno di un'autoclave (Parr Instruments 5500 da 100 mL), si tratta di un sistema batch che consente un ottimo controllo sulle condizioni di pressione e temperatura. La reazione viene condotta in fase liquida, utilizzando come solvente l'acqua e mantenendo il sistema sotto pressione di O₂. Il volume di solvente utilizzato è stato mantenuto costante e pari a 25 mL, in modo che la girante dell'autoclave fosse completamente sommersa, la velocità di rotazione è stata fissata a 600 rpm, in modo da rendere l'ambiente di reazione completamente omogeneo.

La reazione viene preparata pesando il catalizzatore, l'acqua la base e infine il 5-HMF in quanto suscettibile alla degradazione. In ordine viene posta nell'autoclave l'acqua, il catalizzatore e il 5-HMF, solo prima di chiudere l'autoclave viene aggiunta la base (onde evitare problemi di degradazione) quindi entro 5 minuti l'autoclave viene caricata con l'O₂ insufflato a 10 bar, poi viene avviato il riscaldamento e l'agitazione. I rapporti molari utilizzati sono in riferimento alle moli di HMF: 1:2 per l'NaOH e 1:100 per la fase attiva in Au₆Pd₁.

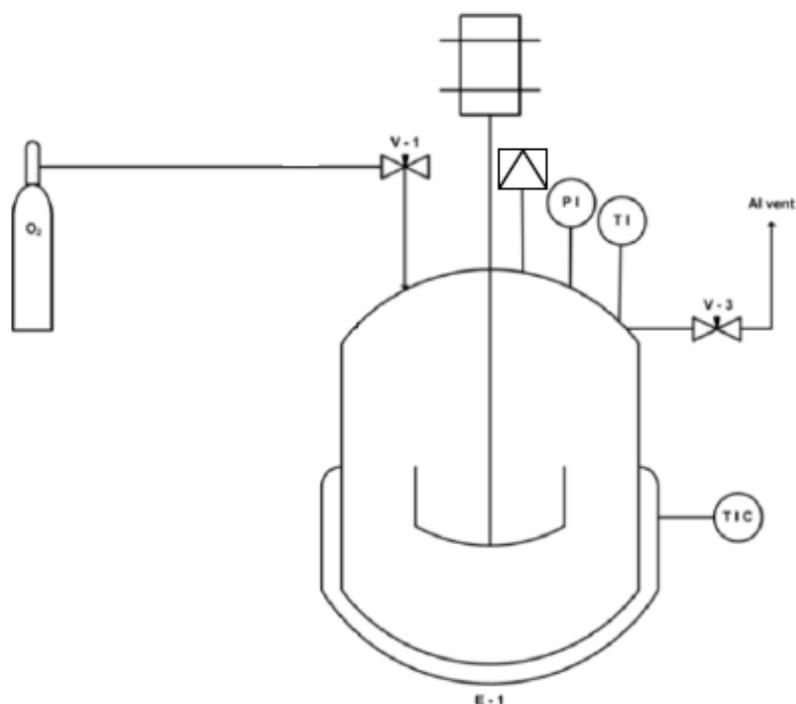


Figura 3.4: Rappresentazione autoclave.

Al termine di ogni prova di reattività la miscela dei prodotti è stata analizzata mediante HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), che utilizza come rivelatore un DAD UV-Vis. La colonna cromatografica utilizzata è una Biorad AMINEX HPX 87H (300x7,8 mm), dove la separazione avviene per effetti sterici e per interazioni ioniche. La fase stazionaria della colonna è costituita da una resina stirene-divinilbenzene. L'analisi HPLC è stata eseguita in isocratica utilizzando come eluente una soluzione acquosa di H₂SO₄ 0,005 M. Per effettuare l'analisi il campione è stato diluito con un rapporto 1:5 il campione viene prelevato in modo automatico da un autocampionatore.

In figura 3.5 viene rappresentato un cromatogramma ottenuto a 223 nm. Sono attribuibili i picchi appartenenti alle specie di interesse della miscela di reazione.

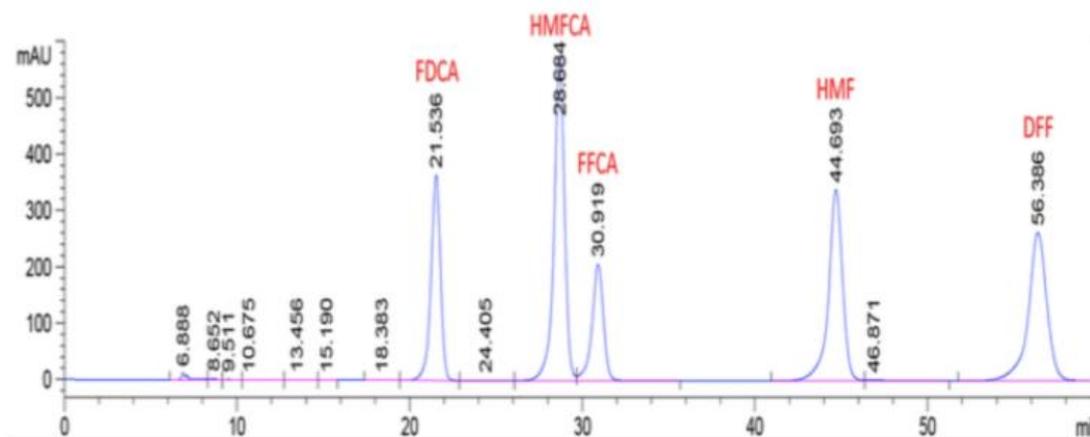


Figura 3.5: Esempio di cromatogramma della miscela di reazione a 223 nm.

3.8.2 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo

Questa reazione è stata utilizzata inizialmente come prova per testare l'attività delle membrane polimeriche in PEO, in quanto sarebbe stato prematuro studiare un sistema relativamente delicato e in uno stadio preliminare di sviluppo, in una reazione come quella di ossidazione del 5-HMF. Questa reazione di riduzione è molto utilizzata come reazione prova per valutare l'attività di catalizzatori metallici nanoparticellari⁴⁶. La soluzione di reazione viene preparata ponendo 5 mL di una soluzione acquosa di 4-nitrofenolo ($9,2 \cdot 10^{-5}$ M), 1 mL di NaBH_4 (0,04 M) e 10 mL di acqua all'interno di un becker. La soluzione viene quindi miscelata e ne viene prelevata un'aliquota da 3 mL che viene posta all'interno di una cuvetta in quarzo alla quale viene aggiunto il catalizzatore precedentemente pesato; è molto importante che questa operazione venga svolta in fretta perché la reazione è molto veloce. La cuvetta viene quindi posta all'interno dello spettrofotometro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 19) con il quale viene seguito l'andamento della reazione. La reazione è molto semplice da seguire tramite spettrofotometria UV-Vis, in quanto subito dopo l'aggiunta del NaBH_4 il 4-nitrofenolo diventa 4-nitrofenolato che ha un picco di assorbimento a 400 nm; l'assorbimento del 4-nitrofenolato a 400 nm cala nel tempo per effetto della reazione, potremo quindi correlare la variazione di assorbanza alla variazione di concentrazione e quindi all'andamento della reazione. I rapporti molari utilizzati per la miscela di reazione e per il quantitativo di catalizzatore derivano da un lavoro precedente⁴⁶.

I rapporti utilizzati sono: 4-nitrofenolato: $Au_6Pd_1=4,09:1$ e 4-nitrofenolato: $NaBH_4=6.25 \cdot 10^{-4}:1^{46}$. L'eccesso di riducente è importante, in quanto si può considerare la reazione di ordine 1, cioè dipendente unicamente dal quantitativo di 4-nitrofenolo, e quindi si può assumere che l'equazione cinetica sia: $v=K \cdot [4-NP]$.

Le prove sono state eseguite in TD (time drive), ovvero è stata fissata la lunghezza d'onda di lettura dello spettrofotometro a 400 nm ed è stato osservato il calo di assorbanza a quella lunghezza d'onda nel tempo.

3.8.3 Riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo in flusso

La stessa reazione è stata provata simulando un sistema in flusso, cioè utilizzando una siringa da 20 mL e una pompa per siringhe in modo che la soluzione dei reagenti fosse forzata a passare attraverso un portafiltri contenente la membrana catalitica, la messa a punto di questo sistema è stata presa da un lavoro di letteratura⁴⁷. La soluzione di reazione è stata preparata in modo analogo a quanto detto nel capitolo 3.8.2, quindi ne è stata prelevata un'aliquota tramite la siringa che simula sostanzialmente il reattore. Il portafiltri è stato riempito con lana di vetro e quarzo granulare nella parte cava in modo da omogeneizzare il flusso e così da esercitare una pressione costante sulla membrana catalitica che invece è poggiata sul portafiltri. Date le dimensioni del portafiltri e per ovvi motivi di perdite di carico non è possibile porre lo stesso quantitativo di catalizzatore del caso statico, il sistema è stato provato in modo sperimentale ponendo 4 porzioni di membrana (corrispondenti a circa 4 mg) opportunamente ritagliate in modo da assumere la forma del portafiltri così da non creare canali preferenziali. Nel caso delle prove eseguite con il catalizzatore in polvere il quantitativo di catalizzatore è stato pari a 0,010 g. Il flusso è stato settato a 0,5 mL e la soluzione di reazione è stata raccolta entro una cuvetta, la reazione è stata condotta per il tempo sufficiente a riempire la cuvetta cioè circa 7' 45" quindi è stata svolta la rilevazione tramite lo spettrofotometro UV. La differenza tra l'assorbanza della soluzione di reazione prima del passaggio attraverso la membrana e l'assorbanza della soluzione di reazione dopo il passaggio attraverso la membrana costituisce la conversione della reazione.

CAPITOLO 4

Risultati e discussione

4.1 Introduzione

In questo capitolo viene descritto lo studio della preparazione di membrane polimeriche composite utilizzate per scopi catalitici, le membrane sono state interamente prodotte mediante elettrofilatura.

Lo svolgimento di questo lavoro sperimentale è partito da uno studio precedente svolto sulla produzione e lo studio dell'attività di membrane in PAN (poliacrilonitrile) contenenti Au_6Pd_1 come fase attiva. La matrice in PAN della membrana ha un problema di tipo diffusivo probabilmente legato alla natura del polimero che è scarsamente idrofilo. In questo lavoro sperimentale ci si è concentrati su due fattori per ridurre questo problema e rendere la fase attiva più disponibile. Il primo è la natura del polimero, sono stati provati due polimeri Nylon 6,6 e PEO per valutare se una maggiore idrofilicità incidesse sull'attività. Il secondo fattore è il metodo di inserimento della fase attiva nella miscela; nei lavori sperimentali precedenti questa veniva previamente supportata su TiO_2 e quindi miscelata, in questo caso sono stati eseguiti dei test catalitici, in cui la fase attiva è stata inserita direttamente senza supportarla su di un substrato inorganico. Questo test è stato eseguito unicamente sulla membrana in Nylon.

In un primo momento sono stati studiati sistemi a base di Nylon 6,6 e TiO_2 con una fase attiva costituita da NPs di Au_6Pd_1 (scelta da lavori precedenti⁹) questi sistemi catalitici sono stati testati nella reazione di ossidazione dell'HMF. Le membrane in Nylon sono state prodotte in due modi: addizionando al polimero la fase attiva precedentemente supportata su TiO_2 e addizionando al polimero la sospensione nanoparticellare tal quale, tramite un processo di sostituzione del solvente della sospensione

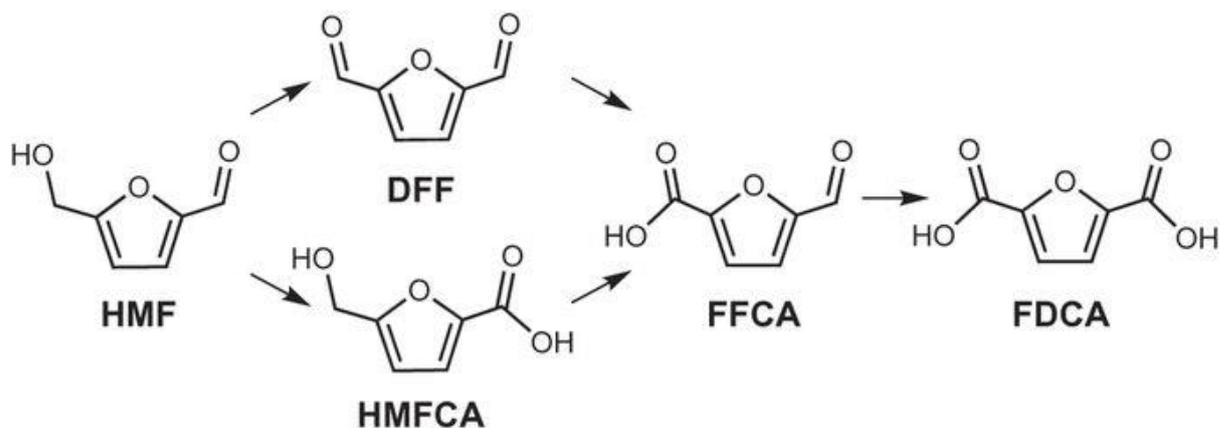


Figura 4.1: Reazione di ossidazione selettiva dell'HMF

Successivamente è stata studiata la messa a punto di un sistema basato sul polietilenossido (PEO) reticolato, il PEO è un polimero ancora più idrofilo del Nylon. La reticolazione è necessaria data la sua solubilità in acqua. L'utilizzo del PEO ha lo scopo di aumentare l'affinità all'acqua del sistema, in modo da diminuire i problemi diffusivi e aumentare l'attività catalitica. Il sistema a base PEO è stato successivamente provato nella reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo, reazione molto utilizzata come test per la verifica dell'attività catalitica di catalizzatori metallici¹⁰.

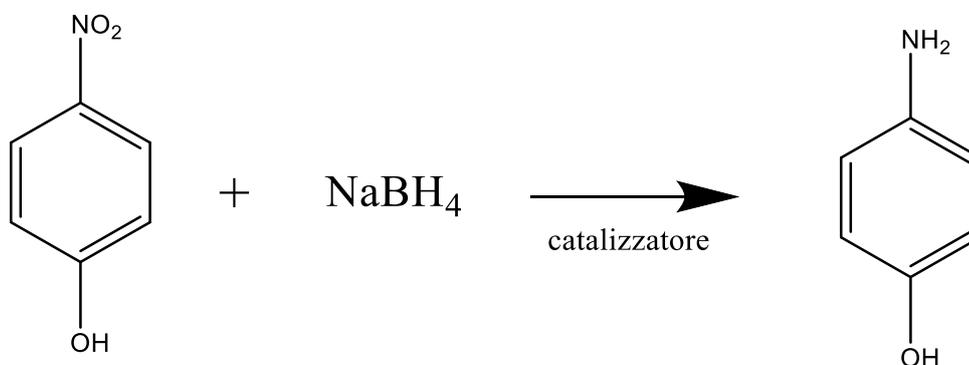


Figura 4.2: Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo

4.2 Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle metalliche

Come già scritto, la fase attiva del catalizzatore è costituita da Au_6Pd_1 in forma nanoparticellare, la sintesi delle NPs è stata descritta nel capitolo precedente. Le sospensioni nanoparticellari sono state caratterizzate principalmente con due tecniche: il DLS per misurare il diametro idrodinamico e qualificare l'efficienza della sintesi, mentre per ottenere il diametro reale è stata eseguita un'analisi XRD.

Il processo di ottimizzazione nella sintesi delle NPs è stato incentrato sulla messa a punto dei rapporti glucosio/metallo e base/metallo, infatti nella sintesi delle NPs è molto importante la velocità di riduzione che aumenta con l'incremento del quantitativo di riducente (glucosio) e di base (NaOH). Bisogna però prestare attenzione a non aumentare troppo il quantitativo di questi agenti poiché un loro eccesso può favorire la ridissoluzione dei granuli formati e un conseguente accrescimento delle NPs.

In tabella 4.1 sono riportati i test eseguiti con i differenti rapporti molari utilizzati tra i reagenti.

<i>Sospensioni</i>	% mol $[Au^{3+}]$	% $[Pd^{2+}]$	mol $[PVP]/$ $[Au^{3+}]+[Pd^{2+}]$	$[NaOH]/$ $[Au^{3+}]+[Pd^{2+}]$	$[Glucosio]/$ $[Au^{3+}]+[Pd^{2+}]$
$Au_6Pd_1^a$	86	14	3,14	8,00	2,00
$Au_6Pd_1^b$	86	14	3,14	8,00	2,85
$Au_6Pd_1^c$	86	14	3,14	8,00	3,28
$Au_6Pd_1^d$	86	14	3,14	8,00	3,71
$Au_6Pd_1^e$	86	14	3,14	11,43	3,71

Tabella 4.1: Composizione delle soluzioni di reazione per la produzione di sospensioni nanoparticellari di Au_6Pd_1

La verifica preliminare del diametro è stata eseguita mediante test DLS, eseguita su tutte queste sintesi.

La figura 4.3 rappresenta le analisi DLS di tutti i campioni, si può notare come la preparazione migliore sia la c, infatti il picco è molto stretto e non si ha polidispersità, a diametri maggiori si possono invece notare i picchi probabilmente dovuti allo stabilizzante (PVP).

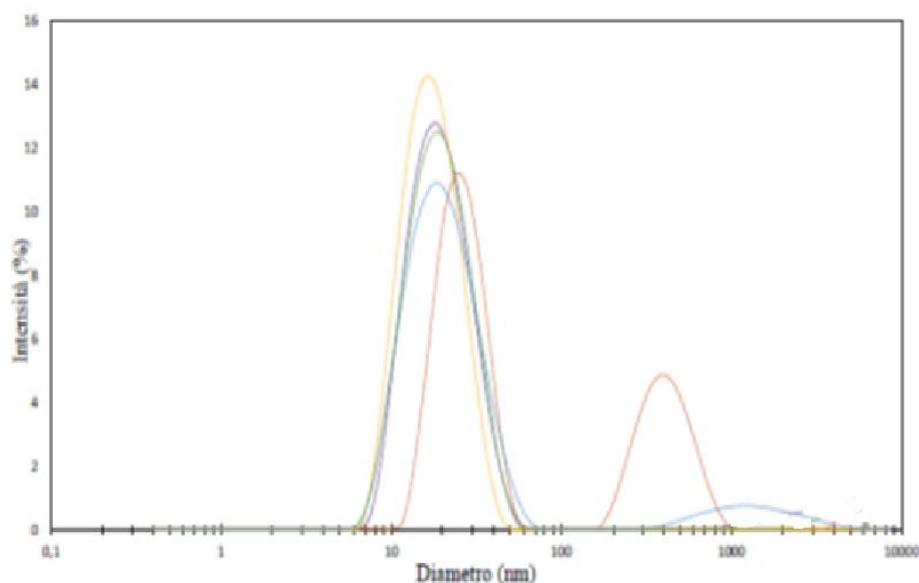


Figura 4.3: Distribuzione dimensionale delle sospensioni nanoparticellari: $Au_6Pd_1^a$; $Au_6Pd_1^b$; $Au_6Pd_1^c$; $Au_6Pd_1^d$; $Au_6Pd_1^e$.

La tabella 4.2 riporta i risultati delle analisi rappresentate in figura 4.1.

<i>Sospensioni</i>	<i>Diametro medio</i> <i>(nm)</i>	<i>PDI</i>	<i>NOTE</i>
$Au_6Pd_1^a$	27 (655)	0,384	Bidisperso
$Au_6Pd_1^b$	21	0,221	Monodisperso Aumento glucosio
$Au_6Pd_1^c$	18	0,146	Monodisperso Aumento glucosio
$Au_6Pd_1^d$	20 (421)	0,296	Monodisperso Aumento glucosio
$Au_6Pd_1^e$	19	0,235	Monodisperso Aumento glucosio e base

Tabella 4.2: Risultati analisi DLS

Come ci si poteva aspettare aumentando il quantitativo di glucosio diminuisce il diametro delle NPs. Questo effetto si nota soprattutto nel primo passaggio da $Au_6Pd_1^a$ ad $Au_6Pd_1^b$, mentre dalle preparazioni b ad e non si ha una variazione significativa. I risultati migliori vengono ottenuti con le preparazioni c e d, infatti in questi due casi le dimensioni sono dell'ordine dei 20 nm e si ha monodispersità, questi due fattori sono molto importanti per

le proprietà catalitiche, per cui è stata scelta la preparazione di Au_6Pd_1 ^c che sembra la più valida dato che vengono ottenute le dimensioni minori e nanoparticelle monodisperse.

Il diametro effettivo delle NPs preparate con il metodo ottimizzato Au_6Pd_1 ^c è stato calcolato tramite analisi XRD, applicando l'equazione di Debye-Scherrer, che permette di ottenere il diametro medio delle particelle misurando la larghezza a metà altezza del riflesso principale dell'oro. Il picco corrispondente all'oro si trova a $38,2^\circ 2\theta$ ⁴².

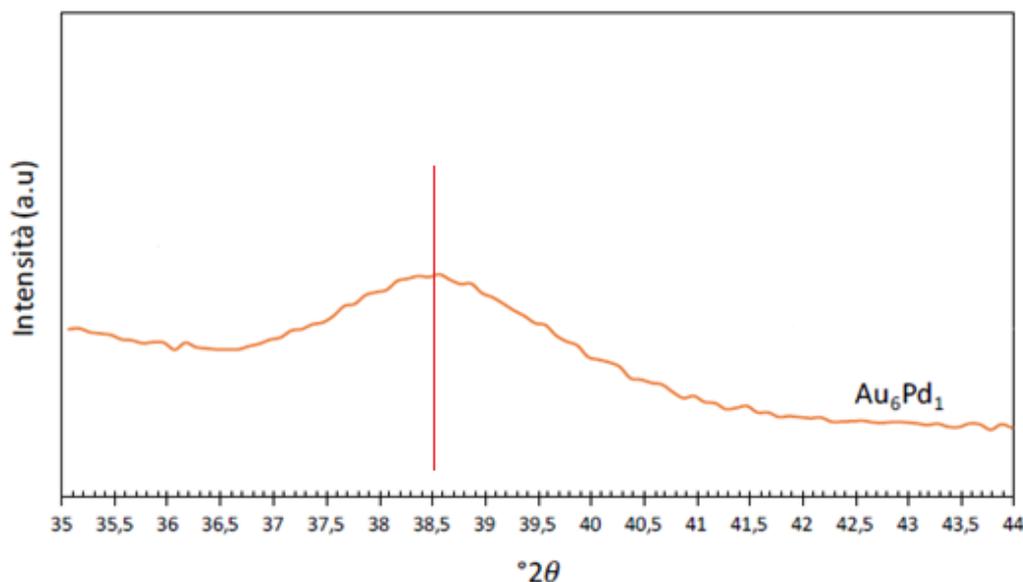


Figura 4.4: Difrattogramma XRD Au_6Pd_1 ^c

La dimensione ottenuta dal diffrattogramma XRD è di 4 nm, che conferma la possibilità di ottenere NPs di Au_6Pd_1 di piccole dimensioni con la metodologia ottimizzata.

4.3 Preparazione e caratterizzazione catalizzatori supportati su TiO_2 a base di Au_6Pd_1 .

La fase attiva prodotta e ottimizzata in precedenza viene quindi supportata su TiO_2 ; in questo modo il catalizzatore ottenuto è in forma polverulenta. Il metodo utilizzato è quello della Incipient Wetness Impregnation, metodo che permette di controllare la concentrazione di fase attiva sulla superficie del supporto. La percentuale in peso di fase attiva depositata sul supporto è pari all'1,5% wt, quantità che è stata mantenuta costante in tutte le procedure di wetness impregnation.

La caratterizzazione delle nanoparticelle supportate è stata svolta con analisi di area specifica (BET), analisi XRD per determinare il diametro effettivo e un'analisi TEM.

<i>Campione</i>	<i>Area superficiale specifica (m²/g)</i>	<i>Au loading (%wt)</i>	<i>Pd (loading) (% wt)</i>
<i>TiO₂</i>	80	0	0
<i>Au₆Pd₁-TiO₂</i>	69	1,37	0,13

Tabella 4.3: Risultati relativi alla misura della superficie specifica tramite BET

Come si nota dall'analisi BET la presenza della fase bimetallica diminuisce l'area superficiale del supporto, questo può essere legato al fatto che durante la sintesi della sospensione vengono utilizzati quantitativi relativamente elevati di glucosio e PVP, e questi potrebbero inserirsi all'interno dei pori del supporto, causando una diminuzione dell'area superficiale.

L'analisi XRD è stata eseguita per valutare il diametro effettivo delle NPs depositate, il controllo dimensionale successivo è necessario perché durante il ciclo di impregnazione il supporto viene sottoposto a brevi trattamenti termici atti a far evaporare l'acqua, questi potrebbero alterare dimensionalmente le NPs.

