

**Alma Mater Studiorum – Università di Bologna**

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

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

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Maria Caruso

**RELATORE**

**Prof. ssa** Stefania Albonetti

**CORRELATORE**

Dott. ssa Chiara Gualandi

Dott. Danilo Bonincontro

---

**Anno Accademico 2018-2019**

---







## **Parole chiave**

Membrane polimeriche catalitiche

Elettrofilatura

Ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale

Valorizzazione delle biomasse

Catalizzatori a base di Au/Pd



## SOMMARIO

<b>Scopo della tesi.....</b>	<b>1</b>
<b>Capitolo 1.....</b>	<b>1</b>
<b>Biomasse per la produzione di materie plastiche</b>	
<b>1.1 Introduzione .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Biomasse e bioraffineria .....</b>	<b>1</b>
1.2.1 Utilizzo delle biomasse per la produzione di <i>fuels</i> e <i>chemicals</i> .....	2
1.2.2 Trattamento delle biomasse.....	3
1.2.3 Le molecole piattaforma.....	5
<b>1.3 Le bioplastiche.....</b>	<b>6</b>
<b>1.4 Il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ottenimento e usi.....</b>	<b>8</b>
1.4.1 Sintesi ed applicazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).....	10
<b>Capitolo 2.....</b>	<b>13</b>
<b>Studio ed applicazione industriale delle membrane polimeriche catalitiche</b>	
<b>2.1 Introduzione.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Preparazione ed applicazione delle membrane polimeriche in catalisi.....</b>	<b>13</b>
<b>2.3 Tecnica dell'elettrofilatura.....</b>	<b>15</b>
<b>2.4 Parametri elettrofilatura.....</b>	<b>16</b>
2.4.1 Parametri soluzione polimerica .....	16
2.4.2 Parametri strumentali.....	17
2.4.3 Parametri ambientali.....	18
<b>2.5 Fibre PVA-PAA.....</b>	<b>18</b>
<b>2.6 Fibre Hytrel® .....</b>	<b>20</b>
<b>Capitolo 3.....</b>	<b>21</b>
<b>Parte sperimentale</b>	
<b>3.1 Introduzione.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Materie prime utilizzate .....</b>	<b>21</b>
<b>3.3 Sintesi delle nanoparticelle.....</b>	<b>22</b>
<b>3.4 Sintesi dei catalizzatori supportati.....</b>	<b>25</b>
<b>3.5 Preparazione delle membrane polimeriche catalitiche.....</b>	<b>26</b>
3.5.1 Membrane a base di PVA-PAA .....	26

3.5.2 Membrane a base di PVA-PAA con Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> in sospensione acquosa e TiO <sub>2</sub> in sospensione alcolica .....	27
3.5.3 Membrane a base di PVA-PAA con catalizzatore supportato Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> su TiO <sub>2</sub> .....	27
3.5.4 Membrane a base di Hytrel <sup>®</sup> G4777.....	28
3.5.5 Membrane a base di Hytrel <sup>®</sup> G4777 con catalizzatore supportato Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> su TiO <sub>2</sub> .....	28
<b>3.6 Caratterizzazione dei campioni.....</b>	<b>29</b>
3.6.1 Dynamic Light Scattering (DLS).....	29
3.6.2 Diffrazione a raggi X.....	30
3.6.3 Spettroscopia IR (FT-IR).....	31
3.6.4 Analisi termogravimetrica (TGA).....	32
3.6.5 Microscopia a Scansione Elettronica (SEM).....	33
3.6.6 Area superficiale specifica (BET).....	34
3.6.7 Spettroscopia ad emissione atomica (MP-AES).....	35
<b>3.7 Test catalitici in autoclave.....</b>	<b>35</b>
<b>3.8 Test catalitici con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</b>	<b>36</b>
<b>3.9 Analisi della miscela di reazione.....</b>	<b>37</b>
<b>Capitolo 4 .....</b>	<b>38</b>
<b>Risultati e discussione</b>	
<b>4.1 Introduzione.....</b>	<b>38</b>
<b>4.2 Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle metalliche.....</b>	<b>38</b>
4.2.1 Studio del lavaggio delle nanoparticelle.....	40
<b>4.3 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA-PAA .....</b>	<b>42</b>
4.3.1 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA-PAA tal quale .....	43
4.3.2 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA-PAA con inserimento della fase attiva Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> e TiO <sub>2</sub> .....	45
4.3.3 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA-PAA con inserimento del catalizzatore supportato su TiO <sub>2</sub> .....	61
<b>4.4 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di Hytrel<sup>®</sup> G4777..</b>	<b>66</b>
4.4.1 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di Hytrel <sup>®</sup> tal quale.....	66