Il problema del catalizzatore supportato è che diventa molto difficile individuare il picco relativo all'oro: questo è dovuto al riflesso della TiO₂ che si sovrappone a quello più intenso dell'oro a 38,2 °2θ, perciò è stato necessario individuare un altro segnale. Il riflesso preso in considerazione si trova a 44,3 °2θ, essendo meno intenso del precedente la diretta conseguenza è che la qualità dell'analisi peggiora⁴². La dimensione ottenuta dall'analisi XRD è di 7 nm, questo dimostra il verificarsi di un accrescimento durante il processo di impregnazione, in quanto le dimensioni iniziali si trovano a 4 nm. Probabilmente come già detto la crescita delle NPs è dovuta ai cicli di essiccazione, è perciò necessario minimizzare il numero di questi cicli.

È stata eseguita un'analisi TEM per verificare la distribuzione dimensionale delle NPs sul supporto. I risultati del TEM mostrano un massimo di frequenza intorno a 5 nm: questo conferma i risultati delle analisi XRD eseguiti unicamente sulle NPs di Au₆Pd₁. In figura 4.5 vengono riportati i risultati dell'analisi TEM.

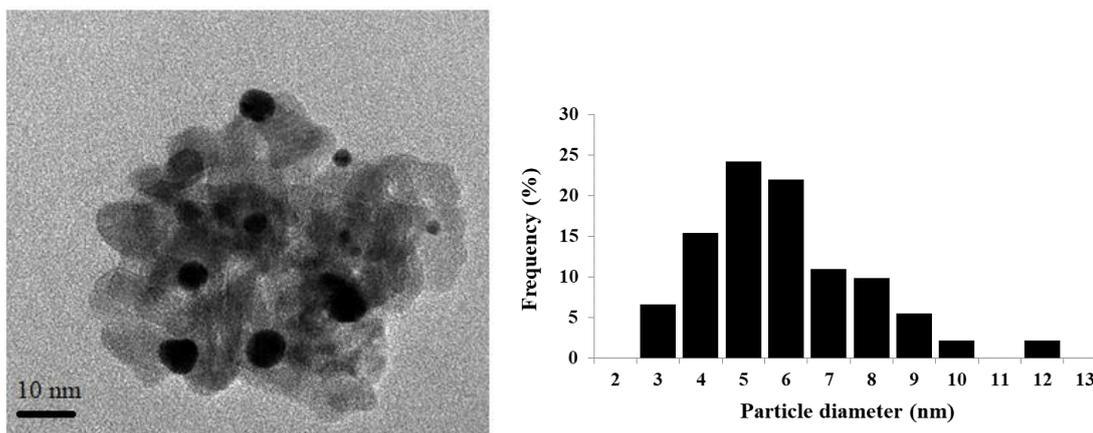


Figura 4.5: Immagine TEM del catalizzatore supportato $Au_6Pd_1@TiO_2$ (1,5% wt)

In figura 4.5 è riportata anche la tabella con la distribuzione dimensionale, la media dimensionale è di 6 nm con una deviazione standard di 2 nm.

4.4 Preparazione e caratterizzazione delle membrane polimeriche catalitiche a base di Nylon 6,6.

Tramite elettrofilatura sono state preparate delle membrane costituite da Nylon 6,6 al cui interno è stata introdotta la titania e la fase attiva costituita dalle NPs di Au_6Pd_1 .

Come spiegato in precedenza le membrane di Nylon sono state preparate con due tecniche, quella che prevede l'aggiunta diretta delle NPs alla blend da filare tramite un processo di sostituzione del solvente e quella che prevede l'aggiunta alla blend della titania già impregnata di fase attiva.

Le membrane sono state quindi caratterizzate tramite analisi BET, IR, TGA, OM (microscopia ottica) e SEM.

4.4.1 Membrane in Nylon 6,6 tal quali.

La prima membrana ad essere stata filata era costituita unicamente da Nylon per verificare l'effettiva filabilità del polimero. Il Nylon viene dissolto in una miscela di solventi costituiti da Acido Formico (FA) e cloroformio ($CHCl_3$).

La miscela da filare viene preparata dissolvendo il Nylon nei solventi in modo che questo costituisca il 13% in peso rispetto alla massa totale della soluzione, che inizialmente viene provato con la seguente proporzione: FA: $CHCl_3$ /70:30. In tabella 4.4 vengono riportati i parametri strumentali ed ambientali di elettrofilatura del Nylon.

Parametro

<i>Voltaggio (kV)</i>	19
<i>Portata (mL/h)</i>	0,25
<i>Distanza ago-collettore (cm)</i>	15
<i>Temperatura (°C)</i>	22
<i>Umidità relativa (%)</i>	45
<i>Campo elettrico (kV/cm)</i>	1,27

Tabella 4.4: Parametri elettrofilatura Nylon 6,6 13 % wt in FA/CHCl₃/70:30.

Dalla filatura viene ottenuta una membrana bianca poco resistente a lacerazione ma con una buona flessibilità. L'immagine 4.1 mostra l'esito della filatura, macroscopicamente si nota come non vi sia la formazione di disomogeneità sulla superficie della membrana.



Immagine 4.1: Nylon 6,6 13% wt in FA:CHCl₃/70:30

La valutazione della qualità delle fibre è stata inizialmente eseguita tramite microscopia ottica; l'immagine 4.2 mostra la stessa membrana dell'immagine 4.1 ma in scala micrometrica.

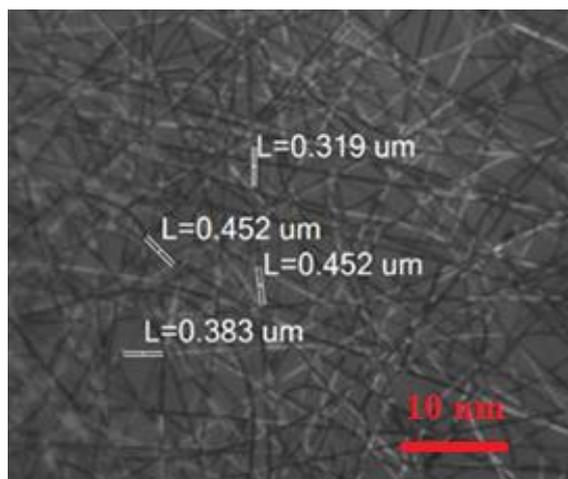


Immagine 4.2: Nylon 6,6 13% wt in FA:CHCl₃/70:30

L'immagine al microscopio ottico mostra nanofibre aventi diametri omogenei e l'assenza di beads nella membrana, indice di una buona filatura. Infine è stata eseguita un'immagine SEM sul campione per valutare in modo più accurato la qualità delle nanofibre. L'immagine 4.3 rappresenta lo stesso campione esaminato al SEM; si nota la struttura fibrosa omogenea, non vi è la presenza di beads e si ha una buona porosità della membrana, parametro molto importante in quanto favorisce i processi diffusivi dei reagenti all'interno della membrana. È stata eseguita una misurazione del diametro delle fibre: il diametro medio è di 374 nm, con una deviazione standard di 93 nm.

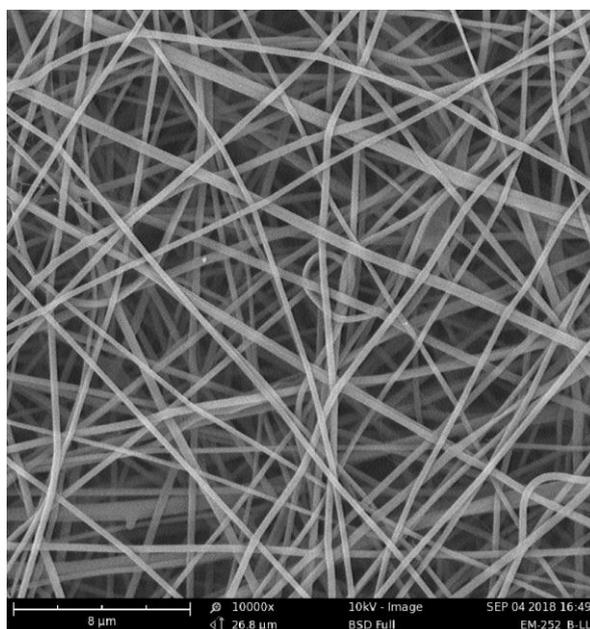


Immagine 4.3: Nylon 6,6 13% wt in FA:CHCl₃/70:30

È stata eseguita un'analisi termogravimetrica (TGA) per valutare la stabilità termo-ossidativa della membrana polimerica ad alte temperature e per valutare il suo processo degradativo.

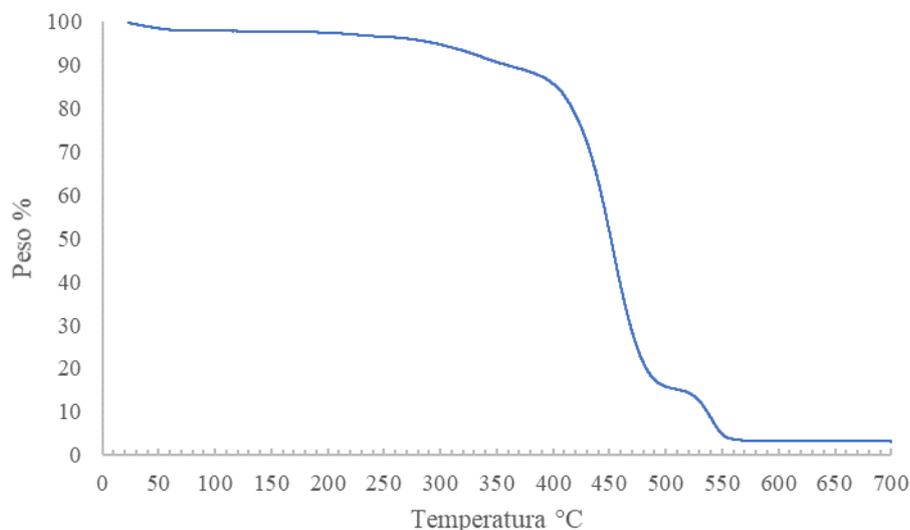


Figura 4.6: Termogramma Nylon 6,6 13% wt in FA:CHCl₃/70:30

I prodotti di degradazione del Nylon 6,6 si possono classificare in 3 categorie: le molecole volatili a basso peso molecolare, le molecole meno volatili ad alto peso molecolare e infine il residuo.

Le molecole più volatili, che danno luogo all'iniziale perdita di peso, sono generalmente acqua o residui di solvente. Il principale meccanismo di degradazione del Nylon 6,6 è il cracking termico seguito dalla disidratazione, questo processo porta alla formazione di ammidi che per successiva degradazione danno luogo alla formazione di nitrili, ammoniacca e anidride carbonica.

Dalla figura 4.6 si può notare come il processo di degradazione parta a 280 °C. La perdita di peso principale che si può imputare alla degradazione del polimero inizia a 410 °C e termina a 490 °C, quindi tra 490 °C e 560 °C si ha un secondo fenomeno degradativo, probabilmente imputabile alla decomposizione dei prodotti di degradazione del polimero⁴⁸.

Sulla membrana di solo Nylon è stata eseguita un'analisi ATR, lo spettro è rappresentato in figura 4.7.

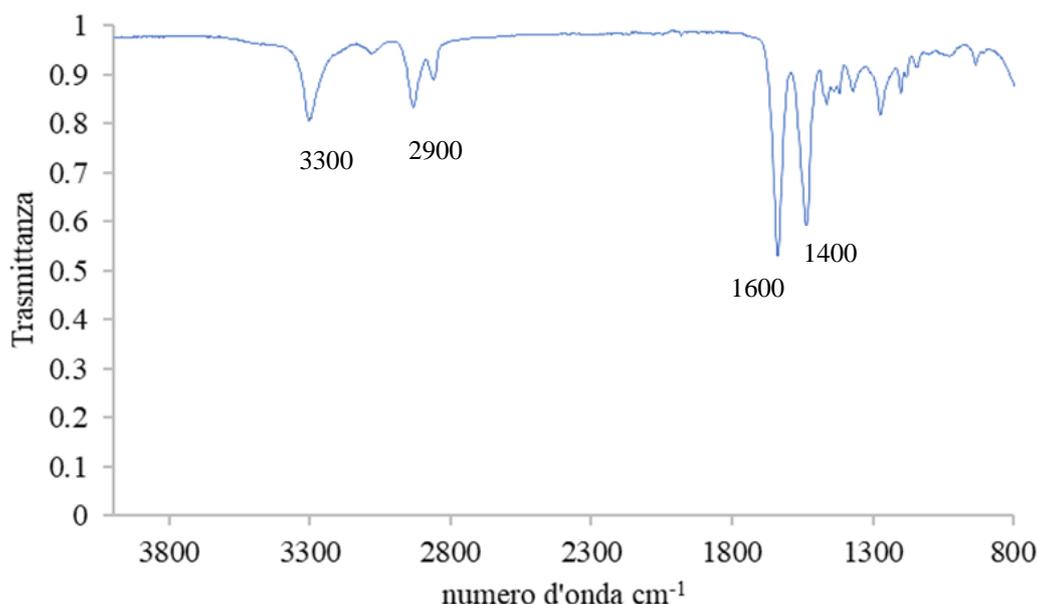


Figura 4.7: ATR Nylon 6,6

I picchi indicati in figura 4.7 rappresentano: lo stretching N-H (3300 cm^{-1}); lo stretching dei C-H (2900 cm^{-1}); lo stretching dei C=O (1600 cm^{-1}) e lo stretching dei C-N (1400 cm^{-1})⁴⁹.

4.4.2 Processo di sostituzione del solvente per ottenere membrane catalitiche in Nylon 6,6 con NPs di Au₆Pd₁ non supportate su TiO₂.

Come scritto nel paragrafo introduttivo le membrane catalitiche sono state ottenute con due tecniche, questa prima tecnica prevede che le NPs vengano addizionate al blend da filare mediante un processo di sostituzione del solvente, cioè da acqua ad acido formico in modo da consentire la filatura del Nylon.

Il motivo per cui la fase attiva viene aggiunta in questo modo è che si dovrebbe andare a diminuire quello che è l'effetto di "copertura" della fase attiva da parte del polimero, infatti nel caso delle NPs supportate su titania si ha un effetto di inattivazione dovuto all'inglobamento dei granuli di titania da parte delle fibre polimeriche.

La messa a punto della procedura operativa di sostituzione del solvente, ha preso spunto dalla concentrazione della sospensione nanoparticellare eseguita in lavori sperimentali precedenti⁹. Si è quindi proceduto centrifugando la sospensione (1500 rpm, 10 min) in modo da eliminare il più possibile l'acqua, quindi dopo la prima centrifugazione sono stati aggiunti 4g di acido formico alla sospensione concentrata, è stata quindi eseguita una

seconda centrifugazione con gli stessi parametri della precedente. Al termine della seconda centrifugazione è stato aggiunto il quantitativo di acido formico tale da rispettare i rapporti in peso tra solvente e polimero

La procedura operativa di sostituzione del solvente è riportata nella parte sperimentale al paragrafo 3.5, in cui viene spiegata la metodologia ottimizzata per la sostituzione del solvente senza avere alterazioni della qualità delle NPs.

La verifica preliminare della procedura è stata svolta mediante analisi DLS, in modo da verificare l'assenza di fenomeni di coalescenza delle NPs.

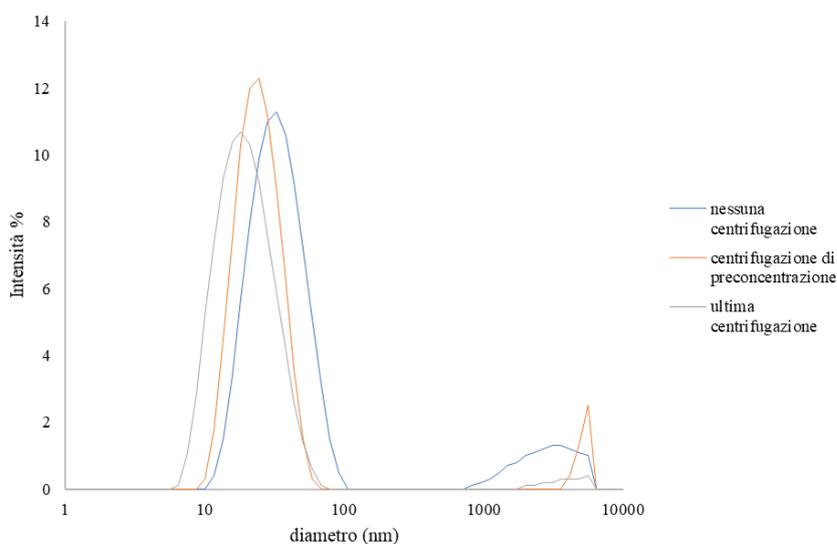


Figura 4.7: DLS del processo di sostituzione del solvente alla sospensione di Au_6Pd_1

Come si nota dalla figura 4.7 non si ha un aumento delle dimensioni delle NPs nel corso delle centrifugazioni, al contrario vi è una diminuzione, questo può essere dovuto all'allontanamento del PVP nel corso delle centrifugazioni, che causa una diminuzione del diametro idrodinamico.

Un'aliquota della sospensione concentrata in acido formico è stata raccolta per eseguire un'analisi XRD, in modo da verificare le reali dimensioni delle NPs dopo il processo. In figura 4.8 viene mostrato l'esito dell'analisi.

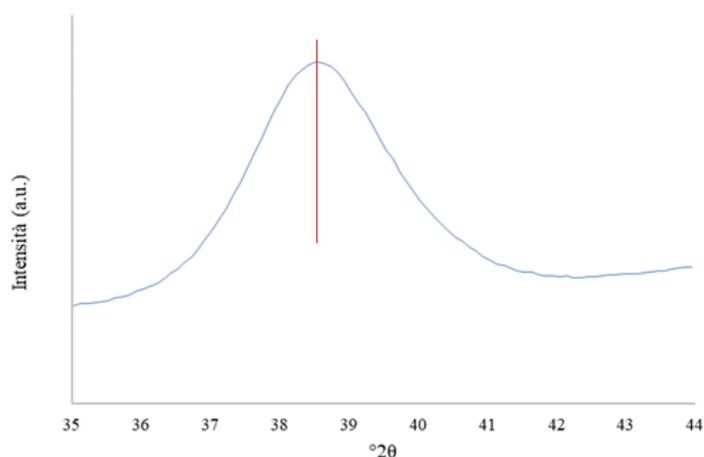


Figura 4.8 Diffrattogramma della sospensione di Au_6Pd_1 dopo il processo di sostituzione del solvente.

Il picco relativo all' Au si trova a $38,2^\circ 2\theta$, la dimensione risultante è di 5 nm, confrontando questo dato con gli XRD delle NPs mantenute in sospensione acquosa, si conclude l'assenza di un processo di coalescenza dovuto all'aggiunta di acido formico e alla successiva centrifugazione. Per cui il metodo di sostituzione del solvente viene considerato valido.

4.4.3 Formulazione della miscela per ottenere membrane catalitiche in Nylon 6,6 con NPs di Au_6Pd_1 non supportate su TiO_2 .

La formulazione della blend prevede l'aggiunta di titanio, questa viene aggiunta per aumentare l'area superficiale del catalizzatore, infatti la titanio ha l'effetto di incrementare la porosità della membrana facilitando il contatto tra i reagenti e i siti attivi.

La blend da filare viene ottenuta aggiungendo alla sospensione nanoparticellare di Au_6Pd_1 in acido formico, la TiO_2 precedentemente essiccata in forno in modo da renderla anidra. Successivamente viene aggiunto il Nylon e il $CHCl_3$. La titanio potrebbe essere aggiunta anche dopo il Nylon, però dato che il Nylon modifica la viscosità della miscela rendendo più difficile la sospensione della titanio è preferibile aggiungere prima la titanio e quindi il Nylon. Durante il processo di aggiunta la blend deve essere mantenuta sotto agitazione, infatti prima della filatura è necessario che la titanio sia in sospensione e che il Nylon 6,6 sia solubilizzato.

Il processo di filatura delle blend ottenute è partito utilizzando i parametri di tabella 4.4, cioè per la filatura del solo Nylon; inizialmente sono stati fatti dei test per verificare

l'effetto della titania sulla filatura. Sono state formulate due miscele composte da: Nylon (13% wt), FA/CHCl₃ 70:30 e TiO₂ al 13,3% wt e al 31,5 % wt sul solido totale.

Questa prova non ha dato risultati soddisfacenti, infatti pur avendo la formazione della membrana, durante il processo si sviluppano gocce sull'ago che danno problemi di disomogeneità, questo problema può essere dovuto al cambio di viscosità indotto dalla titania, per questo è stato deciso di variare il rapporto dei solventi (FA/CHCl₃) a 60:40, infatti l'aumento di cloroformio induce una più facile evaporazione, per cui evita l'eccessiva formazione di gocce. Nella figura 4.4 è mostrata la membrana con Nylon 6,6; TiO₂ al 31,5 % wt; Au₆Pd₁ al 2% con FA/CHCl₃ in rapporto 70:30. Viene riportata la membrana contenente le NPs per evidenziare le gocce che danno disomogeneità.



Immagine 4.4: Membrana di Nylon 6,6 13% wt in FA/CHCl₃ 70:30; TiO₂ 31,5 % wt; Au₆Pd₁ 2% wt

L'immagine SEM 4.5 mostra la membrana dell'immagine 4.4; malgrado la formazione di gocce, apparentemente non sembra che ci siano disomogeneità morfologiche a livello microscopico.

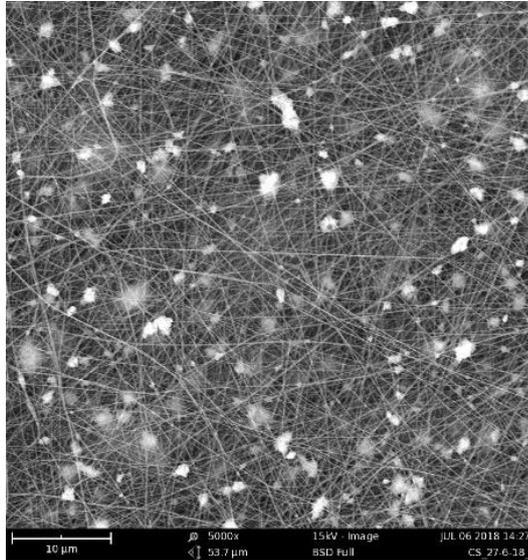


Immagine 4.5: SEM Nylon 6,6 13% wt in FA/CHCl₃ 70:30; TiO₂ 31,5 % wt; Au₆Pd₁ 2% wt

Nell'immagine SEM 4.6 viene invece mostrata la membrana con Nylon 6,6; TiO₂ al 31,5 % wt; Au₆Pd₁ al 2% con FA/CHCl₃ in rapporto 60:40.

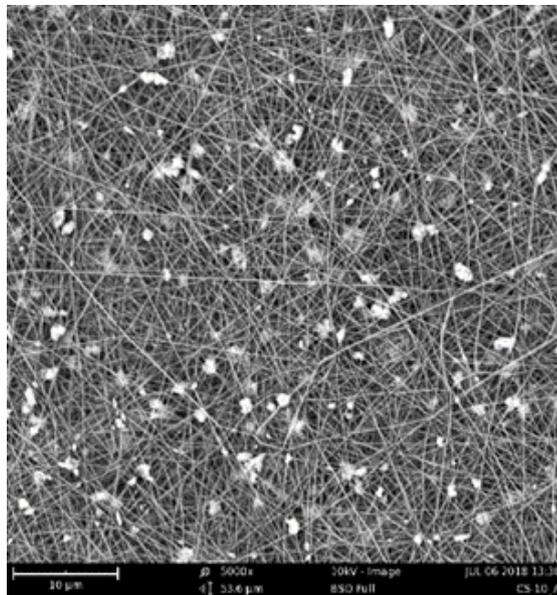


Immagine 4.6: SEM Nylon 6,6 13% wt in FA/CHCl₃ 60:40; TiO₂ 31,5 % wt; Au₆Pd₁ 2% wt

Dalle immagini 4.5 e 4.6 non si notano particolari differenze indotte dal cambiamento del rapporto tra i solventi, per questo sono state provate cataliticamente anche alcune

membrane con rapporto 70:30, resta comunque assodato che la membrana avente rapporto 60:40 è più funzionale dal punto di vista della filatura.

La tabella 4.5 rappresenta le blend formulate su cui sono state eseguite alcune delle caratterizzazioni.

<i>Blend</i>	<i>Rapporto solventi in peso (FA:CHCl₃)</i>	<i>TiO₂ %wt rispetto al solido totale</i>	<i>Nylon 6,6 %wt rispetto al solvente</i>	<i>Au₆Pd₁ %wt Rispetto al Nylon 6,6</i>
<i>Nylon-Au₆Pd₁</i>	70:30	0	13	2
<i>Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-13,3</i>	60:40	13,3	13	2
<i>Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-31,5</i>	70:30	31,5	13	2
<i>Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-31,5</i>	60:40	31,5	13	2
<i>Nylon-TiO₂-31,5</i>	60:40	31,5	13	0

Tabella 4.5: Blend preparate

In tabella 4.6 vengono riportati i parametri di elettrofilatura delle blend di tabella 4.5; questi parametri dipendono anche dalle condizioni ambientali quali temperatura e umidità, per cui possono essere modificati in funzione delle condizioni in cui ci si trova.

<i>Blend</i>	<i>Voltaggio</i> (kV)	<i>Portata</i> (mL/h)	<i>Distanza</i> <i>ago-collettore</i> (cm)	<i>Campo elettrico</i> (kV/cm)
<i>Nylon-Au₆Pd₁</i>	19	0,25	15	1,27
<i>Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-13,3</i>	20	0,20	15	1,33
<i>Nylon-Au₆Pd₁- TiO₂-31,5</i>	19	0,25	15	1,27
<i>Nylon-Au₆Pd₁- TiO₂-31,5</i>	19	0,25	15	1,27
<i>Nylon-TiO₂-31,5</i>	18	0,20	15	1,20

Tabella 4.6: Parametri strumentali e ambientali di elettrofilatura.

Una prima caratterizzazione qualitativa è stata eseguita mediante microscopia a scansione elettronica come precedentemente mostrato in figura 4.5 e 4.6. Le immagini riportate mostrano una buona qualità delle membrane, infatti si evidenzia l'assenza di difetti come beads e discontinuità e una buona porosità che può facilitare i processi diffusivi. Nell'immagine 4.7 a) e b) si notano gli agglomerati di titania presenti sulle fibre di Nylon; ovviamente l'ideale sarebbe minimizzarne la formazione, in quanto questi inibiscono l'effetto di aumento della porosità dato dalle particelle di titania. La formazione degli agglomerati sembra essere indipendente dal quantitativo di titania, infatti si verifica anche nelle membrane caricate con il 13,3 % wt di TiO₂ come mostrato nell'immagine 4.7 a e 4.7 b, dove vi è un confronto tra *Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-13,3 (a)* e *Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-31,5 (b)*. Una soluzione a questo problema potrebbe essere la messa a punto di un processo di sonicazione in modo da eliminare gli agglomerati di titania prima della filatura.

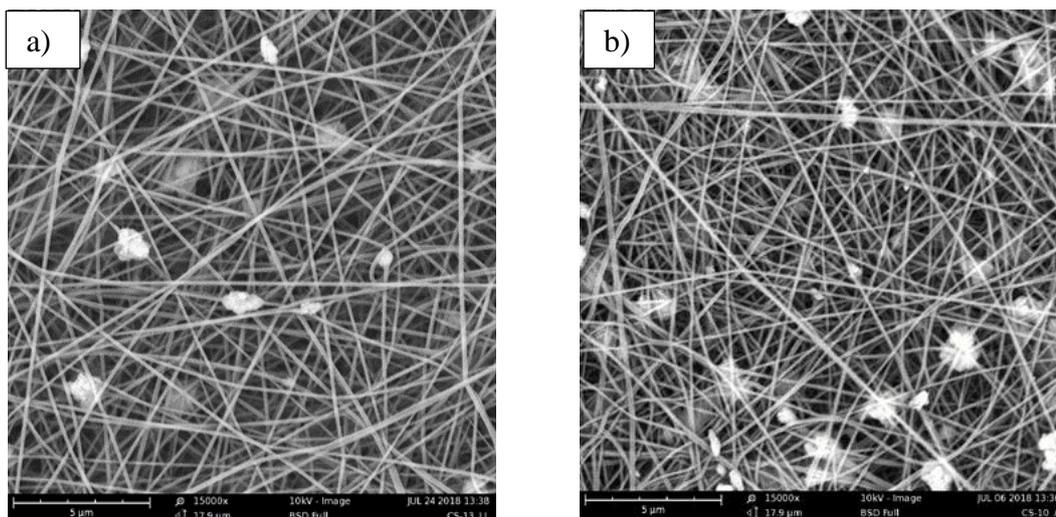


Immagine 4.7 a e b: SEM Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-13,3 (a) e Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-31,5 (b)

Come per il Nylon tal quale è stata eseguita un'analisi termogravimetrica, in particolare su di un campione di Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-31,5 (l'analisi è stata eseguita su questo campione perché come verrà spiegato nel capitolo successivo è quello utilizzato per i test catalitici). L'analisi è stata svolta nelle stesse condizioni della precedente, in modo da poterle confrontare.

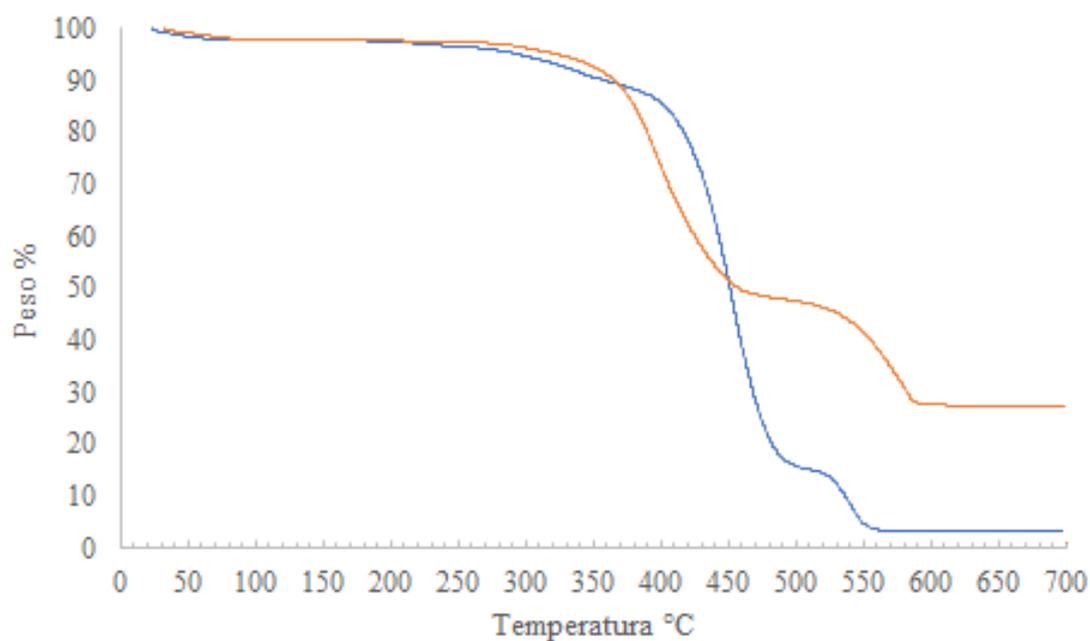


Figura 4.9: TGA Nylon-70:30; Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-31,5.

Nel caso della membrana con le NPs il processo di degradazione parte praticamente alla stessa temperatura. Nel caso del Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-31,5 il flessò principale si ha ad una temperatura inferiore rispetto al Nylon tal quale; si può quindi ipotizzare che le NPs accelerino la degradazione ossidativa del polimero. Ovviamente nel caso della TGA del Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-31,5 al termine dell'analisi rimane la fase inorganica costituita dalla titania e dalle NPs, per cui il residuo di fine analisi sarà maggiore rispetto alla membrana tal quale.

È stata svolta anche un'analisi ATR del Nylon a cui è stata aggiunta la fase attiva e la titania, l'analisi è rappresentata in figura 4.10.

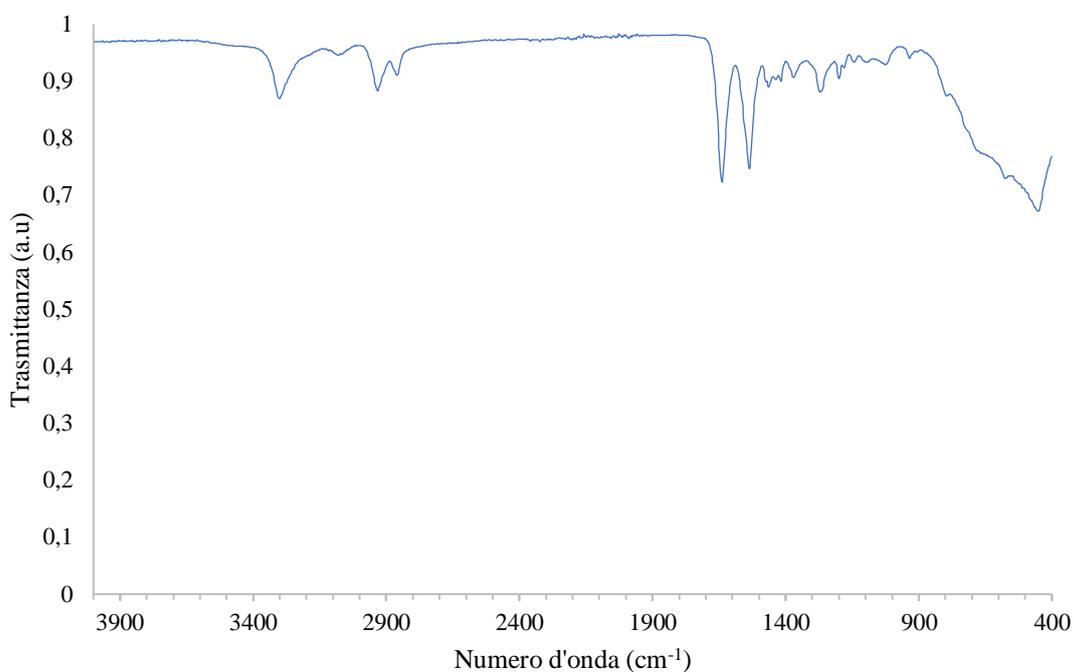


Figura 4.10: ATR Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-31,5

Lo spettro in figura 4.10 è sostanzialmente uguale a quello del Nylon tal quale di figura 4.7; se non per la banda della titania visibile tra 400 e 500 cm⁻¹, la fase attiva non sembra rilevabile all'ATR.

Sulle membrane sono state eseguite delle analisi BET per valutare la superficie specifica questa è principalmente influenzata dalla presenza della TiO_2 , la quale come dimostrato dall'esito delle analisi fa aumentare la superficie specifica e quindi teoricamente anche l'attività del catalizzatore. In tabella 4.7 vengono riportati i valori di superficie ricavati.

<i>Blend</i>	<i>Superficie specifica (m^2/g)</i>
<i>Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂</i>	<10
<i>Nylon-Au₆Pd₁- TiO₂-13,3</i>	10
<i>Nylon-Au₆Pd₁- TiO₂-31,5</i>	36

Tabella 4.7: Risultati analisi BET

L'esito delle analisi mostra come l'aumento di superficie specifica sia notevole, soprattutto tra la membrana caricata al 13,3% in peso e quella al 31,5 %; un ulteriore aumento di superficie specifica potrebbe essere dato dall'assenza degli agglomerati di titania mostrati nell'immagine SEM 4.7 a e b. Data la maggiore area superficiale delle membrane caricate al 31,5 % wt, si è deciso di utilizzare solo quest'ultime per le prove catalitiche.

4.4.4 Formulazione della miscela per ottenere membrane catalitiche in Nylon 6,6 con NPs di Au₆Pd₁ supportate su TiO₂.

Il processo di ottenimento della membrana riproduce quello di precedenti lavori sperimentali con altri polimeri. Come indicato nella parte sperimentale la blend da elettrofilare viene ottenuta semplicemente miscelando sotto agitazione le NPs di Au₆Pd₁@TiO₂ (ricordando che il quantitativo di fase attiva supportato è pari all'1,5% wt) con i solventi e con il Nylon. Le % wt di TiO₂ e di solventi sono le medesime del Nylon con le NPs non supportate, ovviamente in questo caso la titania funge da supporto della fase attiva, quindi una volta aggiunta la titania nella blend sarà presente anche la fase attiva. I parametri utilizzati per la formulazione e per il processo di filatura sono gli stessi del paragrafo precedente. La blend viene prodotta sciogliendo il Nylon inizialmente in acido formico, quindi vengono aggiunte le NPs supportate e, raggiunto un buon grado di omogeneità, viene addizionato il CHCl₃. Risulta molto importante il processo di omogeneizzazione al fine della filatura, perché granuli di fase solida potrebbero creare delle disomogeneità della membrana rendendola meno valida dal punto di vista catalitico.

In immagine 4.8 viene riportata la filatura di questa membrana, come si nota dall'immagine non vi sono sostanziali differenze rispetto alle membrane con le NPs non supportate.

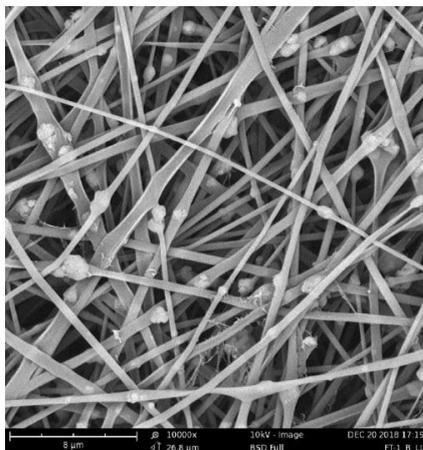


Immagine 4.8: SEM Nylon-Au₆Pd₁@TiO₂-31,5

4.5 Test catalitici di ossidazione dell'HMF eseguiti con le membrane in Nylon con NPs non supportate.

La reazione di ossidazione dell'HMF viene svolta all'interno di un'autoclave, cioè un reattore batch in cui è possibile fissare le condizioni di reazione. Le condizioni di reazione sono state prese da lavori sperimentali precedenti che utilizzavano membrane con una diversa matrice polimerica ma con la stessa fase attiva. Partendo dai parametri di reazione fissati (70 °C, 4 h, 10 bar di ossigeno e 600 rpm per l'agitazione), sono state svolte delle prove costruendo dei trend di tempo e temperatura, in modo da verificarne l'influenza sull'attività catalitica delle membrane. Il catalizzatore utilizzato per i test di variazione delle condizioni e per le prove di riuso è sempre stato Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂-31,5 come scritto in precedenza, sono state anche eseguite delle prove con le membrane prive di fase attiva e una prova di confronto tra la membrana e il catalizzatore in forma di polvere Au₆Pd₁@TiO₂.

4.5.1 Prove di bianco Nylon 6,6+TiO₂.

La prima prova eseguita è la verifica che la matrice priva di fase attiva non abbia attività catalitica, data l'inerzia chimica del Nylon 6,6 la prova con il solo supporto non è stata eseguita, mentre il test del bianco è stato eseguito sulla membrana contenente la TiO₂. In figura 4.11 viene mostrato l'esito dell'analisi.

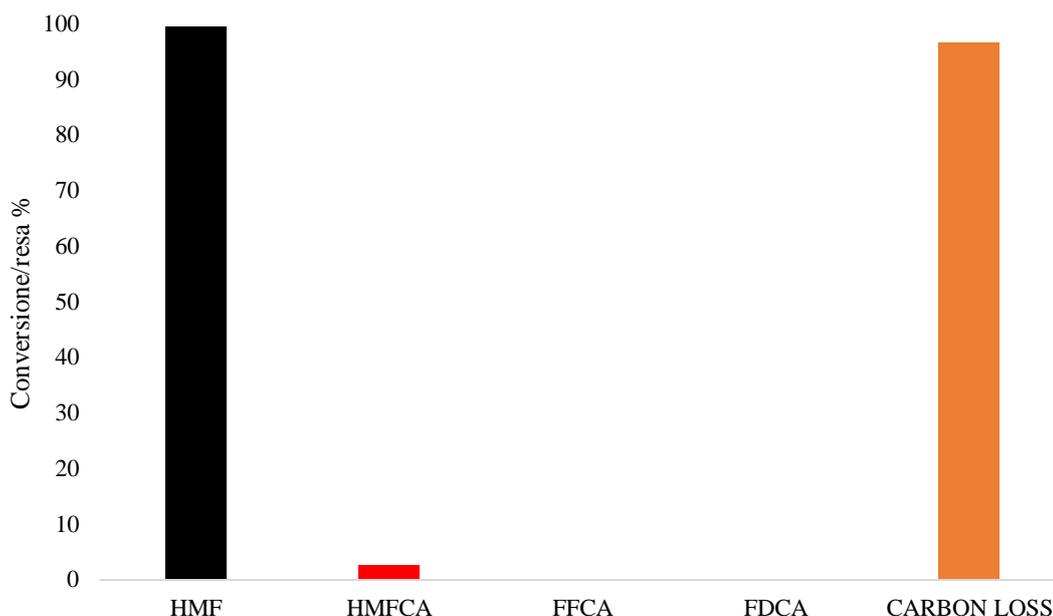


Figura 4.11: Risultati prova di bianco ossidazione HMF con la membrana Nylon-TiO₂. 70 °C, 10 bar di O₂, 4 ore e agitazione a 600 rpm.

Come mostrato in figura 4.11 la reazione di ossidazione selettiva non ha avuto corso, quindi il supporto non ha attività catalitica, infatti pur avendo un'elevata conversione di HMF, questo viene praticamente degradato completamente come dimostra il dato del carbon loss.

4.5.2 Influenza della temperatura.

Il test è stato condotto con la membrana Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂; la prova è stata condotta per un tempo di quattro ore, con 10 bar di pressione di O₂ e agitazione di 600 rpm. Il range di temperatura all'interno del quale si è lavorato va da 70 °C a 110 °C. Il limite inferiore di temperatura è 70 °C perché al di sotto di questa temperatura in ambiente basico la decomposizione dell'HMF è preponderante, per questo non risulta interessante eseguire test a temperature inferiori. L'esito dei test è riportato in figura 4.12.

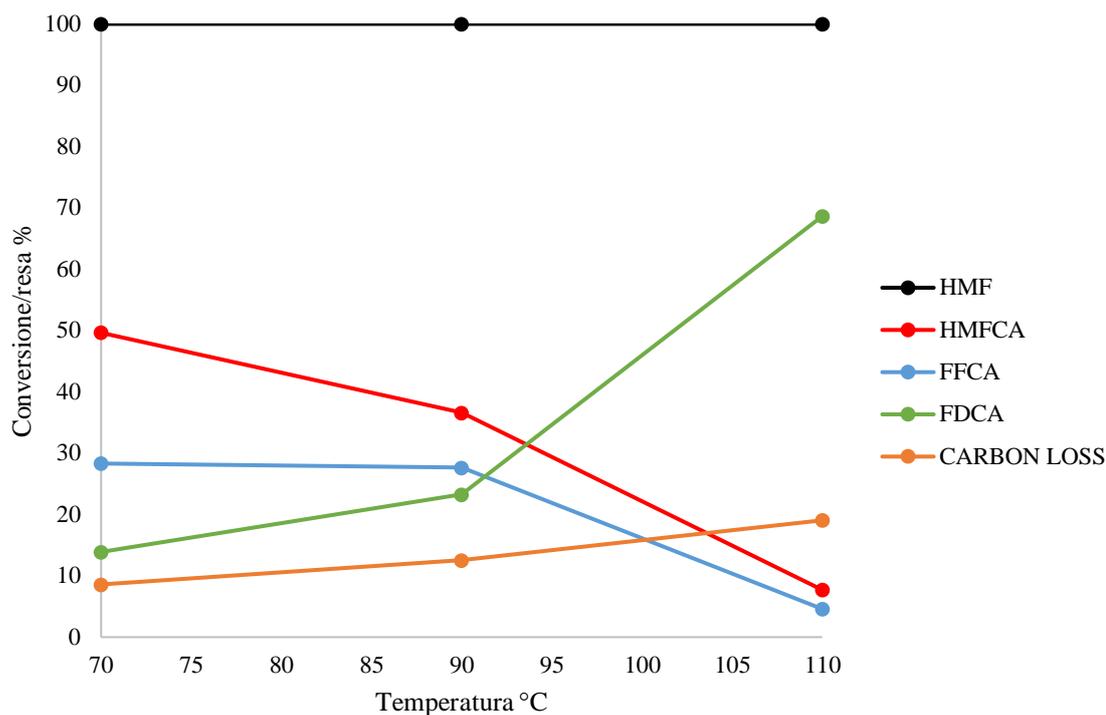


Figura 4.12: Effetto della temperatura sull'ossidazione dell'HMF con membrana Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂. 70-110 °C, 10 bar di O₂, 4 ore e agitazione a 600 rpm

All'aumentare della temperatura aumenta la resa in FDCA, infatti il valore più alto si ha a 110 °C. Il secondo dato da notare è quello del carbon loss, infatti oltre all'FDCA con l'aumentare della temperatura si ha anche un incremento del carbon loss, cioè delle reazioni di degradazione, ovviamente indesiderate e da evitare. La temperatura di reazione scelta è di 90 °C, oltre si rischierebbe di avere la prevalenza di fenomeni degradativi, che porterebbero alla formazione di prodotti indesiderati.

4.5.3 Influenza del tempo.

Come indicato nello schema di reazione riportato in figura 4.1 sono possibili due schemi di reazione; lo studio dell'andamento della reazione nel tempo consente di capire quali siano i prodotti intermedi e quindi anche l'effettivo percorso di reazione.

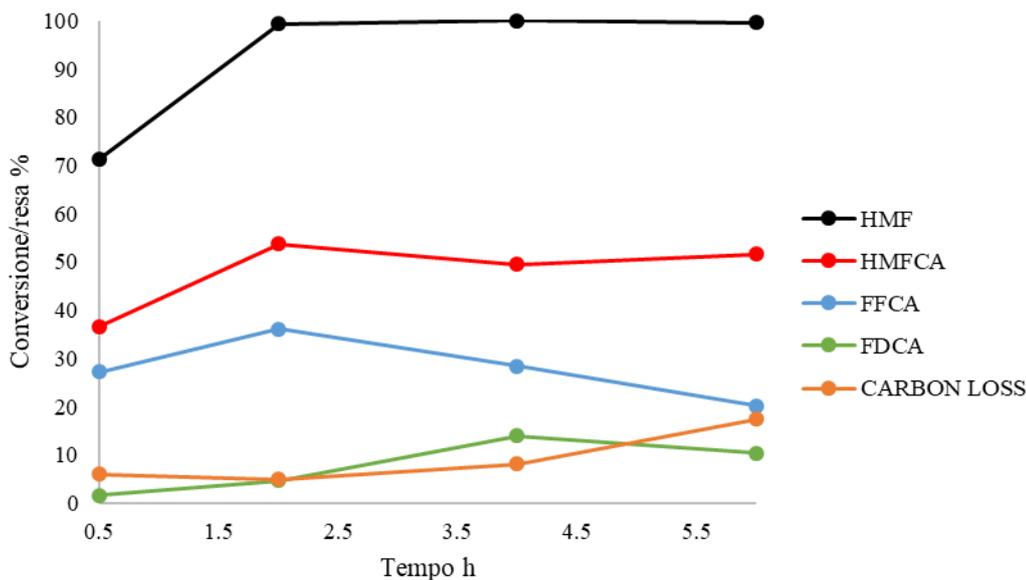


Figura 4.13: Effetto del tempo sull'ossidazione dell'HMF con membrana Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂. 70 °C, 10 bar di O₂, 0,5-6 ore e agitazione a 600 rpm

In figura 4.13 vengono rappresentati i risultati delle prove eseguite per verificare l'effetto del tempo, le condizioni di reazione adottate sono: 70 °C, agitazione a 600 rpm e pressione di 10 bar di O₂.

Da figura 4.13 si nota come la conversione sia già completa dopo due ore, per cui in queste condizioni l'HMF è stato completamente ossidato. Analizzando l'andamento della resa in FDCA possiamo notare che non si ha un forte incremento nel tempo, il picco di resa si ha per 4 ore di reazione come nei casi precedenti, mentre dopo questo tempo la resa in FDCA inizia a calare. Dopo le 4 ore di reazione si ha anche un incremento più spiccato del carbon loss, ciò significa che per tempi lunghi sono favorite le reazioni di degradazione dei prodotti. L'andamento del carbon loss si può correlare a quello dell'FDCA anche per il fenomeno di degradazione, infatti l'aumento di carbon loss è correlato alla diminuzione di FDCA, questo potrebbe essere dovuto ad un possibile assorbimento di FDCA sulla membrana che ne faciliterebbe la sua degradazione.

Un'ulteriore verifica dell'andamento della reazione in funzione del tempo è stata svolta anche a 90 °C; in questo caso le prove sono state svolte nel range temporale che va da 4 a 6 ore dove il fenomeno degradativo ha un impatto maggiore, così da valutare la riproducibilità del trend descritto in figura 4.13, l'esito della prova è riportato in figura 4.14.