4.4.2 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di Hytrel® con catalizzatore supportato su TiO <sub>2</sub> .....	69
<b>4.5 Test catalitici con acqua ossigenata per l'ossidazione dell'HMF .....</b>	<b>81</b>
4.5.1 Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle.....	83
4.5.2 Test catalitici con catalizzatore supportato per l'ossidazione dell'HMF con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	85
4.5.3 Test catalitici con membrana Hytrel®+40%TiO <sub>2</sub> /1,5%Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> per l'ossidazione dell'HMF con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	94
4.5.4 Test catalitici per l'ossidazione dell'HMF con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con 2 step di reazione.....	97
<b>Capitolo 5.....</b>	<b>100</b>
<b>Conclusioni</b>	
<b>Bibliografia.....</b>	<b>107</b>







## SCOPO DELLA TESI

La necessità di ridurre la dipendenza sulle risorse fossili quali fonti per l'ottenimento di materie prime per la produzione di materiali ha spinto la comunità scientifica a cercare soluzioni alternative in tempi rapidi. Alla luce di ciò, è stato indicato l'uso di nuove materie prime di tipo rinnovabili, sostenibili e meno inquinanti come ad esempio le biomasse. Tali materie prime, rispecchiano questi requisiti: sono costituiti da composti organici e rappresentano una risorsa potenzialmente inesauribile nel tempo e permettono di contrastare l'effetto serra.

Nel processo di conversione di tali materie prime nei prodotti finiti un ruolo chiave è rivestito dalle cosiddette molecole piattaforma, ovvero quegli intermedi ottenuti dalle biomasse che, a loro volta, possono essere convertiti in prodotti ad elevato valore aggiunto<sup>[1,2,3]</sup>.

L'HMF è annoverata tra le molecole piattaforma più importanti grazie ai suoi gruppi funzionali che permettono l'ottenimento di molecole ad elevato interesse industriale, come ad esempio l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), il quale è stato indicato essere la controparte sostenibile dell'acido tereftalico (TPA) per la produzione di poliesteri, quale ad esempio il polietilenfuroato (PEF), utilizzabile come sostituto del polietilentereftalato (PET) nella produzione di bottiglie per bevande<sup>[4,5]</sup>.

La reazione di ossidazione selettiva dell'HMF, che porta all'ottenimento dell'FDCA, è stata largamente esplorata, e tra i vari sistemi catalitici testati, i catalizzatori a base di nanoparticelle di metalli nobili<sup>[6,7]</sup>, presentano un'elevata attività e selettività interessanti ma la scarsa produttività ottenibile nei sistemi discontinui ne rende difficile l'applicazione industriale. La messa a punto di reattori continui a membrana catalitica, che utilizzino membrane ibride polimero-inorganiche di basso costo e le cui proprietà possano essere modulate in modo da favorire l'adsorbimento dei reagenti e la separazione dei prodotti, potrebbe offrire una soluzione ottimale a questa problematica<sup>[8,9]</sup>.

Lo scopo di questo lavoro di tesi sperimentale è stato, quindi, quello di preparare delle membrane polimeriche catalitiche che permettessero una buona diffusione dei reagenti nell'ambiente di reazione acquoso. Un primo studio, effettuato in una tesi precedente<sup>[47]</sup> ha, infatti, mostrato la fattibilità del progetto ma la necessità di utilizzare polimeri a maggiore idrolicità per favorire la reazione di ossidazione dell'HMF in solvente acquoso.

I polimeri scelti per questo lavoro sono stati:

1. A base di polivinilalcol e acido poliacrilico (PVA-PAA)
2. Un polimero commerciale della DuPont<sup>®</sup>, Hytrel<sup>®</sup> G4777 (polietilenossido + polibutilenterftalato).