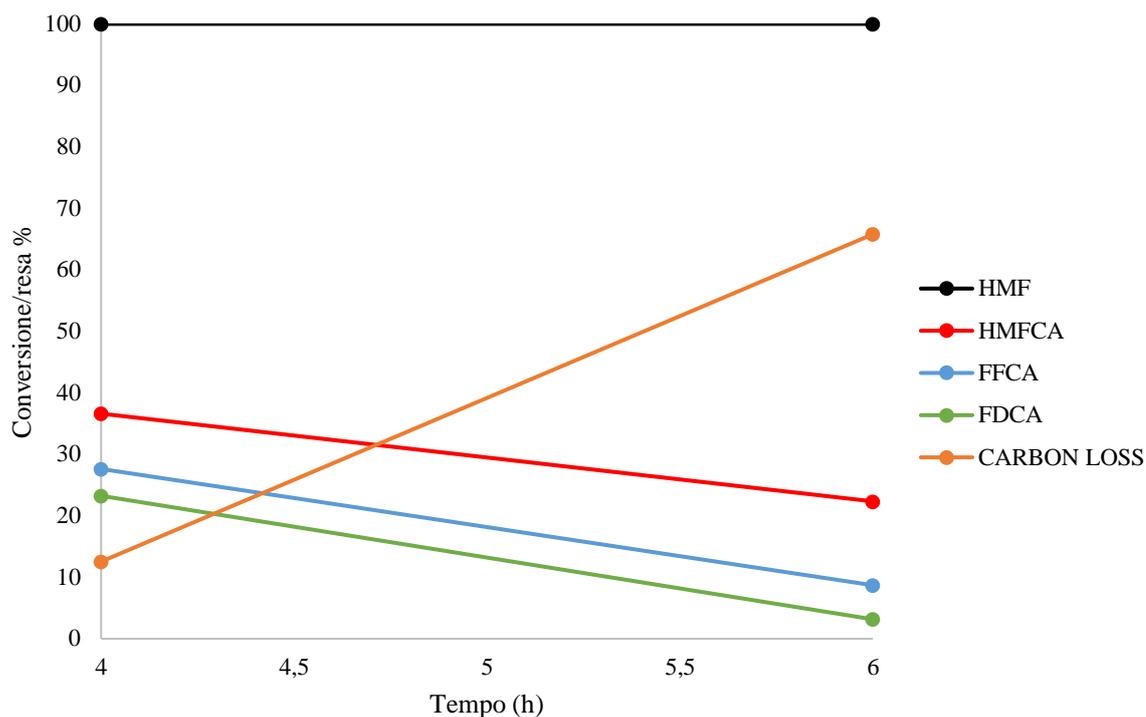


Figura 4.14: Effetto del tempo sull'ossidazione dell'HMF con membrana Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂ a 90 °C.

Come mostrano i risultati l'andamento è confermato, infatti come prevedibile si ha un forte aumento del carbon loss anche a 90°C. Viene quindi confermato che il tempo di reazione per cui si ha il migliore rapporto FDCA/CARBON LOSS è di 4 ore.

4.5.4 Prove di riutilizzo del catalizzatore.

Stabilite le migliori condizioni operative di reazione per cui il catalizzatore risulta maggiormente efficace sono state eseguite delle prove di riutilizzo, estremamente utili in quanto una delle proprietà fondamentali di un catalizzatore è la sua riutilizzabilità. Le membrane di Nylon presentano buone proprietà di resistenza, infatti a livello macroscopico la struttura del polimero non subisce cambiamenti dopo la reazione, anche per reazioni condotte per lunghi tempi e ad elevate temperature.

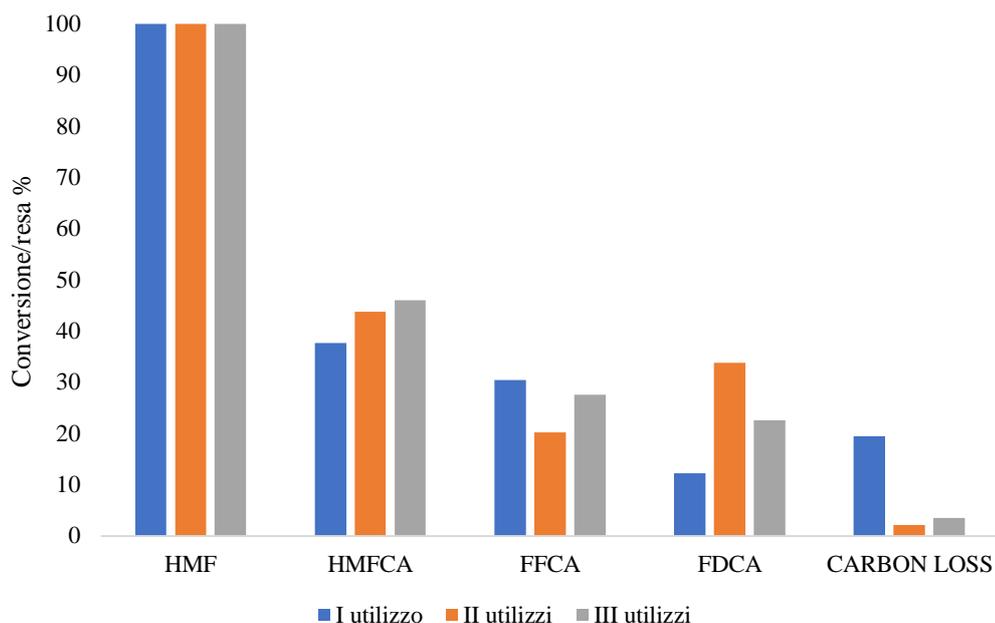


Figura 4.15: Prove di riutilizzo per la reazione di ossidazione dell'HMF con Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂ a 90 °C, 10 bar di O₂, 4 ore e agitazione a 600 rpm.

I risultati esposti in figura 4.15 mostrano come la conversione in HMF sia sempre pari al 100%; se ne deduce che l'attività del catalizzatore rimane elevata anche dopo più utilizzi, per cui pare non risentire di un macroscopico effetto di disattivazione. Ciò che bisogna notare della figura 4.15 è l'aumento di resa in FDCA e la diminuzione del CARBON LOSS dopo il primo utilizzo. Di seguito vengono proposte diverse ipotesi per spiegare questo comportamento:

1. Una prima ipotesi prevede che vi sia la dispersione della fase attiva all'interno dell'ambiente di reazione. Questo provocherebbe sicuramente un incremento di attività dato che la polvere può essere più attiva della membrana.
2. Una seconda ipotesi prevede che la membrana assorba un certo quantitativo di FDCA durante il primo utilizzo, questo falserebbe il risultato catalitico del primo utilizzo, perché parte dell'FDCA rimane trattenuto e quindi il valore di CARBON LOSS risulterebbe elevato. Mentre nel secondo e terzo utilizzo la membrana è satura e potrebbe desorbire l'FDCA assorbito, questo comporterebbe un aumento della resa e una diminuzione del valore di CARBON LOSS.
3. Un'ultima ipotesi prevede che lavorando sopra T_g si faciliti l'accesso della miscela dei reagenti attraverso la membrana, questo è dovuto alla maggiore mobilità delle catene polimeriche sopra T_g. Probabilmente questo effetto è poco significativo al

primo uso, mentre potrebbe essere più marcato negli utilizzi successivi a causa delle possibili modificazioni morfologiche che possono avvenire sopra T_g

Per valutare quale di queste ipotesi risulta più plausibile, è stata eseguita un'analisi MP-AES sui post reazione per rintracciare l'eventuale presenza di oro. Dalle analisi però non è emersa alcuna presenza di metalli, per cui la membrana sembra che non disperda fase attiva. Sulla membrana utilizzata dopo la reazione sono state anche eseguite delle analisi ATR per valutare eventuali mutazioni nella struttura del polimero. In figura 4.16 viene mostrato il confronto tra uno spettro ATR di una membrana *Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂* fresca e la stessa membrana usata dopo una reazione nelle condizioni di reazione descritte in precedenza.

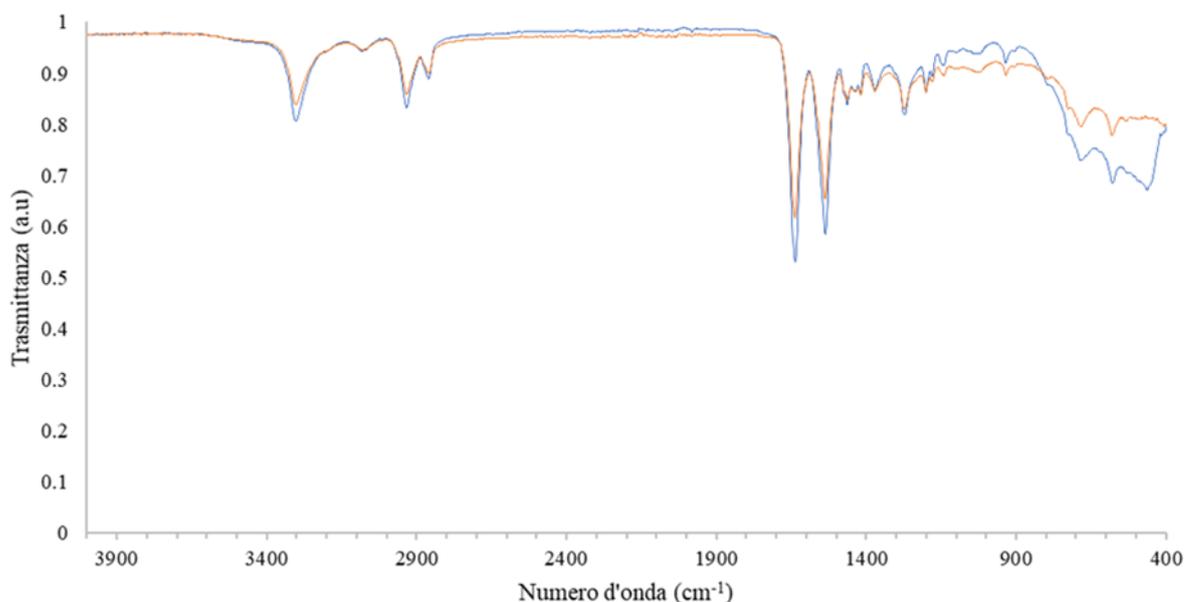


Figura 4.16: ATR *Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂* fresca; *Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂* dopo un utilizzo a 90 °C, 10 bar di O₂, 4 ore e agitazione a 600 rpm.

L'esito dell'analisi ATR non mostra differenze evidenti tra la membrana fresca e quella utilizzata una volta, si può supporre che non vi sia alcuna modificazione evidente di carattere chimico.

Il motivo di questo comportamento è ancora da appurare con certezza, per cui in futuro seguiranno ulteriori test per indagare il motivo di tale comportamento.

4.5.5 Confronto tra la membrana catalitica e il catalizzatore in polvere.

Al termine delle prove catalitiche a scopo di confronto è stata eseguita anche una prova catalitica con il catalizzatore in polvere, così da poter valutare la differente attività della

membrana Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂ e il catalizzatore in polvere Au₆Pd₁@TiO₂ 1,5% wt. L'esito della prova è che il catalizzatore in forma di polvere ha una maggiore attività. La maggiore attività potrebbe essere dovuta alla migliore accessibilità dei siti attivi del catalizzatore in forma di polvere rispetto alla membrana, dove il polimero dà un parziale effetto di copertura del sito attivo.

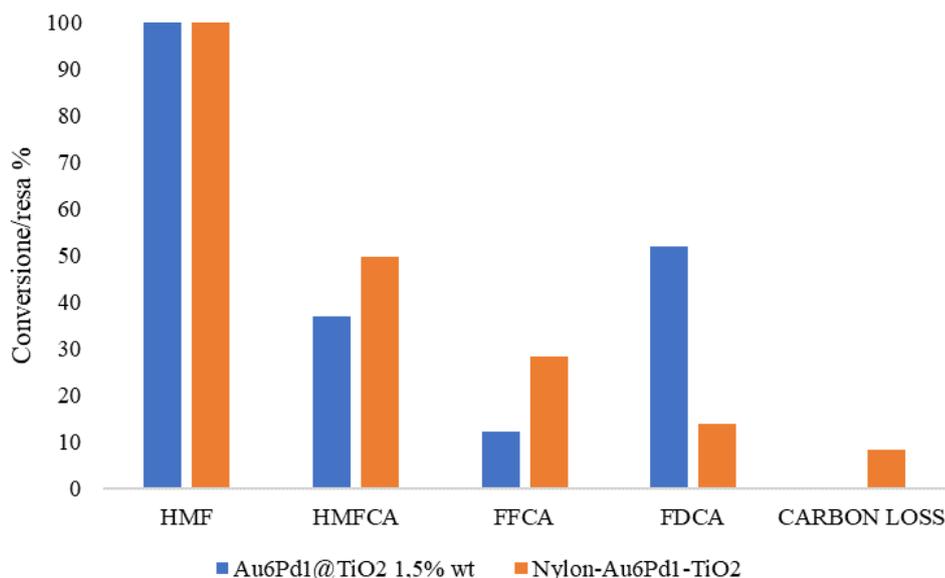


Figura 4.17: Risultati confronto reazione di ossidazione HMF Au₆Pd₁-TiO₂ 1,5% wt vs membrana Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂. 70 °C, 10 bar di O₂, 4 ore e agitazione a 600 rpm.

In figura 4.17 sono riportati i risultati della prova catalitica. Nella prova condotta con Au₆Pd₁@TiO₂ 1,5% wt si ha un carbon loss praticamente nullo, e una resa in FDCA molto più alta rispetto alla membrana. Il vantaggio della membrana rimane però la facilità di separazione dalla miscela dei prodotti e la possibilità di applicazione nei sistemi in continuo.

4.6 Test catalitici delle membrane polimeriche catalitiche a base di Nylon 6,6 con NPs supportate su TiO₂.

Ottimizzate le condizioni di reazione per la membrana formulata con le NPs non supportate sono state eseguite alcune prove catalitiche con le membrane di *Nylon-Au₆Pd₁@TiO₂* (la cui preparazione è stata riportata nel paragrafo 4.4.4), per verificare la differente attività delle stesse.

Le prove sono state eseguite nelle stesse condizioni sperimentali, ponendo lo stesso quantitativo di fase attiva e nelle stesse condizioni operative delle prove catalitiche del paragrafo 4.5. Sono stati eseguiti due test a temperature differenti (70 e 90 °C) e una prova di riutilizzo delle membrane.

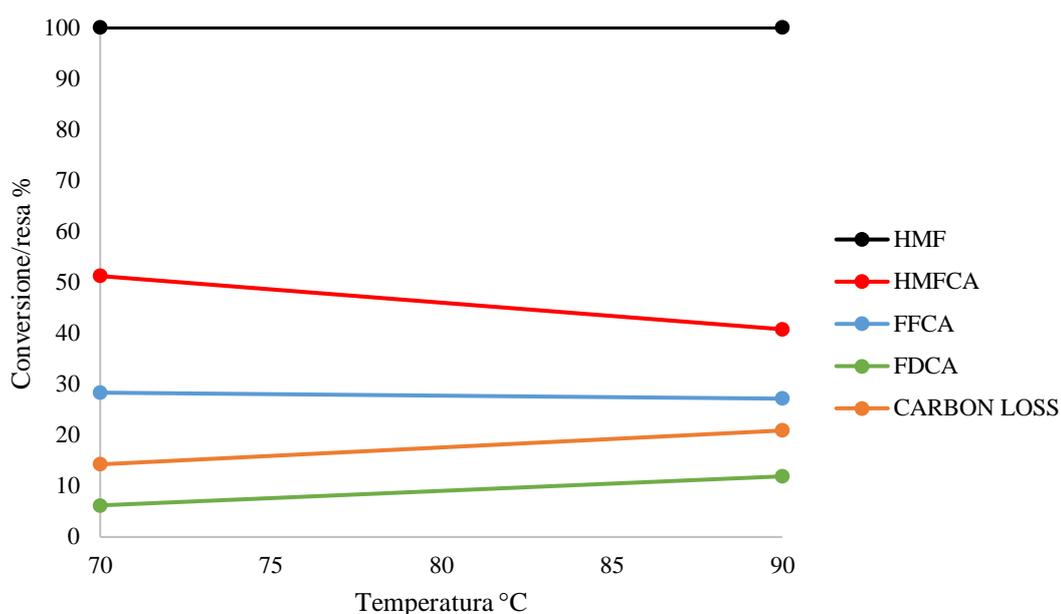


Figura 4.18: Test catalitici *Nylon-Au₆Pd₁@TiO₂* a 70 °C e 90 °C, 10 bar di O₂, 4 ore e agitazione a 600 rpm

Come mostrato in figura 4.18 si ha un incremento di conversione e resa in FDCA in modo analogo alle membrane con le NPs non supportate, quindi anche in questo caso la temperatura ottimale di lavoro è di 90 °C.

Sulla membrana utilizzata a 90 °C è stata eseguita anche una prova di riuso, per valutare se si conferma il trend esposto nel capitolo precedente.

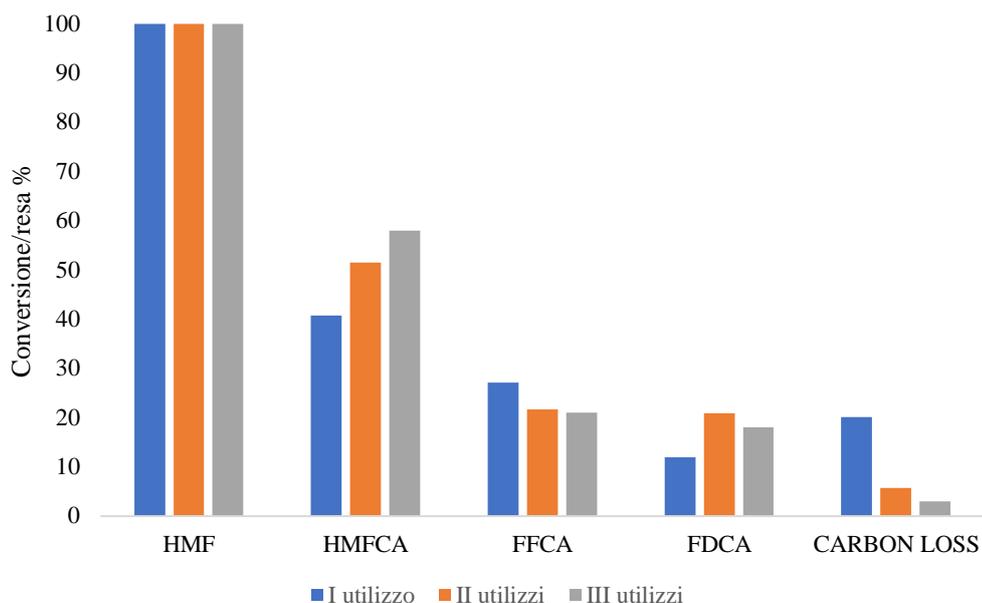


Figura 4.19: Test catalitici di riutilizzo Nylon-Au₆Pd₁@TiO₂ a 70 °C e 90 °C, 10 bar di O₂, 4 ore e agitazione a 600 rpm

Come è possibile valutare dalla figura 4.19 si conferma il trend esposto nel paragrafo 4.5.4, dove per gli utilizzi successivi si hanno rese in FDCA migliori e un minor valore di carbon loss.

CONCLUSIONI SULL'ATTIVITA' CATALITICA

A conclusione di questo parte è stato eseguito un confronto per quanto riguarda l'attività catalitica nell'ossidazione del 5-HMF tra: Nylon-Au₆Pd₁@TiO₂ vs Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂ vs PAN-Au₆Pd₁@TiO₂; questo confronto viene eseguito per valutare se il metodo di inserimento della fase attiva e se il cambiamento di polimero influiscono sull'attività catalitica, e se vi è un miglioramento rispetto al lavoro sperimentale precedente eseguito con il poliacrilonitrile (PAN)⁹. In figura 4.20 sono riportate le rese nei vari prodotti con i tre differenti sistemi catalitici.

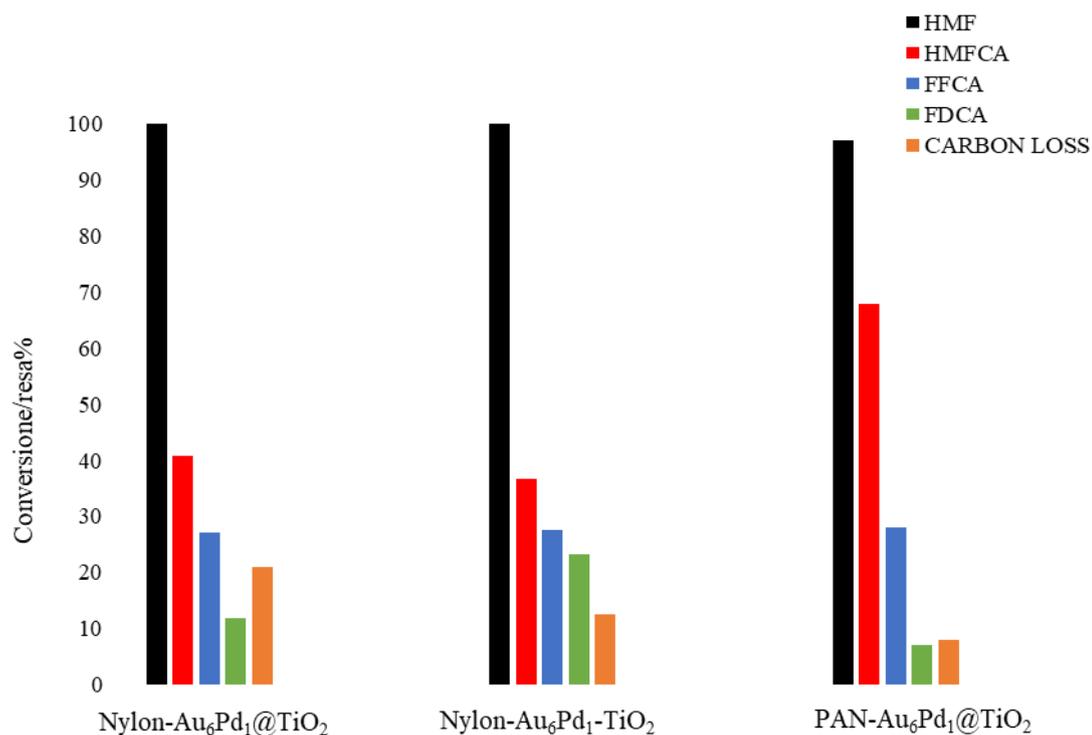


Figura 4.20: Confronto test catalitici Nylon-Au₆Pd₁@TiO₂ vs Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂ vs PAN-Au₆Pd₁@TiO₂: a 90 °C, 10 bar di O₂, 4 ore e agitazione a 600 rpm

In figura 4.20 si nota come il catalizzatore migliore sia Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂, cioè dove le NPs non sono supportate, inoltre si nota come Nylon-Au₆Pd₁@TiO₂ abbia un'attività catalitica migliore rispetto a PAN-Au₆Pd₁@TiO₂. Si può quindi concludere che sia la natura del polimero che il metodo di inserimento della fase attiva incidano sull'attività del catalizzatore e in particolare che i polimeri idrofili facilitano il processo diffusivo della miscela di reagenti.

4.7 Preparazione e caratterizzazione delle membrane polimeriche catalitiche a base di PEO (polietileneossido).

Come già spiegato, l'intento di produrre membrane in PEO è quello di avere un supporto più idrofilico in modo da facilitare la diffusione dei reagenti all'interno della membrana dando luogo ad una maggiore attività del catalizzatore.

Il PEO è un polimero idrosolubile, per cui per poter essere utilizzato in ambiente acquoso è necessario renderlo insolubile, pena la perdita completa della morfologia nanofibrosa prodotta mediante elettrofilatura. L'idea è quella di creare un reticolo che immobilizzi le catene polimeriche di PEO; per farlo è stato aggiunto il PEGDA (polietilenglicoldiacrilato) ovvero un PEO a basso peso molecolare funzionalizzato con due gruppi acrilici terminali. I gruppi acrilici possono dare luogo a reticolazione e quindi formare un network in grado di bloccare le catene polimeriche di PEO. Il terzo componente della miscela è l'iniziatore radicalico, in questo caso si tratta di un fotoiniziatore organico attivabile dalla radiazione UV, cioè l'IRGACURE (2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone).

4.7.1 Introduzione ai test preliminari di solubilizzazione del PEO.

Inizialmente sono stati svolti dei test preliminari per valutare eventuali criticità presenti nell'idea di base del processo. Questi test consistono in prove di solubilità del PEO (a diversi pesi molecolari) in acqua con differenti concentrazioni, prove di elettrofilatura delle soluzioni che hanno dato una buona solubilizzazione, prove di stabilità del fotoiniziatore in ambiente acquoso, di miscibilità di PEO e PEGDA, di elettrofilabilità di queste ultime soluzioni e infine di reattività del sistema una volta posto sotto una sorgente di luce ultravioletta.

4.7.2 Prove di solubilità e di elettrofilatura delle soluzioni di PEO in acqua.

Le soluzioni di PEO sono state preparate variando il peso molecolare e la concentrazione, valutando la completa solubilizzazione del polimero. Lo scopo è preparare soluzioni in modo da avere una viscosità opportuna per l'elettrofilatura, in particolare i PEO utilizzati hanno un peso molecolare compreso tra 100'000 e 1'000'000.

Dato il numero di soluzioni preparate è stato elaborato un codice di identificazione: la lettera P rappresenta il polimero (PEO l'unico utilizzato), il pedice fornisce l'informazione riguardante il peso molecolare del polimero, questo va moltiplicato per 10^5 ; mentre il

numero tra parentesi indica la % complessiva in peso del polimero in soluzione. In alcuni casi sono riportati più numeri al pedice, indicano miscele costituite da polimeri a diverso peso molecolare, un esempio può essere $P_{4,10(70/30)}(4)$, questa sigla indica una miscela di PEO 400'000 e 1'000'000 avente quantitativi in peso del 70 e 30 % wt nei due polimeri, per un totale del 4% wt rispetto all'acqua. In tabella 4.8 vengono riportate le miscele preparate.

<i>Soluzione</i>	<i>Polimero</i>	<i>% wt in acqua</i>
$P_1(8)$	PEO 100'000	8
$P_1(13)$	PEO 100'000	13
$P_4(8)$	PEO 400'000	8
$P_4(8)$	PEO 400'000	8
$P_{10}(4)$	PEO 1'000'000	4
$P_{10}(6)$	PEO 1'000'000	6

Tabella 4.8: Soluzioni di PEO preparate

La solubilizzazione del PEO in acqua è avvenuta per agitazione magnetica per un tempo di 24 ore, in tutte le soluzioni preparate il PEO si è completamente solubilizzato.

Si è proceduto eseguendo delle prove preliminari di elettrofilatura; le membrane filate sono state poi analizzate qualitativamente al SEM, per valutarne la morfologia. In tabella 4.9 vengono riportate le condizioni adottate per la filatura del polimero.

<i>Soluzione</i>	<i>Prova</i>	<i>Voltaggio</i> (kV)	<i>Portata</i> (mL/h)	<i>Distanza</i> <i>ago-collettore</i> (cm)	<i>Campo</i> <i>elettrico</i> (kV/cm)
<i>P₄(6)</i>	A	15	0,80	15	1
<i>P₄(6)</i>	B	15	1,00	15	1
<i>P₄(6)</i>	C	15	1,20	15	1
<i>P₁(8)</i>	A	18	1,00	15	1,20
<i>P₁(8)</i>	B	18	0,50	15	1,20
<i>P₁(8)</i>	C	18	0,80	15	1,20
<i>P₁(13)</i>	A	19	0,60	15	1,27
<i>P₁(13)</i>	B	21	0,50	15	1,40
<i>P₁(13)</i>	C	18	0,40	15	1,20
<i>P₁₀(4)</i>	A	11,5	0,40	15	0,77

Tabella 4.9: Condizioni di elettrofilatura delle soluzioni preparate

Le soluzioni P₄(8) e P₁₀(6) sono state escluse dalla filatura preliminare perché sono troppo viscosi, quindi non sarebbero state efficacemente filabili. L'analisi SEM ha consentito di selezionare le soluzioni migliori, ovvero quelle che davano una struttura fibrosa, in quanto come mostrato dalle immagini successive non tutte le combinazioni di concentrazione-peso molecolare danno luogo ad una buona struttura in termini di fibre e porosità. Il PEO che è stato completamente escluso è il PEO 100'000, P₁(8) e P₁(13) in quanto in nessuna

filatura ha prodotto nanofibre, probabilmente perché le catene del polimero non sono sufficientemente lunghe da formare i concatenamenti necessari per la costituzione di una struttura fibrosa. L'immagine 4.9 a e b mostra due immagini SEM rappresentanti la filatura di due soluzioni, come è possibile vedere i risultati sono qualitativamente opposti.

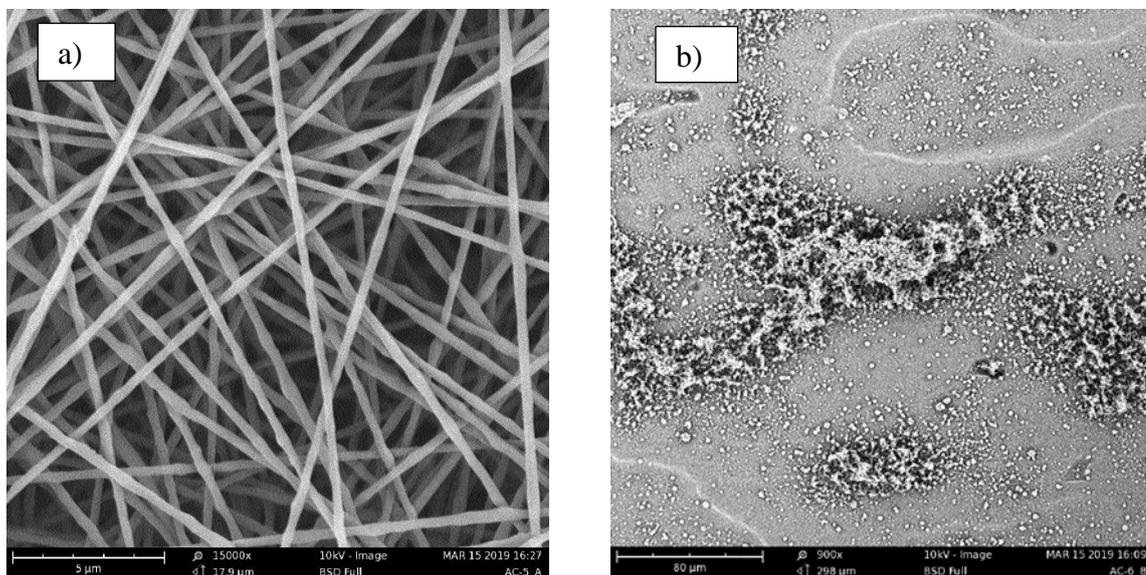


Immagine 4.9 a e b: SEM $P_4(6)$ A (a) e $P_1(8)$ A (b)

Buoni risultati sono stati ottenuti con la prova $P_4(6)$ (a) come mostrato dall'immagine 4.9 a mentre l'immagine 4.9 (b) mostra la prova con il PEO 100'000 $P_1(8)$ non si ha struttura fibrosa, bensì si ha un film di polimero, inutile ai fini catalitici in quanto l'assenza di porosità non consentirebbe ai reagenti di raggiungere la fase attiva.

4.7.3 Prove di miscibilità e di elettrofilatura delle miscele PEO/PEGDA in acqua.

Teoricamente PEO e PEGDA dovrebbero essere perfettamente miscelabili dato che sono lo stesso polimero, l'unica differenza è il peso molecolare e i gruppi funzionali del PEGDA; ad ogni modo sono state svolte delle prove preliminari di miscibilità ed elettrofilatura del sistema PEO/PEGDA, miscelati in due proporzioni in peso: 50:50 wt e 75:25 wt (PEO:PEGDA).

L'esito di queste prove rispetta i risultati attesi, infatti i due polimeri sono perfettamente miscelabili e danno luogo a miscele omogenee. Le blend sono state prodotte a partire da $P_4(6)$, e sono stati utilizzati entrambi i rapporti PEO/PEGDA. Le condizioni con cui è stata filata la blend sono identiche a quelle riportate in tabella 4.9. Come mostrato in immagine 4.10 a) la blend con il rapporto di 75:25 ha dato una filatura di qualità, con buona porosità e fibre prive di interruzioni, mentre nella filatura con rapporto di 50:50 (immagine 4.10 b)

si notano delle nanofibre (evidenziate in rosso) interrotte, il problema può essere legato ad un'insufficiente viscosità del sistema.

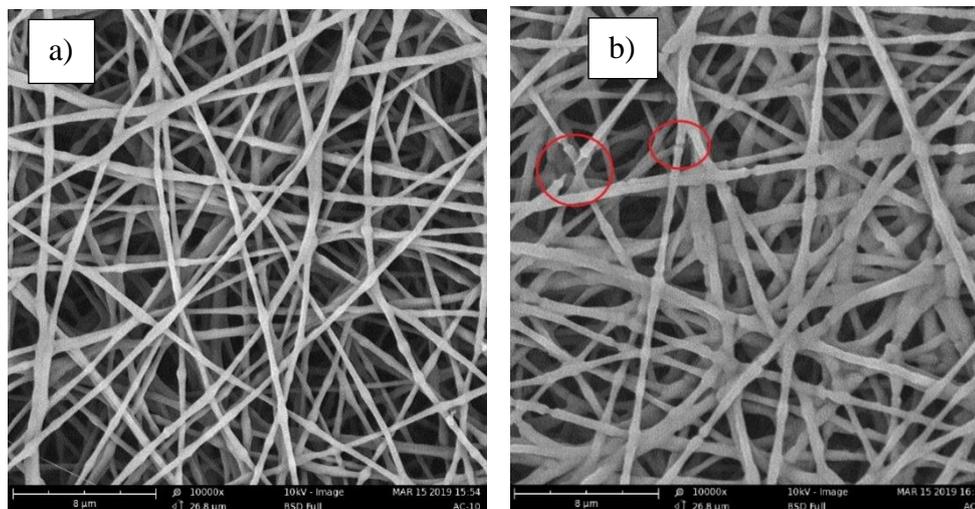


Immagine 4.10 a e b: SEM P₄(6):PEGDA 75:25 (a) e P₄(6):PEGDA 50:50 (b)

Viene quindi confermata la possibilità di preparare miscele di PEO e PEGDA filabili, rimane da valutare l'effetto del fotoiniziatore (IRGACURE) in acqua e in miscela.

4.7.4 Prove di stabilità del fotoiniziatore (IRGACURE) in acqua e alla luce visibile.

Queste prove sono state eseguite per valutare gli effetti dell'acqua e della luce visibile sul fotoiniziatore. La funzione dell'iniziatore come già scritto è quella di formare dei radicali dopo l'esposizione ad una sorgente UV: i radicali interagendo con i gruppi acrilici del PEGDA danno luogo alla sua reticolazione. È di fondamentale importanza che l'IRGACURE non dia reticolazione prima della filatura della miscela, si avrebbe altrimenti un forte aumento di viscosità che renderebbe inutilizzabile la miscela. Deve quindi possedere una certa inerzia all'interazione con la luce e una buona resistenza all'ambiente acquoso, infatti se si degradasse in acqua limiterebbe il suo effetto in quanto si avrebbe meno iniziatore nel blend. Per questi due motivi sono state svolte due prove: una in cui l'IRGACURE viene sottoposto ad una sorgente luminosa per 24 ore e un'altra in cui l'IRGACURE permane in ambiente acquoso per 24 ore. Sono state quindi eseguite delle analisi ATR per valutare eventuali variazioni dell'iniziatore confrontando i due campioni con l'IRGACURE tal quale.

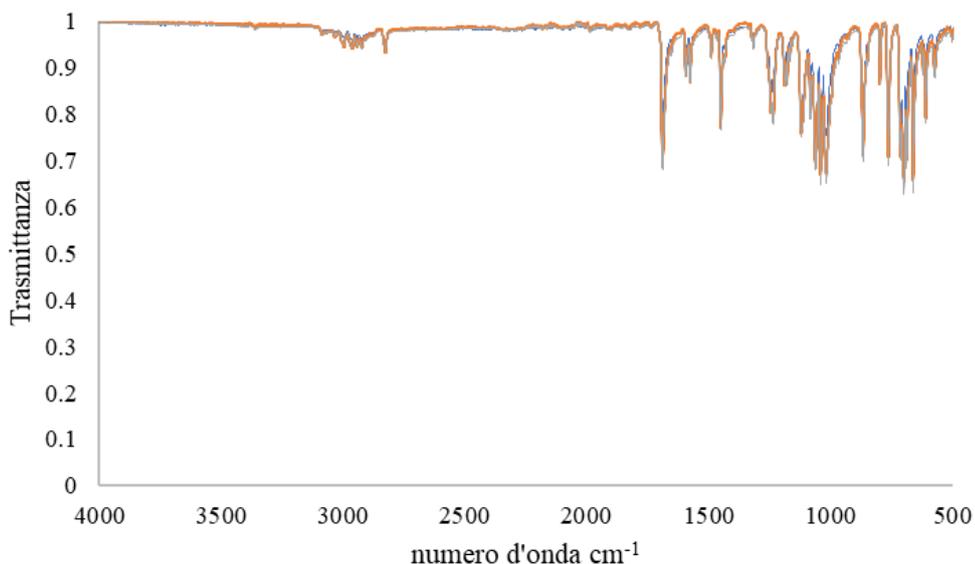


Figura 4.21: ATR IRGACURE tal quale, dopo 24 ore di sottoposizione alla luce e dopo 24 ore in acqua.

Come mostrato in figura 4.21 non vi sono differenze negli spettri dei tre campioni, per cui si può assumere che l'IRGACURE non subisca modificazioni apprezzabili. A scopo precauzionale è stata comunque posta una pellicola di alluminio sui vial che contenevano le blend con l'IRGACURE onde evitare l'interazione con la luce.

4.7.5 Prove di reticolazione del sistema PEGDA-IRGACURE

Prima di stabilire il quantitativo di reticolante da aggiungere alla miscela sono state fatte delle prove di reticolazione tramite lampada UV, in modo da valutare la capacità reticolante del sistema. L'esperimento è stato eseguito su di una miscela di IRGACURE al 2% mol rispetto ai gruppi acrilici del PEGDA. Il film è stato posizionato a 3 cm (distanza minima consentita) dalla sorgente UV e la radiazione è stata settata a 254 nm, l'irraggiamento è durato 90 minuti. Il primo riscontro dell'avvenuta reticolazione è visivo, infatti da una fase liquida si è passati ad una fase solida, il riscontro quantitativo è stato eseguito confrontando gli spettri IR del pre- e del post-reticolazione, il range di numeri d'onda che indica il fenomeno è quello dello stretching del carbonile ($1730-1715\text{ cm}^{-1}$) e del doppio legame ad esso coniugato ($1650-1600\text{ cm}^{-1}$)⁴⁹, il quale si manifesta con due segnali distinti. Gli effetti che si dovrebbero notare nel caso di un'avvenuta reticolazione sono:

1. Diminuzione del segnale di stretching dei C=C relativi al PEGDA, in quanto direttamente coinvolti nella reazione, passano da doppio legame a legame singolo.
2. Shift del picco dello stretching del C=O, verso numeri d'onda maggiori

(1750-1735 cm^{-1}), questo perché a seguito della reticolazione viene a mancare la coniugazione con il doppio legame e quindi la delocalizzazione degli e- π , questo provoca una riduzione del carattere di doppio legame del gruppo carbonilico.

In figura 4.22 vengono mostrati gli spettri IR del pre- e post- reticolazione in cui sono evidenti i due fenomeni citati in precedenza. Viene evidenziato lo shift dello stretching del gruppo carbonilico da 1720 cm^{-1} a 1724 cm^{-1} . Il doppio segnale dello stretching del gruppo acrilico a 1636 e 1619 cm^{-1} invece cala di intensità come previsto, quindi i segnali della prova dimostrano come possa avvenire la reticolazione. Bisogna ricordare che l'ATR non è una tecnica quantitativa per valutare il grado di reticolazione, fornisce unicamente una prova sull'avvenuta reticolazione.

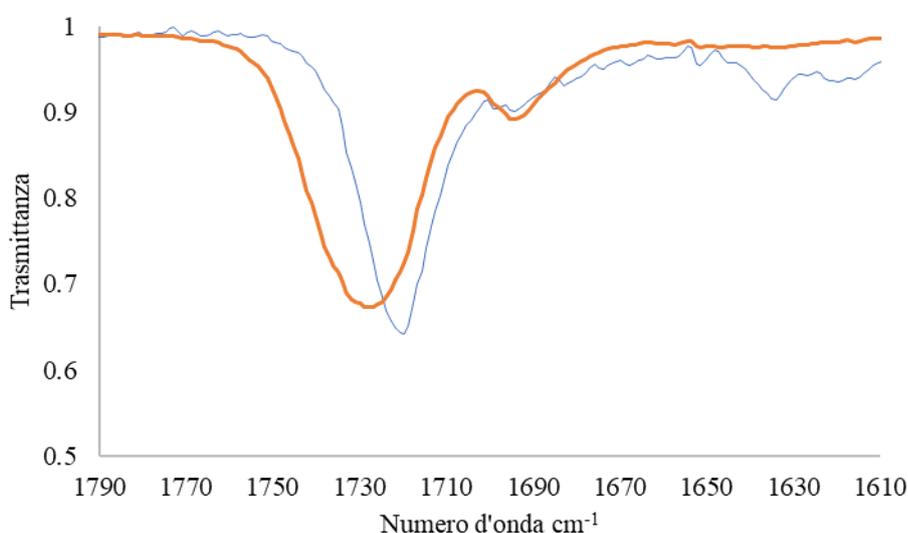


Figura 4.22: Spettri IR di confronto per dimostrare il fenomeno di reticolazione: *PEGDA-IRGACURE non reticolato*; *PEGDA-IRGACURE reticolato*.

4.7.6 Ottimizzazione delle condizioni di fotoreticolazione

I principali fattori variabili del processo di fotoreticolazione sono: la lunghezza d'onda della lampada (fermo restando che rimane nella regione dell'UV), sulla quantità ottimale di fotoiniziatore e sull'effetto del tempo di esposizione alla radiazione.

1. *Scelta della lunghezza d'onda di emissione della lampada.*

La lampada UV utilizzata presentava due possibili condizioni operative, ovvero: long wave con emissione a 365 nm e short wave che ha un'emissione a 254 nm. Lo scopo del test è quello di scegliere la lunghezza d'onda che comportasse un assorbimento più intenso della radiazione e di conseguenza una più facile rottura

omolitica della molecola di iniziatore generando così un maggior numero di radicali e di conseguenza un maggior grado di reticolazione.

Lo spettro UV dell'IRGACURE mostra qual'è la regione in cui avviene il massimo assorbimento. La figura 4.23 mostra come l'IRGACURE abbia un assorbimento a 250 nm anche a basse concentrazioni, mentre non presenta alcun assorbimento a 365 nm. Solo incrementando di due ordini di grandezza la sua concentrazione si presenta un assorbimento nel range tra 320 e 370 nm che risulta comunque molto meno intenso rispetto a quello a 250 nm. Dati i risultati dello spettro UV la scelta ovvia è stata quella di lavorare a 254 nm.

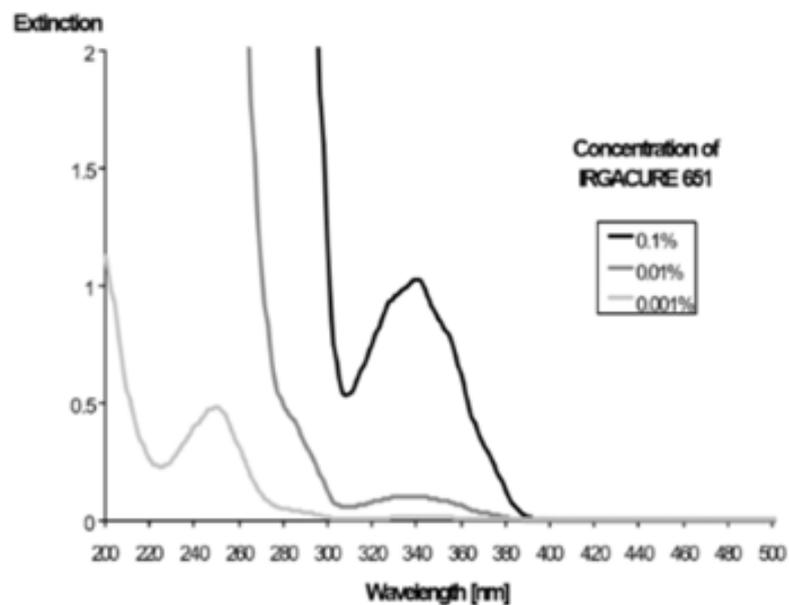


Figura 4.23: Spettro UV dell'IRGACURE a varie concentrazioni in soluzione, si notano i principali assorbimenti tra 320 e 370 e a 250 nm.

2. Effetto della quantità del fotoiniziatore.

La valutazione del quantitativo di fotoiniziatore è stata eseguita irraggiando con la sorgente UV per un tempo di 60 minuti i diversi campioni di PEGDA-IRGACURE, quali differiscono unicamente per la concentrazione di fotoiniziatore.

Anche in questo caso è stata fatta una classificazione delle miscele preparate al fine di semplificarne il riconoscimento. Le miscele sono rappresentate in questo modo: R indica la miscela PEGDA-IRGACURE, mentre in parentesi viene indicata la % molare rispetto ai gruppi acrilato di IRGACURE. In tabella 4.10 sono indicate le miscele preparate.

Soluzioni PEGDA-IRGACURE**% mol di IRGACURE rispetto ai
gruppi acrilato del PEGDA**

<i>R(2)</i>	2
<i>R(4)</i>	4
<i>R(10)</i>	10
<i>R(15)</i>	15
<i>R(20)</i>	20

Tabella 4.10: Miscela PEGDA-IRGACURE preparate.

Anche in questo caso la reticolazione è stata seguita mediante analisi IR scegliendo come indicatori i segnali dei gruppi acrilati, valutando sempre le differenze nella regione tra 1800 e 1600 cm^{-1} .

In figura 4.24 è mostrato lo spettro IR delle miscele PEGDA-IRGACURE a varie concentrazioni di IRGACURE confrontate con il PEGDA tal quale.

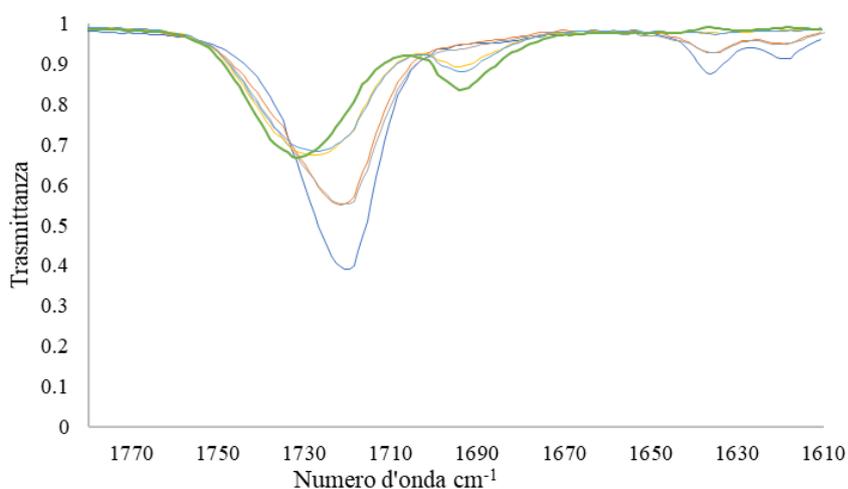


Figura 4.24: Spettro IR delle miscele PEGDA-IRGACURE a diverse concentrazioni confrontate con il PEGDA tal quale. PEGDA tal quale; PEGDA-IRGACURE 2% mol; PEGDA-IRGACURE 4% mol; PEGDA-IRGACURE 10% mol; PEGDA-IRGACURE 15% mol; PEGDA-IRGACURE 20% mol.

Dalla figura 4.24 è possibile notare come per concentrazioni sotto al 4% mol la reticolazione è poco evidente. Questo può essere dovuto all'effetto degli inibitori di reticolazione presenti nel PEGDA (aggiunti per consentire la conservazione nel tempo del polimero) che possono bloccare i radicali formati dall'IRGACURE. Un altro fattore che può inibire il processo radicalico è l'ossigeno, dato che il processo di fotoreticolazione viene svolto in aria. L'ossigeno può infatti reagire con i radicali

andando ad inibire la reticolazione del polimero. Per ovviare a questo problema si potrebbe mettere a punto in lavori successivi una reticolazione in ambiente inerte.

Valutando l'esito delle analisi di figura 4.24 si nota come per R(2) e R(4) si abbia una lievissima diminuzione di intensità del segnale dato dal C=C e un leggero shift dello stretching del C=O. Per quanto riguarda R(10), R(15) ed R(20) si ha totale scomparsa del picco del C=C, mentre per quanto riguarda lo shift del C=O si hanno risultati differenti, infatti per R(10) ed R(15) lo shift è lieve, mentre per R(20) si ha uno shift del C=O più marcato. Si conclude quindi come l'aumento di fotoiniziatore dia luogo ad una maggiore reticolazione (ricordando che l'analisi IR è solo qualitativa). Dato che già buoni risultati vengono ottenuti con il 10% mol e che il 20% mol sarebbe una quantità relativamente elevata si è deciso di utilizzare come quantità per la formulazione della blend il 10% mol. Ad ogni modo per eventuali test successivi un parametro modificabile è sicuramente la quantità di fotoiniziatore.

3. *Effetto del tempo di esposizione sulla radiazione UV.*

L'effetto del tempo di reticolazione è stato valutato allo stesso modo dei test precedenti, cioè seguendo lo shift del carbonile e la diminuzione di intensità del doppio legame. L'effetto del tempo è stato unicamente studiato sul campione scelto nella prova precedente cioè R(10), i tempi di esposizione studiati sono stati di 30, 60 e 120 minuti. In figura 4.25 vengono riportati gli spettri IR ai vari tempi.