Le membrane catalitiche studiate sono state prodotte mediante elettrofilatura di miscele contenenti il polimero scelto, la fase attiva (nanoparticelle di Au/Pd con rapporto molare 6/1, ottimizzate in lavori precedenti<sup>[7]</sup>) e la TiO<sub>2</sub> che è stata utilizzata sia come supporto per la fase attiva che come filler per rendere il materiale maggiormente poroso. Le membrane catalitiche preparate sono state testate nella reazione di ossidazione dell'HMF usando come agente ossidante O<sub>2</sub>. Successivamente, è stata studiata la possibilità di condurre tale reazione utilizzando un agente ossidante liquido (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in soluzione acquosa).

Riassumendo il lavoro di tesi si è incentrato su:

- Sintesi delle nanoparticelle bimetalliche Au/Pd
- Messa a punto della modalità di inserimento della fase attiva e del filler inorganico nelle membrane polimeriche a base di PVA-PAA e Hytrel<sup>®</sup> G4777
- Ottimizzazione dei parametri strumentali dell'*electrospinning* per la preparazione di membrane polimeriche catalitiche contenenti TiO<sub>2</sub> e la fase attiva metallica.
- Svolgimenti di test catalitici per valutare l'attività dei sistemi a base di PVA-PAA e Hytrel<sup>®</sup> utilizzando O<sub>2</sub> come agente ossidante in un reattore in fase liquida batch e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in un reattore semicontinuo.



## CAPITOLO 1

### Introduzione

La produzione di materiali di consumo quotidiano risulta attualmente dipendere maggiormente da fonti fossili. Il loro progressivo esaurimento e le correlate problematiche ambientali e politiche legate al loro sfruttamento ha determinato la necessità di ricercare fonti sostenibili alternative. Queste devono avere come caratteristica principale la sostenibilità e un'elevata disponibilità per garantire la copertura della domanda di materiali. Le biomasse hanno dimostrato un elevato potenziale in virtù della loro disponibilità, abbondanza e per questo motivo si sono dimostrate interessanti per uno sviluppo futuro nel campo<sup>[10]</sup>.

### 1.2 Biomassa e bioraffineria

La biomassa è qualsiasi sostanza di matrice organica, destinata a scopi energetici. La biomassa comprende la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura, silvicoltura e dalle industrie ad esse connesse, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani<sup>[11]</sup>. La parte della biomassa usata per il carburante o come precursore per molecole piattaforma è costituita principalmente da zuccheri semplici come glucosio, fruttosio e amido che si trovano principalmente nella coltura alimentare, definita come biomassa di prima generazione.

La seconda generazione della biomassa, invece, oltre che da zuccheri è formata anche da cellulosa, emicellulosa e da polimeri di lignina<sup>[1]</sup>.

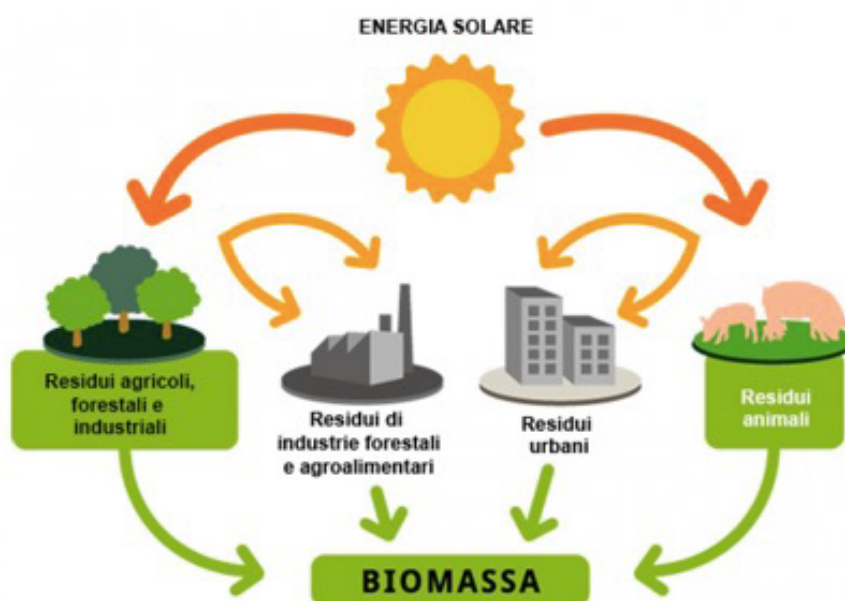


Figura 1. 1 Schema della generazione della biomassa ( da [www.promosricerche.org/new/tracciabilità-difiliera-delle-biomasse-il-mipaf-indica-i-costi-di-certificazione](http://www.promosricerche.org/new/tracciabilità-difiliera-delle-biomasse-il-mipaf-indica-i-costi-di-certificazione))