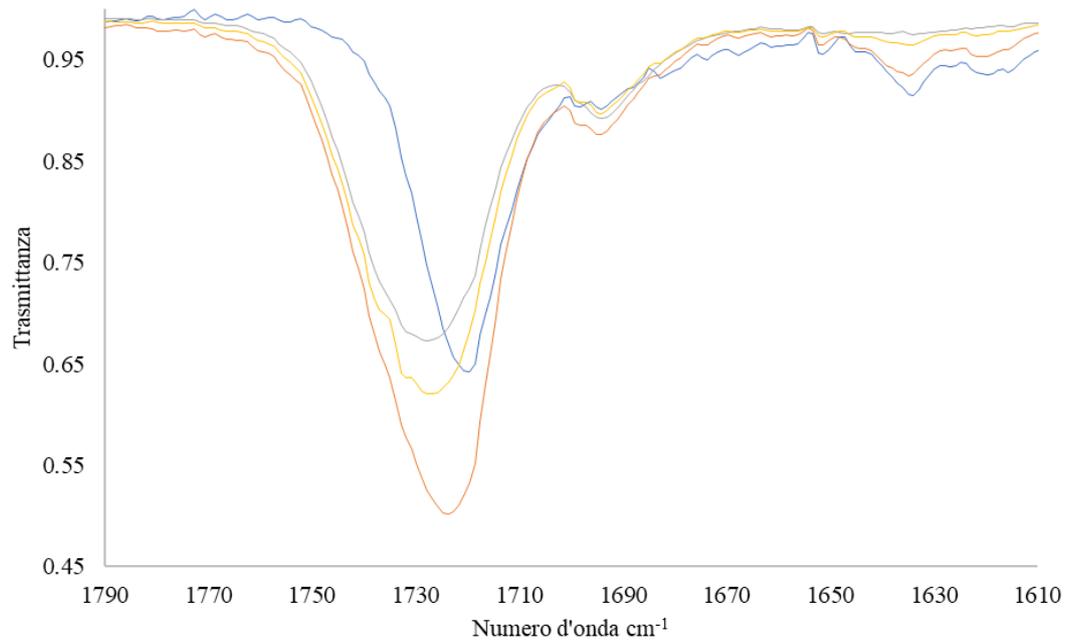


Figura 4.25: Spettro IR della miscela PEGDA-IRGACURE 10% mol per diversi tempi di fotoreticolazione: 0 minuti; 30 minuti; 60 minuti; 120 minuti.

Osservando l'evoluzione dello spettro nel tempo cioè da 0 a 60 minuti si osserva lo shift del carbonile da 1720 (0 minuti) a 1724 (30 minuti) e infine a 1728 cm^{-1} (60 minuti). Lo spettro a 120 minuti non presenta differenze significative rispetto a quello a 60 minuti, si può quindi concludere che 60 minuti è un tempo sufficiente per mandare la reticolazione a completamento. Bisogna tenere presente che nella formulazione finale dovrà essere aggiunto il PEO, che dà sicuramente un effetto di diluizione del sistema e che quindi la miscela potrebbe non comportarsi allo stesso modo; questo aspetto potrebbe essere approfondito in ulteriori indagini sulla formulazione.

4.7.7 Effetto della miscelazione e della reticolazione sulla struttura nanofibrosa e sulle proprietà del materiale.

Terminato il processo di ottimizzazione e di verifica delle condizioni che costituiscono la base del lavoro, sono state messe a punto le formulazioni adeguate a produrre tramite elettrofilatura delle membrane costituite da una struttura nanofibrosa il più possibile priva di difetti quali beads, interruzioni della fibra e assenza di porosità. Successivamente alle prove di filatura e al processo di reticolazione, sono state eseguite le caratterizzazioni atte a mostrare le caratteristiche variare a seguito della permanenza in acqua della membrana.

4.7.7.1 Formulazione delle miscele per ottenere una struttura nanofibrosa continua

Come esposto nel paragrafo 4.7.3 le formulazioni composte da PEO_{400'000}/PEGDA al 75:25 % wt sono state elettrofilate producendo nanofibre di buona qualità, mentre quelle in rapporto 50:50 pur essendo filate con successo presentano alcuni difetti come discontinuità e assottigliamenti. Data però la forte solubilità del PEO è stato comunque scelto di provare la formulazione in rapporto 50:50, perché la maggiore presenza di PEGDA può indurre la formazione di un network più resistente e quindi aumentare l'insolubilità della membrana. Sono state adottate due strade per la formulazione di queste miscele:

1. Sostituire un'aliquota di PEO_{400'000} con del PEO_{1'000'000}, realizzando delle miscele complessivamente al 6% wt in PEO, dove in questo 6% wt il 70% è costituito da PEO_{400'000} e il 30% da PEO_{1'000'000}.
2. Sostituzione del PEO_{400'000} con il PEO_{1'000'000} facendo una soluzione al 4% wt.

L'aggiunta del PEO_{1'000'000} facilita quello che è il processo di formazione degli entanglements che generano fibre continue; inoltre l'aumento di PM del polimero lo rende anche più insolubile.

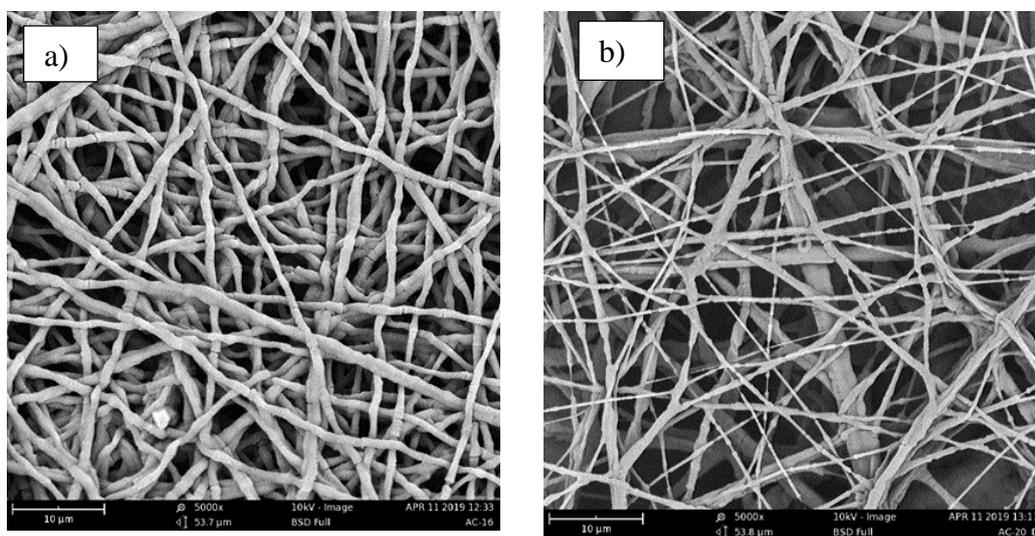


Immagine 4.11 a e b: SEM $P_{4,10(70/30)}(6)/PEGDA$ 50:50 (a) e $P_{10(4)}/PEGDA$ 50:50 (b)

Si nota dalle immagini come vi sia comunque la presenza di qualche difetto, ad ogni modo agli scopi catalitici è fondamentale la porosità e l'assenza di beads, difetti non riscontrati in queste due formulazioni.

Un'ulteriore prova è stata fatta con un sistema PEO/PEGDA al 75:25, utilizzando PEO_{1'000'000} al 4% wt in soluzione. L'immagine 4.12 è il SEM di questa formulazione, si

ha una struttura nanofibrosa continua e priva di difetti anche se è visibile un fenomeno di parziale filmazione che può rallentare l'attività catalitica della membrana.

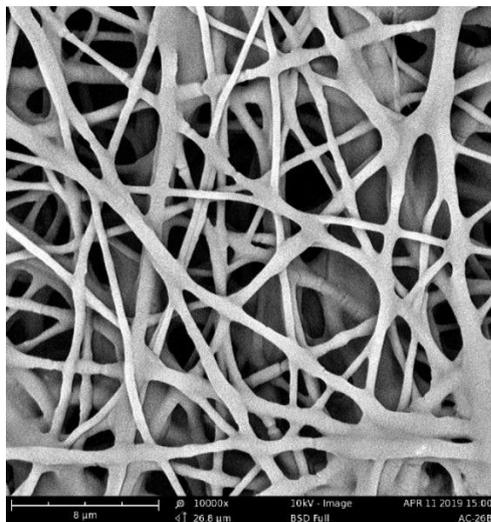


Immagine 4.12: SEM $P_{10}(4)/R(10)$ 75/25

Le formulazioni testate con successo sono quindi 4 e vengono riassunte in tabella 4.11.

<i>Miscela</i>	<i>PEO</i>	<i>% wt di PEO</i>	<i>Rapporto PEO/PEGDA</i>	<i>% mol IRGACURE in PEGDA</i>
$P_4(6)/R(10)$ 75/25	PEO _{400'000}	6	75/25	10
$P_{10}(4)/R(10)$ 75/25	PEO _{1'000'000}	4	75/25	10
$P_{4,10(70/30)}(6)/R(10)$ 50/50	PEO _{400'000} + PEO _{1'000'000}	6	50/50	10
$P_{10}(4)/R(10)$ 50/50	PEO _{1'000'000}	4	50/50	10

Tabella 4.11: Miscele PEGDA-IRGACURE utilizzate per i test finali.

In tabella 4.12 vengono riportate le condizioni di filatura delle blend di tabella 4.11 e il diametro medio delle nanofibre ottenute.

<i>Blend</i>	<i>Voltaggio (kV)</i>	<i>Portata (mL/h)</i>	<i>Distanza (cm)</i>	<i>Diametro medio fibre (nm)</i>	<i>Deviazione standard (nm)</i>
<i>P₄(6)/R (10) 75/25</i>	15	0,80	15	400	100
<i>P₁₀(4)/ R(10) 75/25</i>	18	1,00	15	400	200
<i>P_{4,10}(70/ 30)(6)/R (10) 50/50</i>	18	1,20	20	300	100
<i>P₁₀(4)/ R(10) 50/50</i>	11,5	1,00	15	600	200

Tabella 4.12: Parametri di elettrofilatura e diametri delle nanofibre delle blend PEGDA-IRGACURE.

4.7.7.2 Effetto della fotoreticolazione sulla temperatura di transizione vetrosa (T_g) del materiale.

La reticolazione di un polimero induce generalmente un aumento della temperatura di transizione vetrosa (T_g). In linea di principio la membrana tal quale (non reticolata) dovrebbe presentare una sola T_g cioè quella del PEO, in seguito alla reticolazione dovrebbero essere visibili due T_g: quella del PEO teoricamente traslata a T lievemente più alte e quella del PEGDA. La T_g del PEO dovrebbe salire a seguito della reticolazione perché il PEO si trova in una condizione di mobilità molecolare minore, ne consegue un aumento di T_g.

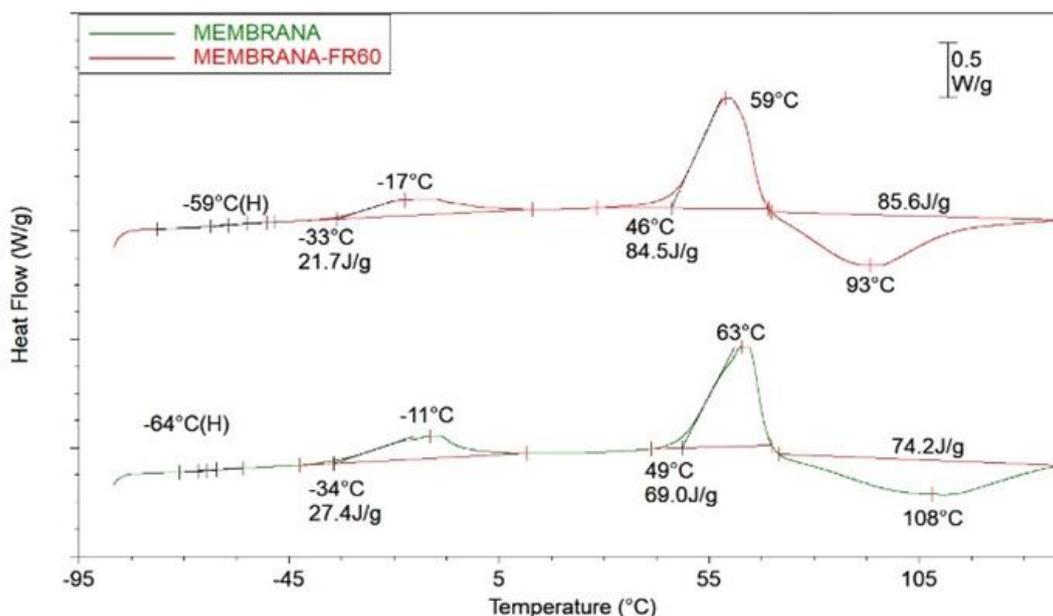


Figura 4.26: DSC $P_{10}(4)/R(10)$ 50/50 tal quale ; $P_{10}(4)/R(10)$ 50/50 fotoreticolata per 60 minuti.

La figura 4.26 rappresenta la DSC di $P_{10}(4)/R(10)$ 50/50 tal quale e reticolato (ovviamente la reticolazione è stata eseguita nelle condizioni ottimizzate in precedenza).

L'attribuzione dell'origine dei differenti eventi termici è stata eseguita per confronto con le DSC eseguite nelle medesime condizioni dei singoli materiali che compongono la membrana.

Il primo evento termico registrato nella membrana è la T_g del PEO, che si presenta a -64°C nel caso della membrana tal quale e a -59°C nel caso della membrana reticolata. La variazione potrebbe indicare una possibile reticolazione, ma data la minima differenza, non può essere considerata rilevante.

Il secondo evento termico registrato si trova a -11°C nella membrana tal quale e a -17°C nella membrana reticolata, si tratta della fusione del PEGDA; nella membrana reticolata il ΔH di fusione del PEGDA è lievemente inferiore, ciò è plausibilmente dovuto alla reticolazione seppur parziale del PEGDA. Il secondo fenomeno endotermico è la fusione del PEO che in entrambe si trova intorno ai 60°C .

L'ultimo evento termico riportato nei termogrammi è esotermico, questo può essere relativo alla reticolazione del PEGDA indotta dal calore (picco a 108°C nella membrana tal quale e a 93°C in quella fotoreticolata), l'evento si verifica sia nella membrana tal quale che in quella reticolata, per cui si può supporre che la reticolazione non sia completa. Per verificare che vi sia effettivamente una reticolazione indotta dal calore è stato eseguito un

secondo ciclo di riscaldamento sia sulla membrana tal quale che su quella fotoreticolata. Una DSC con due cicli di riscaldamento è stata eseguita su entrambi i campioni, in figura 4.27 e 4.28 sono riportate le analisi.

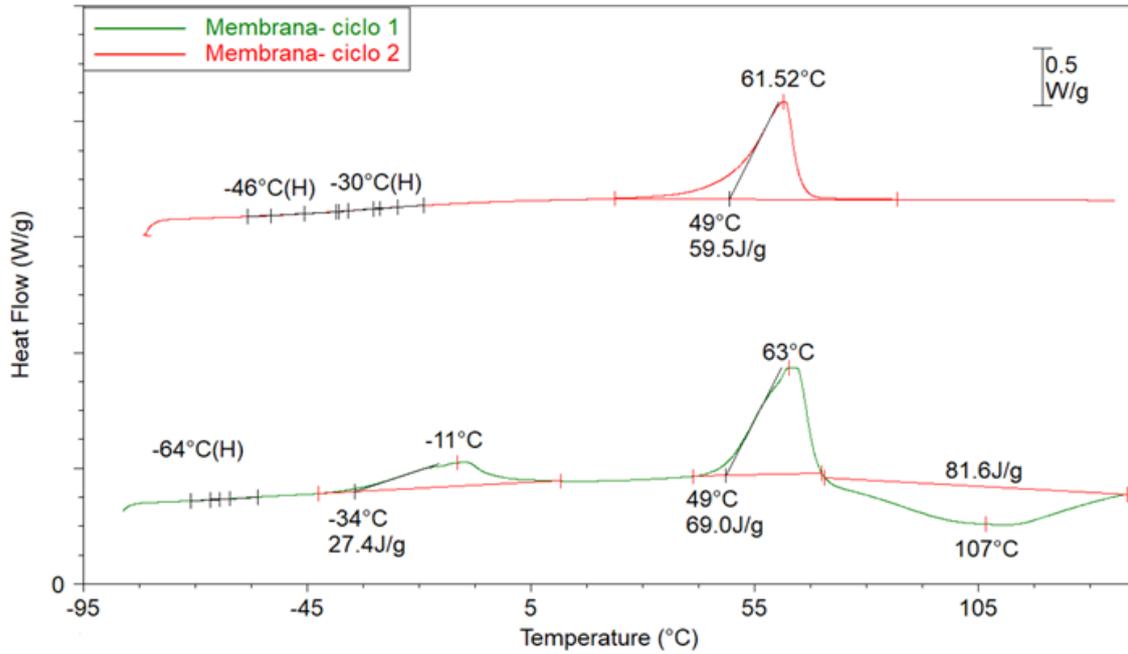


Figura 4.27: DSC $P_{10}(4)/R(10)$ 50/50 tal quale ciclo 1 ; $P_{10}(4)/R(10)$ 50/50 tal quale ciclo 2.

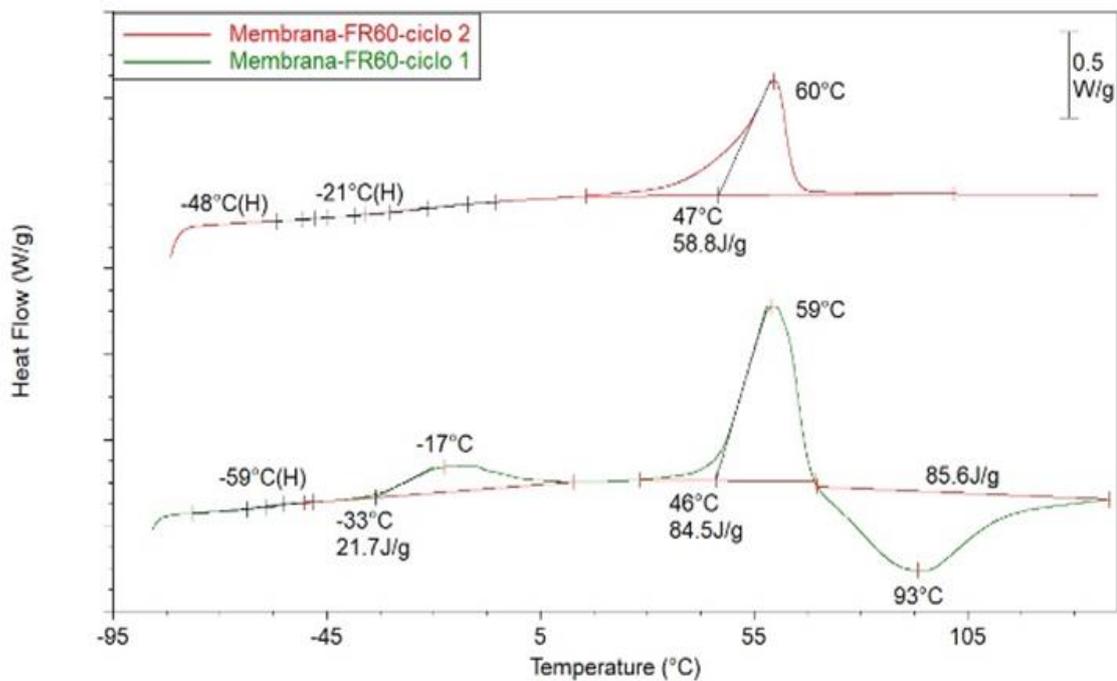


Figura 4.28: DSC $P_{10}(4)/R(10)$ 50/50 fotoreticolato per 60 minuti ciclo 1 ; $P_{10}(4)/R(10)$ 50/50 fotoreticolato per 60 minuti ciclo 2.

Le considerazioni sulle DSC sono valide sia per l'analisi di figura 4.27 che su quella di figura 4.28, cioè sia sulla membrana tal quale che su quella reticolata.

La DSC del secondo ciclo di riscaldamento mostra tre cambiamenti nell'andamento della curva, il primo è la scomparsa del picco relativo alla fusione del PEGDA, il secondo è l'assenza dell'evento esotermico che segue la fusione del PEO ed infine il terzo è che si manifesta la comparsa di una seconda Tg a -21°C. Nel secondo ciclo scompare l'evento esotermico della reticolazione, ciò significa che durante il primo ciclo di riscaldamento la reticolazione attivata termicamente è andata a completamento. Come conseguenza della completa reticolazione del PEGDA, scompare il fenomeno endotermico legato alla fusione del PEGDA e si ha la presenza della Tg del PEGDA reticolato. Questo fenomeno che si verifica nella membrana fotoreticolata dimostra come la fotoreticolazione non sia sufficiente.

4.7.7.3 Effetto della fotoreticolazione sulla resistenza in acqua.

Le membrane realizzate e fotoreticolate nelle condizioni ottimizzate sono state testate in acqua. Come già detto il PEO è un polimero completamente idrosolubile indipendentemente dal suo peso molecolare (ovviamente entro certi limiti di concentrazione), inoltre le membrane nanofibrose hanno un'elevata porosità e quindi un'ampia area superficiale che facilita molto il contatto tra l'acqua e il polimero, rendendo ancora più semplice la solubilizzazione. La reticolazione è quindi fondamentale altrimenti anche i sistemi PEO-PEGDA sarebbero completamente solubili in acqua, un dato significativo è il tempo di solubilizzazione della membrana non reticolata che risulta di pochi minuti rispetto al PEO in polvere che invece richiede diverse ore sotto agitazione.

I sistemi fotoreticolati hanno invece dimostrato insolubilità e un buon grado di mantenimento della macrostruttura per tempi di immersione di 60 minuti.



Immagine 4.13: fotografie che da sinistra a destra riportano $P_{10}(4)/R(10)$ (50/50) prima della prova in acqua, durante ed in seguito ai 60 minuti di immersione

L'immagine 4.13 mostra come la membrana polimerica non si solubilizza dopo la permanenza in ambiente acquoso.

Ai fini catalitici l'importante è che venga mantenuta la nanostruttura del materiale, in particolare bisogna che la porosità della membrana non venga intaccata, in modo che l'attività del catalizzatore si mantenga elevata anche per più utilizzi.

La valutazione del mantenimento della nanostruttura è stata eseguita tramite microscopia SEM, eseguita sui campioni mantenuti in acqua per 60 minuti e poi essiccati.

L'agente che ha il ruolo di mantenere intatta la struttura è il PEGDA, in quanto direttamente coinvolto nella reticolazione, mentre come già detto il PEO costituisce unicamente la matrice, per cui la quantità di PEGDA è sicuramente uno dei fattori fondamentali per quanto riguarda la tenuta in acqua. Un secondo fattore a livello strutturale può essere la lunghezza delle catene di PEO, infatti catene più lunghe (cioè polimeri con PM alto) tenderanno a svincolarsi con minore facilità dal network del PEGDA.

L'analisi SEM conferma che il quantitativo di PEGDA è determinante al mantenimento della nanostruttura, infatti i campioni aventi un rapporto PEO/PEGDA 75:25 wt hanno mantenuto la macrostruttura ma la trama nanofibrosa si è dissolta dando luogo a fenomeni di filmazione dove la porosità viene completamente persa.

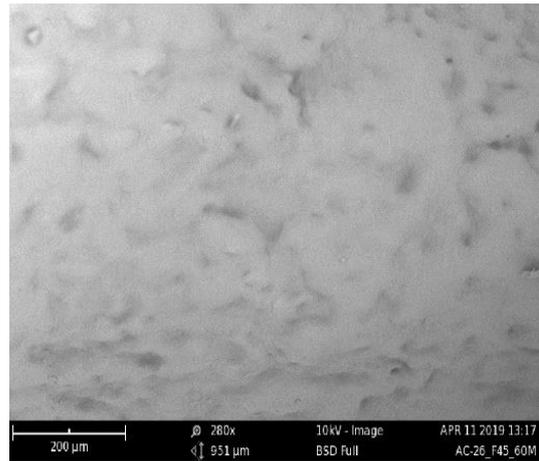
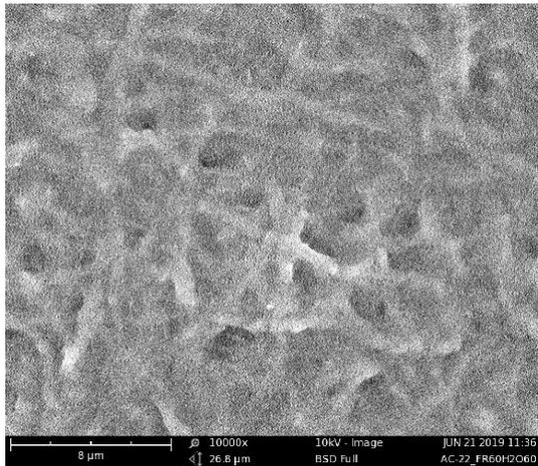


Immagine 4.14: Immagini SEM di $P_4(6)/R(10)$ (75/25), a sinistra, e $P_{10}(6)/R(10)$ (75/25), a destra, in seguito a foto reticolazione e trattamento in acqua per 60 minuti

Le membrane con rapporto PEO/PEGDA 50:50 wt invece evidenziano una buona tenuta sia a livello macroscopico che microscopico, ovviamente si ha una parziale perdita della porosità ma di entità molto minore rispetto alle membrane con rapporto 75:25, come mostrato nell'immagine SEM 4.15.

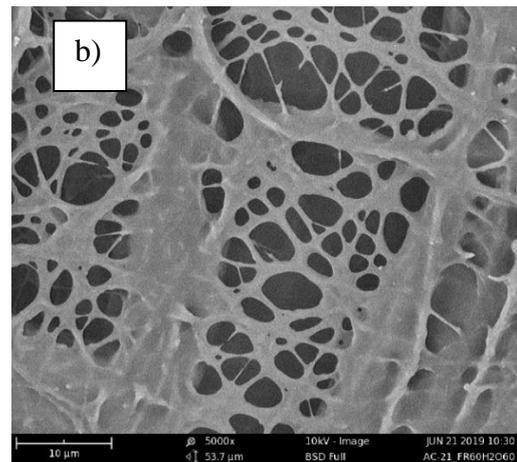
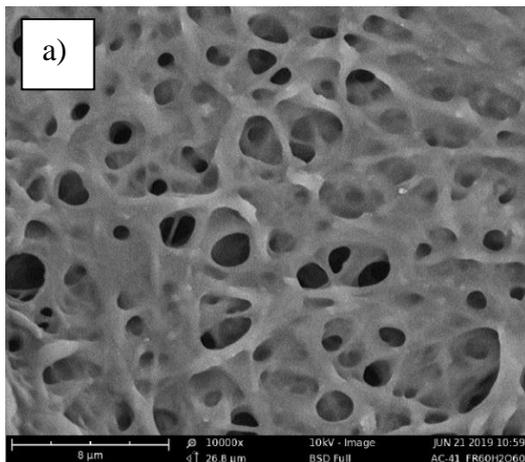


Immagine 4.15 a e b: Immagini SEM di $P_{4,10(70/30)}(6)/R(10)$ (50/50) a), e $P_{10}(4)/R(10)$ (50/50) b) in seguito a foto reticolazione e trattamento in acqua per 60 minuti.

Nell'immagine SEM 4.15 a) viene riportato il campione di $P_{4,10(70/30)}(6)/R(10)$ 50/50, mentre nella b) si ha $P_{10}(4)/R(10)$ 50/50. Nel campione b) si ha una minore filmazione probabilmente dovuta alla presenza del solo PEO 1'000'000 che avendo catene più lunghe ha una maggiore insolubilità. Dati i risultati queste ultime due formulazioni sono state selezionate per le prove di inserimento della titania, cioè il supporto della fase attiva.

4.7.7.4 Effetto dell'inserimento della titania sulla produzione di membrane.

Questa prova è necessaria per verificare eventuali effetti del supporto catalitico sulla nanostruttura polimerica. La titania è stata addizionata alle formulazioni selezionate in precedenza ($P_{4,10(70/30)}(6)/R(10)$ 50/50 e $P_{10(4)}/R(10)$ 50/50), il quantitativo di titania da addizionare è stato scelto dai lavori precedenti (stessi quantitativi delle prove con il Nylon), sono stati infatti provate due formulazioni una al 13,3 % wt e una al 31,5 % wt di titania rispetto alla fase solida (PEO+PEGDA). La titania viene addizionata alla miscela che deve essere mantenuta sotto agitazione per circa 12 ore in modo da formare una sospensione omogenea di titania, questo è necessario per evitare problemi durante il processo di filatura. Il processo di filatura è stato eseguito con gli stessi parametri utilizzati per le blend di sola fase organica; la titania non ha dato particolari problemi durante la filatura a patto che fosse effettivamente in sospensione. Le membrane filate sono state testate in acqua in modo analogo alle precedenti (reticolazione di 60 minuti e permanenza in acqua di 60 minuti): quelle con il 13,3% di titania hanno mantenuto la nanostruttura senza evidenziare particolari problemi, mentre le membrane con il 31,5% hanno perso completamente la struttura porosa. In queste ultime la titania potrebbe aver veicolato l'acqua all'interno della struttura polimerica, facilitando il processo di solubilizzazione.

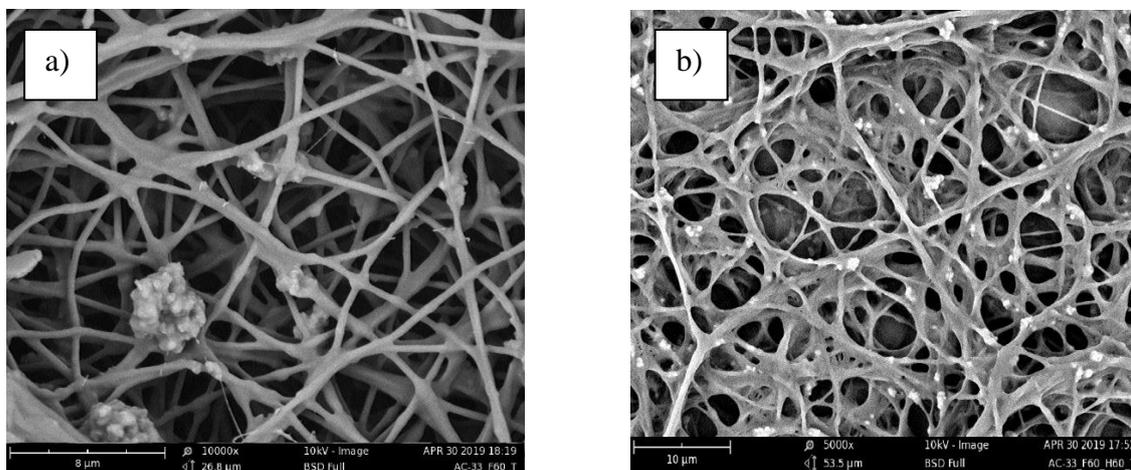


Immagine 4.16 a e b: SEM di $P_{10(4)}/R(10)$ (50/50) al 13,3 % wt in TiO_2 contenente la titania a) prima della prova in acqua e dopo b) la prova di tenuta in acqua.

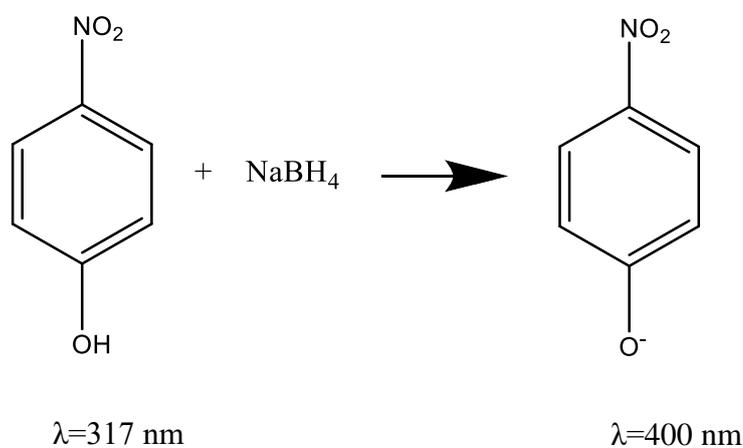
Le immagini SEM mostrano come la filatura possa essere eseguita con efficacia anche in presenza di titania; tuttavia, analogamente al Nylon, si ha la presenza di agglomerati sulla nanofibra. Dato che la presenza di TiO_2 al 13,3% wt non ha mostrato particolari criticità si è proceduto producendo il sistema catalitico basato sulla membrana $P_{10(4)}/R(10)$ 50/50)- TiO_2 -(13,3) , aggiungendo la fase attiva supportata su titania ($Au_6Pd_1@TiO_2$ 1,5% wt).

4.8 Test catalitici di riduzione del 4-nitrofenolo.

La reazione scelta per testare l'attività del sistema a base di PEO e Au₆Pd₁ supportate su TiO₂ (P₁₀(4)/R(10) 50/50- Au₆Pd₁@TiO₂-13,3) è quella di riduzione del 4-nitrofenolo.

Questa reazione che avviene in presenza di un eccesso di NaBH₄ può essere considerata una reazione modello per testare l'attività catalitica delle nanoparticelle metalliche. Rispetto all'ossidazione dell'HMF questa reazione viene svolta in condizioni più blande (temperatura ambiente, senza agitazione e pressione ambiente), risulta quindi ottimale per testare le membrane polimeriche appena sviluppate.

La reazione può essere seguita tramite spettroscopia UV-VIS, monitorando il cambiamento di assorbanza del 4-nitrofenolo, direttamente associato al suo consumo. Il 4-nitrofenolo (4-NP) ha un picco di assorbimento λ_{max} a 317 nm, dopo l'aggiunta del riducente il picco di assorbimento si sposta a 400 nm: lo shift dell'assorbimento è dovuto alla formazione del nitrofenolato dovuto all'aggiunta di NaBH₄.



La cinetica della reazione può essere monitorata registrando nel tempo la diminuzione di intensità di questo picco (ovviamente correlata alla concentrazione di 4-nitrofenolato).

La reazione di riduzione avviene unicamente in presenza del catalizzatore; in questo caso si ha la comparsa del picco relativo al prodotto (4-amminofenolo) a 300 nm.

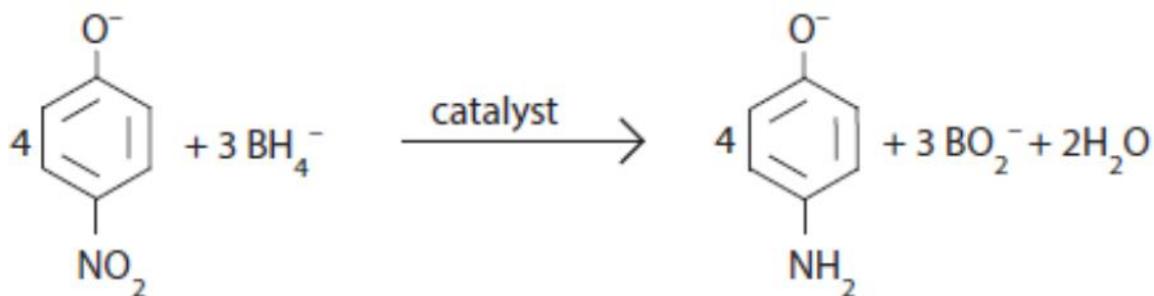


Figura 4.29: schema della reazione di riduzione del nitrofenolato.

Dalla legge di Lambert-Beer è noto che l'assorbanza è proporzionale alla concentrazione, per cui il rapporto tra l'assorbanza al tempo t (A_t) e quella a $t=0$ (A_0) può sostituire il rapporto tra concentrazione di 4-NP al tempo t e quella a $t=0$.

Anche considerando un tempo minimo per l'esecuzione delle varie operazioni, è impossibile registrare uno spettro a $t=0$, quindi questo dato è stato ottenuto a parte introducendo unicamente i reagenti senza catalizzatore.

Le condizioni di reazione attuate prevedono un largo eccesso di NaBH_4 rispetto al 4-nitrofenolo, per cui la velocità di reazione è considerata indipendente dalla concentrazione del riducente e quindi la cinetica di reazione è considerata di primo ordine rispetto alla concentrazione del 4-nitrofenolo. L'equazione della velocità di reazione viene quindi espressa in questo modo:

$$v = k[4\text{-NP}]$$

Rappresentando il logaritmo naturale del rapporto tra la concentrazione al tempo t (C_t) e la concentrazione al tempo $t=0$ (C_0), cioè (C_t/C_0) in funzione del tempo e trascurando l'intervallo iniziale corrispondente al tempo di induzione, si ottiene una retta la cui pendenza coincide con la costante cinetica k , per la quale valori elevati corrispondono ad efficienze catalitiche maggiori.

In via preliminare è stato eseguito un bianco, misurando la variazione di assorbanza nel tempo senza catalizzatore, in modo da verificare un eventuale calo di assorbanza.

Nei 30 minuti (tempo stimato per la durata della prova catalitica) non vi è alcun calo di assorbanza, come peraltro riportato in letteratura¹⁰.

4.8.1 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo statica.

Questa reazione è stata eseguita ponendo il catalizzatore all'interno della cuvetta e seguendo la reazione di riduzione nel tempo all'interno dello spettrofotometro. Lo strumento è stato fissato a 400 nm di assorbimento ed è stato monitorato il calo di assorbanza nel tempo (30 minuti).

La prima prova è stata eseguita utilizzando 3 catalizzatori in polvere, così da dimostrare l'attività della lega Au-Pd nella catalisi della reazione di riduzione del 4-NP, sono stati utilizzati i seguenti catalizzatori: $\text{Au}_6\text{Pd}_1@TiO_2$ 1,5 % wt, $\text{AuPd}@TiO_2$ 1,5 % wt e $\text{Au}_3\text{Pd}_1@TiO_2$ 1% wt.

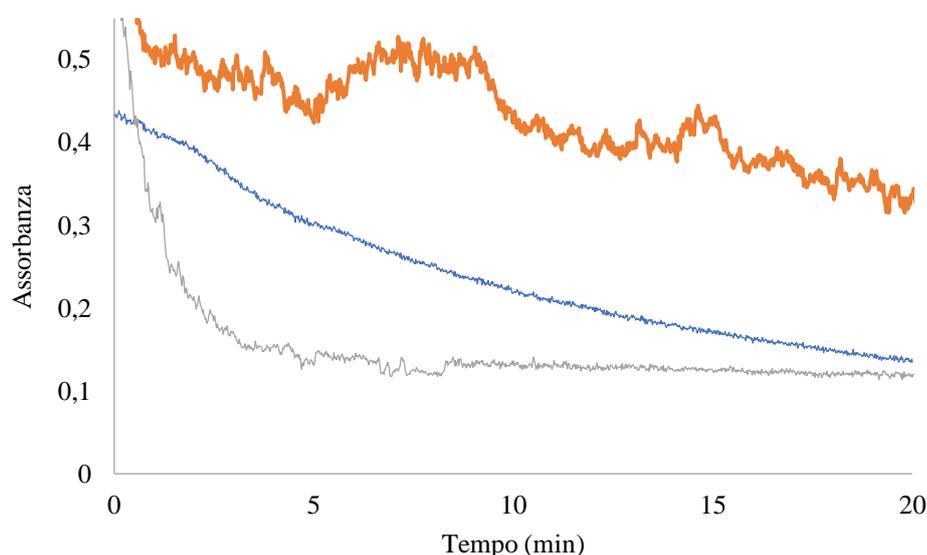


Figura 4.30: Spettro UV in TD a lunghezza fissa di 400 nm: $\text{Au}_6\text{Pd}_1@TiO_2$; $\text{AuPd}@TiO_2$; $\text{Au}_3\text{Pd}_1@TiO_2$.

Da figura 4.30 si nota come il catalizzatore più attivo sia AuPd, in quanto dà il calo di assorbanza più elevato nel minor tempo, mentre il meno attivo è Au_3Pd_1 . Queste prove sono state eseguite con il solo scopo di verificare l'attività dei catalizzatori in polvere; i catalizzatori di interesse di questo lavoro sperimentale rimangono le membrane polimeriche basate su Au_6Pd_1 .

Bisogna tenere presente che l'aggiunta del catalizzatore in polvere nella cuvetta, comporta un aumento di assorbanza di circa 0,1.

La seconda prova è stata svolta utilizzando 4 catalizzatori: le nanoparticelle supportate su titania ($\text{Au}_6\text{Pd}_1@TiO_2$ 1,5% wt), le nanoparticelle supportate su titania e inserite nella matrice polimerica in $\text{PEO}_{1'000'000}$ ($\text{P}_{10}(4)/\text{R}(10)$ 50/50- $\text{Au}_6\text{Pd}_1@TiO_2$) e a scopo di

confronto le nanoparticelle supportate su titania e inserite nella matrice polimerica in Nylon (Nylon-Au₆Pd₁ @TiO₂) e le NPs non supportate su TiO₂ e inserite nella matrice polimerica in Nylon (Nylon-Au₆Pd₁ -TiO₂). Ricordando che le NPs vengono sempre supportate all'1,5 % wt su titania. La figura 4.31 mostra l'andamento della reazione di riduzione nell'intervallo di 30 minuti, tempo scelto perché la reazione di riduzione è molto rapida e andando a tempi superiori si rischia di incorrere in degradazioni dei reagenti che intaccherebbero la validità dell'analisi.

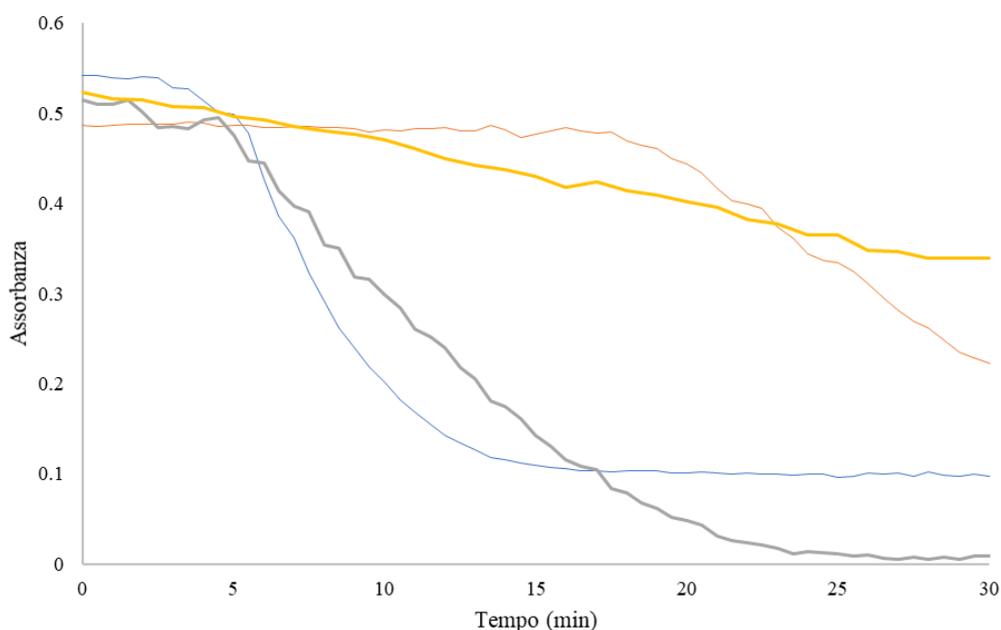


Figura 4.31: Spettro UV in TD a lunghezza fissa di 400 nm della reazione di riduzione del 4-NP; Au₆Pd₁@TiO₂ 1,5% wt; P₁₀(4)/R(10) 50/50-Au₆Pd₁@TiO₂ 13,3% wt; Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂; Nylon-Au₆Pd₁@TiO₂

L'esito dell'analisi mostra chiaramente come tutti i sistemi catalitici hanno del tempo di induzione, infatti la reazione non è immediata bensì passano alcuni minuti prima che vi sia un effettivo calo di assorbanza, questo potrebbe essere dovuto all'effetto di diffusione dei reagenti che devono entrare in contatto con la fase attiva. Bisogna evidenziare che il tempo di induzione non è solo legato al fenomeno della diffusione, infatti si possono avere anche fenomeni di ossidazione della superficie metallica del catalizzatore che andrebbero ad inibirne l'attività fino a che il NaBH₄ non riduce nuovamente i metalli. Un secondo effetto può essere dovuto alla presenza di ossigeno che tende a reagire più velocemente rispetto al 4-NP per cui può aumentare il tempo di induzione⁴⁶.

Per quanto riguarda il Nylon con le NPs non supportate e il catalizzatore in polvere si ha un tempo di induzione paragonabile di circa 5-6 minuti, trascorso questo tempo la reazione si svolge completamente in circa 15 minuti per la polvere e 22 minuti per il Nylon. Entrambi i sistemi mostrano elevata attività e arrivano ad una conversione che si attesta all'81% per la polvere e al 98% per quanto riguarda il Nylon, bisogna però ricordare che la polvere fa aumentare l'assorbanza di circa 0,1, quindi plausibilmente la reazione ha avuto una conversione completa anche nel caso del catalizzatore in polvere. Infatti come mostrato in tabella 4.13 la k di reazione più elevata si ha con la polvere.

I due sistemi con le particelle supportate danno i risultati peggiori, Il PEO ha un elevato tempo di induzione, pari a 16 minuti ed inoltre entro i 30 minuti ha una conversione molto più ridotta rispetto agli altri due sistemi, attestandosi al 54%. Il Nylon con le NPs supportate è ancora meno attivo, infatti non mostra un vero cambio di pendenza rispetto agli altri sistemi e la conversione che raggiunge è notevolmente più bassa, pari al 35% in 30 minuti.

Lo studio dei tre sistemi è stato seguito trovando la costante cinetica della reazione per verificare quantitativamente il sistema catalitico più efficace. La figura 4.32 mostra le rette da cui sono state estrapolate le k cinetiche. Il grafico è stato elaborato isolando i dati relativi alla fase di massima velocità di reazione per ogni sistema, per cui non viene riportata la cinetica iniziale che è influenzata dal tempo di induzione e la fase finale della reazione dove la riduzione è già completa.

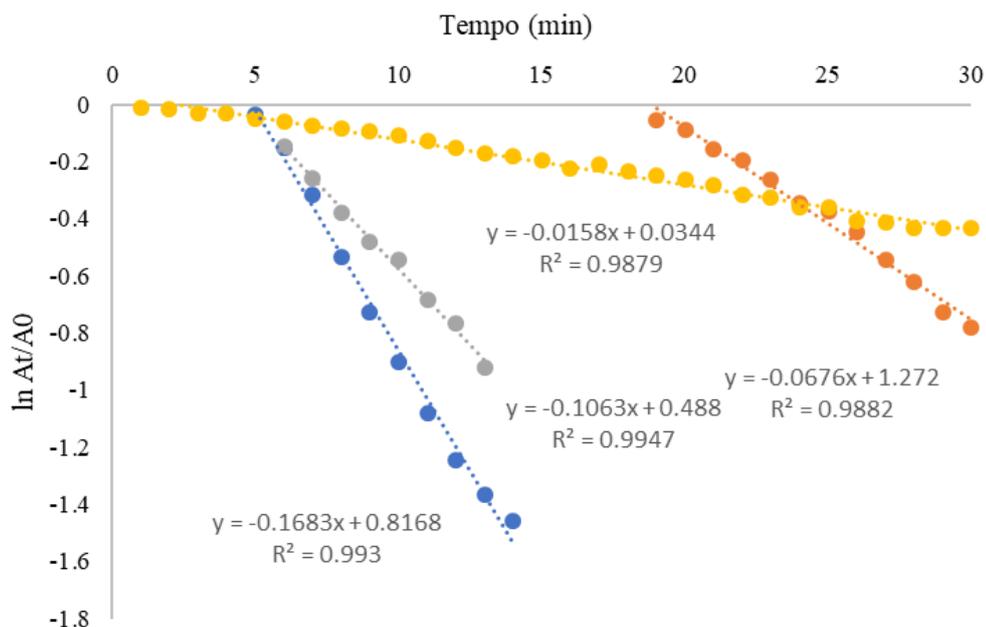


Figura 4.32: Cinetica delle prove riportate in figura 4.33: $Au_6Pd_1@TiO_2$ 1,5% wt; $P_{10(4)}/R(10)$ 50/50- $Au_6Pd_1@TiO_2$ 13,3% wt; Nylon- $Au_6Pd_1@TiO_2$ -31,5 % wt; Nylon- $Au_6Pd_1@TiO_2$ -31,5 % wt

In tabella 4.13 vengono riassunti i dati ricavati dalla figura 4.32 sulla cinetica di reazione.

<i>Catalizzatore</i>	<i>K (min⁻¹)</i>	<i>Tempo di induzione (min)</i>
$Au_6Pd_1@TiO_2$ 1,5% wt	0,17	5
$P_{10(4)}/R(10)$ 50/50- $Au_6Pd_1@TiO_2$ 13,3 % wt	0,07	16
Nylon- $Au_6Pd_1-TiO_2$	0,10	6
Nylon- $Au_6Pd_1@TiO_2$	0,02	--

Tabella 4.13: Costanti cinetiche e tempi di induzione dei quattro sistemi catalitici: $Au_6Pd_1@TiO_2$ 1,5% wt; $P_{10(4)}/R(10)$ 50/50- $Au_6Pd_1@TiO_2$ 13,3% wt; Nylon- $Au_6Pd_1@TiO_2$; Nylon- $Au_6Pd_1-TiO_2$.

I dati riportati in tabella mostrano chiaramente quanto detto prima: si verifica l'elevata attività del catalizzatore in polvere e di quello non supportato su Nylon, mentre i catalizzatori con le NPs supportate mostrano attività minore. Tra i due sistemi supportati bisogna evidenziare la maggiore attività del PEO rispetto al Nylon, questo potrebbe essere dovuto alla maggiore idrofilicità del PEO che consente una migliore diffusione dei reagenti sui siti attivi. Questo test mostra nuovamente come l'idrofilicità della matrice polimerica

possa modificare l'attività di un sistema, in questo caso aumentandola. Viene evidenziata a riprova di quanto emerso dai test con HMF che il catalizzatore con le NPs non supportate ha una maggiore attività, molto probabilmente dovuta alla maggiore disponibilità dei siti attivi.

4.8.2 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo in flusso.

Lo scopo finale delle membrane polimeriche è quello di poter essere utilizzate in un sistema di reazione in flusso, dove i reagenti vengono forzati a passare attraverso la membrana tramite un pistone, il passaggio obbligato dei reagenti attraverso il sito attivo dovrebbe indurre la reazione. Ovviamente per poter attuare un sistema simile sono necessarie membrane resistenti e ad elevata attività catalitica.



Immagine 4.17: Impianto a flusso utilizzato.

La reazione di riduzione del 4-NP è stata scelta anche in questo caso perché essendo una reazione molto rapida e facile da seguire può essere utilizzata anche come prova per lo sviluppo di sistemi in flusso.

Inizialmente i test sono stati eseguiti utilizzando $\text{Au}_6\text{Pd}_1@/\text{TiO}_2$ 1,5% wt, se la reazione non avesse dato esito utilizzando il catalizzatore avente maggiore attività sarebbe stato molto difficile avere attività catalitica con le membrane.

Il sistema a flusso è stato simulato utilizzando una pompa per siringhe, una siringa da 20 mL ed un portafiltri da applicare alla siringa.

Il problema di questo sistema è il NaBH_4 che tende a formare bolle nella soluzione, per cui vi possono essere delle discontinuità nel flusso; questa difficoltà può essere ridotta

lavorando a basse temperature e cercando di ridurre i tempi di reazione del sistema. Le prove sono state tutte eseguite con una portata di 0,5 mL/min, ma si possono condurre ulteriori test con flussi differenti in modo da poterne valutare l'effetto. Il tempo di reazione è quello che il sistema impiega a riempire la cuvetta entro cui viene svolta l'analisi; nel sistema che è stato impostato si ha un tempo di 7'45''. L'analisi viene sempre compiuta tramite lo spettrofotometro UV prendendo l'assorbimento a 400 nm a 0 minuti, dopo 7'45'' e lo spettro di un'aliquota utilizzata come bianco per valutare che non ci fosse una variazione di assorbanza indipendente dal catalizzatore.

Le prove con la membrana sono state eseguite unicamente con quella più attiva (Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂), in quanto risulterebbe poco proficuo eseguire delle prove con membrane catalitiche poco attive in un sistema come questo che richiede un'attività del catalizzatore molto elevata.

Il post reazione è stato sempre filtrato con un filtro avente una porosità 0,45 µm per evitare che eventuali residui solidi (in particolare nella prova con il catalizzatore in polvere) alterassero l'analisi allo spettrofotometro UV.

In tabella 4.14 vengono riportati i risultati delle prove eseguite.

<i>Prova</i> (Nylon-Au ₆ Pd ₁ -TiO ₂)	<i>Tempo di</i> <i>residenza (s)</i>	<i>K (s⁻¹)</i>	<i>Conversione</i> (%)
A	1,0752	0,4882	41
B	2,1972	0,2263	39
C	1,4124	0,3587	40
MEDIA PROVE	1,5622	0,3577	40

Tabella 4.14: Risultati prove di riduzione 4-NP in flusso.

I risultati indicati in tabella 4.14 mostrano come la reazione sia possibile con buoni esiti anche utilizzando un sistema in flusso, ovviamente le conversioni sono inferiori rispetto al sistema statico, perché il tempo di contatto è molto inferiore, malgrado ciò come dimostrato dai dati la reazione avviene. Il tempo di residenza e la K sono stati calcolati a partire da un lavoro riportato in letteratura⁴⁷. La metodologia prevede di misurare il peso della membrana prima della reazione e dopo, in modo da avere il quantitativo di acqua assorbita. L'acqua assorbita viene poi divisa per il flusso, in questo modo si ha il tempo di

residenza dei reagenti. Quindi ottenuto il tempo si applica l'equazione: $\ln A_t/A_0 = -kt$, da questa equazione è possibile ricavare la k ⁴⁷.

La prova eseguita con il catalizzatore $Au_6Pd_1@TiO_2$ 1,5% wt mostra una maggiore conversione rispetto alle membrane (71%), i due risultati non sono però immediatamente confrontabili, perché i quantitativi di fase attiva sono differenti. Per poter confrontare il catalizzatore in polvere e la membrana può essere utilizzato il TOF nella forma: moli 4-NP convertite/moli fase attiva presenti nel catalizzatore; conoscendo il quantitativo di 4-NP convertito e la massa di catalizzatore caricata si può calcolare tale parametro, che consente di fare un confronto tra catalizzatori indipendente dal quantitativo di fase attiva caricato.

<i>Catalizzatore</i>	<i>Massa caricata (g)</i>	<i>Moli fase attiva</i>	<i>Moli 4-NP convertite</i>	<i>TOF</i>
<i>$Au_6Pd_1@TiO_2$ 1,5% wt</i>	0,012	$9,11 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	0,23
<i>Nylon-$Au_6Pd_1-TiO_2$</i>	0,004	$3,64 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	0,12

Tabella 4.15: Calcolo del TOF per i risultati prove di riduzione 4-NP in flusso.

La differente attività del catalizzatore in polvere rispetto alla membrana non sembra essere imputabile al differente quantitativo di fase attiva come mostrano i dati di tabella di 4.15. Saranno quindi opportuni ulteriori test per indagare la natura di questo comportamento.

Può essere preso in considerazione un ulteriore sviluppo di tale processo ultimando i test con la riduzione del 4-NP provando differenti flussi e lo sviluppo del sistema può essere implementato per reazioni più complesse con lo scopo ultimo di poter compiere la reazione di ossidazione dell'HMF in flusso.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata ottimizzata la preparazione di membrane polimeriche catalitiche ottenute tramite elettrofilatura, basate su fasi attive in Au₆Pd₁ e matrici polimeriche in Nylon 6,6 e PEO. Il lavoro sperimentale si è concentrato nel produrre membrane idrofiliche, in quanto come dimostrato da lavori precedenti l'idrofilicità del polimero incide sull'attività del catalizzatore⁹.

Nel corso del lavoro le membrane in Nylon 6,6 sono state testate nell'ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF) ad acido 2,5-furan-dicarbossilico (FDCA) e nella riduzione del 4-nitrofenolo eseguendo una prova statica e in via preliminare una prova in flusso, per verificare la fattibilità nell'utilizzo delle membrane in sistemi in flusso. Lo sviluppo del sistema basato sul PEO ha comportato diversi stadi preliminari atti alla messa a punto di membrane insolubili in ambiente acquoso; terminato il lavoro sperimentale si è raggiunto l'obiettivo di avere una membrana insolubile e morfologicamente stabile in ambiente acquoso. L'attività catalitica di questo catalizzatore è stata testata unicamente nella riduzione del 4-nitrofenolo, dato che questa reazione consente la valutazione del catalizzatore in condizioni più blande rispetto all'ossidazione del 5-HMF, ed è quindi ideale per valutare catalizzatori ad uno stadio preliminare di sviluppo.

Nella prima parte del lavoro sperimentale ci si è concentrati sulla produzione della membrana in Nylon 6,6 in particolare sull'inserimento della fase attiva all'interno della stessa. Infatti in questo caso la fase attiva è stata inserita senza un processo di incipient wetness impregnation sulla TiO₂ (come nel caso del poliacrilonitrile, PAN), bensì è stato eseguito un processo di sostituzione del solvente della sospensione nanoparticellare che ha consentito l'aggiunta diretta della fase attiva alla miscela da filare. È stato dimostrato come sia possibile sostituire il solvente mantenendo sostanzialmente inalterata la fase attiva dal punto di vista dimensionale, come mostrato in figura 4.7 e 4.8. Inoltre è stata dimostrata la possibilità di produrre membrane nanofibrose con una buona porosità mediante elettrofilatura, come mostrano le immagini SEM 4.5 e 4.6.

Oltre alla produzione delle membrane in Nylon 6,6 con inserimento della fase attiva mediante sostituzione del solvente, sono state prodotte anche delle membrane in cui la fase attiva viene previamente supportata su titania tramite incipient wetness impregnation, con lo scopo di confrontare la differente attività catalitica in funzione della procedura di produzione della membrana.

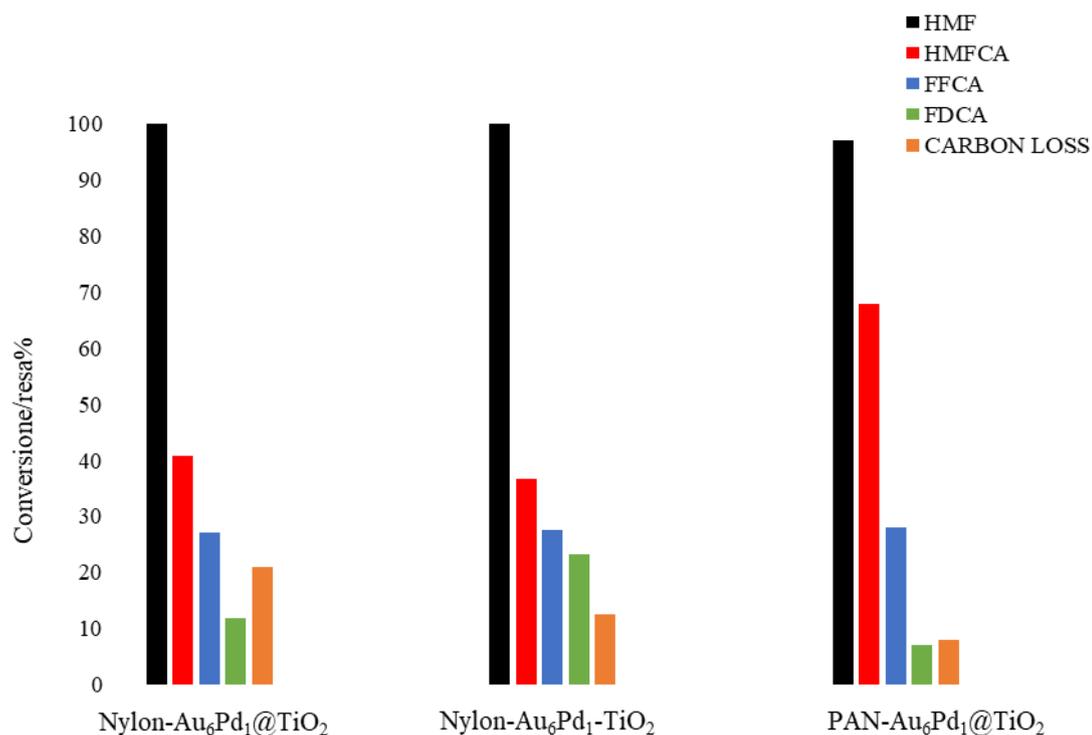


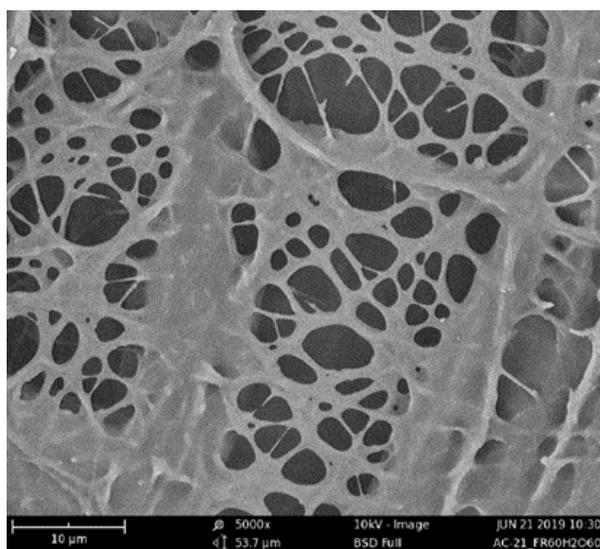
Figura 5.1: Confronto test catalitici Nylon-Au₆Pd₁@TiO₂ vs Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂ vs PAN-Au₆Pd₁@TiO₂: a 90 °C, 10 bar di O₂, 4 ore e agitazione a 600 rpm

Come mostra la figura 5.1, la maggiore resa in FDCA si ha con la membrana Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂ cioè la membrana in cui la fase attiva non è supportata su titania. il confronto tra Nylon 6,6 e PAN mostra invece come l'idrofilicità della matrice influisca sull'esito della reazione; il Nylon 6,6 più idrofilo del PAN mostra maggiore attività catalitica, questo potrebbe essere dovuto ad una migliore diffusione dei reagenti nella membrana, i siti attivi saranno quindi maggiormente disponibili. Concludendo viene mostrata come la natura della matrice polimerica e il metodo di preparazione del catalizzatore incidano sull'attività catalitica, e come la maggiore idrofilicità aumenti l'attività del catalizzatore.

La seconda parte del lavoro sperimentale è stata incentrata sullo sviluppo delle membrane in PEO; in questa parte ci si è concentrati sulla produzione di una membrana insolubile e resistente all'ambiente acquoso, costituita da un polimero fortemente idrofilo come il PEO così da poter facilitare il processo di diffusione dei reagenti. Sono state testate diverse combinazioni di PEO/PEGDA/IRGACURE, tali che potessero garantire l'elettrofilabilità della membrana e la sua insolubilità in acqua.

Terminato il processo di ottimizzazione della miscela polimerica e del processo di elettrofilatura, è stato dimostrato come sia possibile produrre una membrana fibrosa basata

sul PEO ed essere, al contempo, insolubile in acqua. Il sistema che meglio ha risposto alle prove eseguite è costituito da PEO_{1.000.000}(4%)/PEGDA al 50/50wt, con il 10 %mol in IRGACURE (rispetto ai gruppi funzionali del PEGDA) di fotoiniziatore. Le migliori condizioni di foto-reticolazione trovate sono: tempo di esposizione di 60 minuti, distanza dalla sorgente UV di 3 cm e lunghezza d'onda di 254 nm. La reticolazione non solo mantiene macroscopicamente stabile la membrana in ambiente acquoso, ma consente di mantenere anche una buona struttura fibrosa e un certo grado di porosità anche dopo la sottoposizione in acqua, come mostrato nell'immagine SEM 5.1.



P₁₀(4)/R(10) (50/50) in seguito a foto reticolazione e trattamento in acqua per 60 minuti.

Dalle analisi DSC condotte si è però riscontrato che non si ha una totale reticolazione indotta per via fotochimica, infatti si può avere una reticolazione residua indotta dal calore a temperature di circa 100/110 °C. Ulteriori sviluppi potrebbero portare ad aggiungere un iniziatore termico, così da mettere a punto un processo di reticolazione combinato, con l'intenzione di ottenere membrane ancora più resistenti all'acqua e con buone proprietà meccaniche.

Al termine del processo di sviluppo è stato eseguito il test catalitico utilizzando come reazione modello la riduzione del 4-nitrofenolo. Il sistema in PEO testato contiene come fase Au₆Pd₁ supportata su TiO₂ all'1,5 % in peso e la titania è stata aggiunta in un quantitativo tale da avere il 13,3 % in peso rispetto al solido totale. La prova catalitica è stata eseguita anche sulle membrane in Nylon con fase attiva supportata e con fase attiva non supportata in modo da avere un confronto. In tabella 4.13 viene riportato l'esito delle prove.

<i>Catalizzatore</i>	<i>K (min⁻¹)</i>	<i>Tempo di induzione (min)</i>	<i>Conversione %</i>
<i>Au₆Pd₁@TiO₂ 1,5% wt</i>	0,17	5	98
<i>PEO₁₀(4)/R(10) 50/50-Au₆Pd₁@TiO₂ 31,5% wt</i>	0,07	16	54
<i>Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂</i>	0,10	6	98
<i>Nylon-Au₆Pd₁@TiO₂</i>	0,02	--	34

Tabella 4.13: Costanti cinetiche, tempi di induzione e conversione dei tre sistemi catalitici: Au₆Pd₁@TiO₂ 1,5% wt; PEO₁₀(4)/R(10) 50/50-Au₆Pd₁@TiO₂ 31,5% wt; Nylon-Au₆Pd₁@TiO₂ -31,5 % wt.

In tabella 4.13 viene mostrato come i sistemi catalitici basati su Nylon con fase attiva non supportata e PEO con fase attiva supportata siano attivi mentre l'attività è molto bassa per quanto riguarda il Nylon con le NPs supportate.

Infine è stata eseguita anche una prova preliminare di riduzione del 4-nitrofenolo in flusso, per verificare se le membrane sono utilizzabili in questi sistemi. La prova è stata unicamente eseguita sul catalizzatore più attivo (Nylon-Au₆Pd₁-TiO₂), in quanto i tempi di reazione nella prova in flusso sono molto più ridotti. L'esito di queste ha dimostrato come sia possibile utilizzare una membrana catalitica per lo sviluppo di sistemi in flusso, dato che la reazione è avvenuta.

Ulteriori sviluppi porteranno ad ottimizzare le membrane, in modo da poterle utilizzare efficacemente in sistemi in flusso per l'ossidazione del 5-HMF.

BIBLIOGRAFIA

- (1) John, G.; Nagarajan, S.; Vemula, P. K.; Silverman, J. R.; Pillai, C. K. S. Natural monomers: A mine for functional and sustainable materials – Occurrence, chemical modification and polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *92*, 158–209. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.008>.
- (2) Portillo Perez, G.; Mukherjee, A.; Dumont, M. J. Insights into HMF catalysis. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *70*, 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.10.002>.
- (3) Agarwal, B.; Kailasam, K.; Sangwan, R. S.; Elumalai, S. Traversing the history of solid catalysts for heterogeneous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate sugars: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82* (August), 2408–2425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.088>.
- (4) Papageorgiou, G. Z.; Papageorgiou, D. G.; Terzopoulou, Z.; Bikiaris, D. N. Production of bio-based 2,5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties. *Eur. Polym. J.* **2016**, *83*, 202–229. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.004>.
- (5) Ventura, M.; Dibenedetto, A.; Aresta, M. Heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to added value products in water. *Inorganica Chim. Acta* **2018**, *470*, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.074>.
- (6) Dessbesell, L.; Souzanchi, S.; Venkateswara Rao, K. T.; Carrillo, A. A.; Bekker, D.; Hall, K. A.; Lawrence, K. M.; Tait, C. L. J.; Xu, C. (Charles). Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from starch, glucose, or high-fructose corn syrup: techno-economic analysis. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2019**, 1–12. <https://doi.org/10.1002/bbb.2014>.
- (7) Wiles, C.; Watts, P. Continuous process technology: A tool for sustainable production. *Green Chem.* **2014**, *16* (1), 55–62. <https://doi.org/10.1039/c3gc41797b>.
- (8) Maccaferri, E. Studio di membrane nanofibrose ottenute da elettrofilatura di Poliarammidi. *Tesi di laurea magistrale- Univ. di Bol.* **2015**.

- (9) Frascetti Francesco. Preparazione mediante elettrofilatura di membrane catalitiche per l'ossidazione dell'HMF, Università di Bologna, 2018.
- (10) Mishra, A. K. *Application of nanotechnology in water research*; Wiley, 2014.
- (11) Bet-Moushoul, E.; Mansourpanah, Y.; Farhadi, K.; Tabatabaei, M. TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. *Chem. Eng. J.* **2016**, *283*, 29–46. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.124>.
- (12) Jiang, S.; Ladewig, B. P. Green synthesis of polymeric membranes: Recent advances and future prospects. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *21*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.07.002>.
- (13) Cong, H.; Radosz, M.; Towler, B. F.; Shen, Y. Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *55* (3), 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.017>.
- (14) <https://www.nist.gov/programs-projects/polymer-membranes>.
- (15) Nene, S.; Patil, G.; Raghavarao, K. *Membrane Distillation in Food Processing*; 2008. <https://doi.org/10.1201/9781420009484.ch19>.
- (16) Vankelecom, I. F. J. Polymeric membranes in catalytic reactors. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (10), 3779–3810. <https://doi.org/10.1021/cr0103468>.
- (17) Ozdemir, S. S.; Buonomenna, M. G.; Drioli, E. Catalytic polymeric membranes: Preparation and application. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *307* (2), 167–183. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.058>.
- (18) Buonomenna, Maria Giovanna; Choi, S.h and Drioli, E. Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role. *ASIA-PACIFIC J. Chem. Eng.* **2010**, *5* (26–34).
- (19) Ramakrishna Seeram, Fujiara kazutoshi, Wee-eong Teo, Teik- Cheng Lim, Z. M. *An introduction to electrospinning and nanofibers*; World scientific publishing Co. Pte. Ltd.

- (20) Wang, L.; Ryan, A. J. Electrospinning for Tissue Regeneration. *Electrospinning Tissue Regen.* **2011**, 3–33. <https://doi.org/10.1533/9780857092915.1.3>.
- (21) Lee, K. H.; Kim, H. Y.; Bang, H. J.; Jung, Y. H.; Lee, S. G. The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. *Polymer (Guildf).* **2003**, *44* (14), 4029–4034. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00345-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00345-8).
- (22) Mazzocchetti, L.; Benelli, T.; Maccaferri, E.; Merighi, S.; Belcari, J.; Zucchelli, A.; Giorgini, L. Poly-m-aramid electrospun nanofibrous mats as high-performance flame retardants for carbon fiber reinforced composites. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *145*, 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.036>.
- (23) Mark, H. F. K. J. *Encyclopedia of polymer science and engineering*; Wiley, 1990.
- (24) Bailey, F.E; Koleske, J. *Alkylene oxides and their polymers*; Marcel Dekker, Inc., 1991.
- (25) Herzberger, J.; Niederer, K.; Pohlit, H.; Seiwert, J.; Worm, M.; Wurm, F. R.; Frey, H. Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: Synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (4), 2170–2243. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00441>.
- (26) Mark, J. *Polymer data handbook*; Oxford University Press, 1999.
- (27) Money, B. K.; Swenson, J. Dynamics of poly(ethylene oxide) around its melting temperature. *Macromolecules* **2013**, *46* (17), 6949–6954. <https://doi.org/10.1021/ma4003598>.
- (28) McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresour. Technol.* **2002**, *83* (1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).
- (29) Sheldon, R. A. The Road to Biorenewables: Carbohydrates to Commodity Chemicals. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (4), 4464–4480. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00376>.
- (30) Rabacal, Miriam; Ferreira Ana, F. S. C. C. M. *Biorefineries*; Springer, Cham, 2017.

- (31) Lourenco, A. P. H. *Lignin trends and applications*; Matheus, P., A. c. Di; Interchopen, 2017.
- (32) Saha, B. C. Lignocellulose Biodegradation and Applications in Biotechnology. **2004**, 2–34. <https://doi.org/10.1021/bk-2004-0889.ch001>.
- (33) Jacquet, N.; Maniet, G.; Vanderghem, C.; Delvigne, F.; Richel, A. Application of Steam Explosion as Pretreatment on Lignocellulosic Material: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (10), 2593–2598. <https://doi.org/10.1021/ie503151g>.
- (34) Eminov, S.; Filippousi, P.; Brandt, A.; Wilton-Ely, J. D. E. T.; Hallett, J. P. Direct catalytic conversion of cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural using ionic liquids. *Inorganics* **2016**, *4* (4), 1–15. <https://doi.org/10.3390/inorganics4040032>.
- (35) Rosatella, A. A.; Simeonov, S. P.; Frade, R. F. M.; Afonso, C. A. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chem.* **2011**, *13* (4), 754–793. <https://doi.org/10.1039/c0gc00401d>.
- (36) Boisen, A.; Christensen, T. B.; Fu, W.; Gorbanev, Y. Y.; Hansen, T. S.; Jensen, J. S.; Klitgaard, S. K.; Pedersen, S.; Riisager, A.; Ståhlberg, T.; et al. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid. *Chem. Eng. Res. Des.* **2009**, *87* (9), 1318–1327. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.06.010>.
- (37) Artz, J.; Palkovits, R. Cellulose-based platform chemical: The path to application. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, *14*, 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.05.005>.
- (38) Zuo, X.; Venkitasubramanian, P.; Busch, D. H.; Subramaniam, B. Optimization of Co/Mn/Br-catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to enhance 2,5-furandicarboxylic acid yield and minimize substrate burning. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (7), 3659–3668. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00174>.

- (39) Partenheimer, W.; Grushin, V. V. Synthesis of 2,5-Diformylfuran and Furan-2,5-Dicarboxylic Acid by Catalytic Air-Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. Unexpectedly Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde with Metal/Bromide Catalysts. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343* (1), 102–111. [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(20010129\)343:1<102::AID-ADSC102>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1615-4169(20010129)343:1<102::AID-ADSC102>3.0.CO;2-Q).
- (40) Sousa, A. F.; Vilela, C.; Fonseca, A. C.; Matos, M.; Freire, C. S. R.; Gruter, G. J. M.; Coelho, J. F. J.; Silvestre, A. J. D. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: A tribute to furan excellency. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (33), 5961–5983. <https://doi.org/10.1039/c5py00686d>.
- (41) Albonetti, S.; Lolli, A.; Morandi, V.; Migliori, A.; Lucarelli, C.; Cavani, F. Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: Optimization of active phase and metal-support interaction. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *163*, 520–530. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.026>.
- (42) Lolli, A.; Albonetti, S.; Utili, L.; Amadori, R.; Ospitali, F.; Lucarelli, C.; Cavani, F. Insights into the reaction mechanism for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to FDCA on bimetallic Pd-Au nanoparticles. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *504*, 408–419. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.020>.
- (43) Lolli, A. Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale, Università di Bologna, 2011.
- (44) Haines, P. *Thermal method of analysis. Principles, applications and problems*; Springer, 1995.
- (45) *Scanning Electron microscope A to Z*; JEOL, 2005.
- (46) Ortelli, S. Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche, Università degli studi di Bologna, 2010.
- (47) Liu, Y.; Zhang, K.; Li, W.; Ma, J.; Vancso, G. J. Metal nanoparticle loading of gel-brush grafted polymer fibers in membranes for catalysis. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (17), 7741–7748. <https://doi.org/10.1039/c8ta01231h>.

- (48) Peebles, L. H.; Huffman, M. W. Thermal degradation of nylon 66. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1971**, 9 (7), 1807–1822.
<https://doi.org/10.1002/pol.1971.150090703>.
- (49) Silverstein, Robert; Webster, F. K. D. *Spectrometric identification of organic compounds*; Wiley, 2005.