Ottenere *bio-fuel* o *bulk chemicals* derivante da biomassa presenta dei vantaggi: la diminuzione di gas serra, infatti, la CO<sub>2</sub> liberata dai bio-fuel o dal trasporto di carburante è compensata dal fatto che la biomassa utilizza questo gas per crescere durante il suo ciclo di vita<sup>[4,5]</sup>, svolgendo così un ruolo importante nella bioeconomia circolare<sup>[12]</sup>. Un altro vantaggio è l'ottenimento di *bulk chemicals* ricchi di eteroatomi come ossigeno e azoto, diversamente dai composti derivanti da fonti non rinnovabili, ovvero principalmente idrocarburi alifatici<sup>[4,1]</sup>. Al di là dei vantaggi legati allo sfruttamento di tali fonti rinnovabili, esistono problematiche che limitano lo sviluppo di processi industriali basati su tali fonti. Ad esempio lo stoccaggio, la biodiversità e la stagionalità<sup>[13]</sup>. In tale contesto, è stato introdotto il concetto di bioraffineria che si basa sulla produzione di carburanti e molecole piattaforma utilizzando come materie prima la biomassa. Lo sviluppo della bioraffineria ha due obiettivi strategici: l'uso di fonti rinnovabili al posto di fonti fossili (obiettivo energetico) e la creazione di un'industria *biobased* robusta (obiettivo economico)<sup>[14]</sup>. Impianti di bioraffineria per produzione di bioetanolo e oli vegetali da canne da zucchero o colture energetiche e per la produzione di biogas da rifiuti organici, sono stati realizzati con successo, invece per materiali lignocellulosici e microalghe l'applicazione industriale risulta ancora difficile<sup>[11]</sup>. Il vero ostacolo è la produzione massiccia; si ha bisogno di un vero investimento finanziario per la conversione di questi elementi costitutivi in prodotti finali per portare queste tecnologie su scala commerciale, l'unico incentivo è che i prodotti chimici a base biologica presentano un alto valore aggiunto<sup>[14]</sup>.

### **1.2.1 Utilizzo delle biomasse per la produzione di *fuels* e *chemicals***

Le biomasse che hanno trovato spazio per la produzione di prodotti chimici o carburanti sono quelle provenienti da colture alimentari formate principalmente da zuccheri semplici (biomassa di prima generazione)<sup>[1]</sup>. Si definisce biomassa di seconda generazione, invece, quella proveniente dagli scarti di materiale legnoso che contiene oltre agli zuccheri anche i polimeri di cellulosa, emicellulosa e lignina. Le biomasse di prima generazione non richiedono pretrattamenti per i loro scopi ma le politiche mondiali richiedono di incentrare la ricerca sulle biomasse di seconda generazione, perché non compromettono la produzione alimentare<sup>[1]</sup>. La biomassa lignocellulosica, derivante dai flussi di rifiuti di agricoltura, silvicoltura e industria cartaria è una risorsa abbondante con un livello di disponibilità elevato.

La lignocellulosa è composta da cellulosa, emicellulosa e lignina che tramite depolimerizzazione e successivi trattamenti termici, chimici o biologici possono essere trasformate in molecola piattaforma<sup>[15]</sup>. In questo modo, monosaccaridi e composti fenolici sono ottenuti da una materia prima biogenica a basso costo, anche se i trattamenti per ottenerla possono avere un costo elevato<sup>[16]</sup>.

La lignina è un polimero aromatico composto da precursori fenilpropanoici, possiede una matrice complessa formata da para idrossifenoli e guaiacolo intrecciati tra loro che conferiscono alle piante rigidità e impermeabilità<sup>[17]</sup>. La cellulosa è un polimero cristallino costituito da catene lineari di D-Glucosio legati con legame  $\beta$ -(1,4)-glicoside. Le fibre cellulosiche sono costituite da lunghe catene di cellulosa e presentano un elevato numero di legami idrogeno intra e inter molecolare rendendola resistente alle alte temperature e insolubile in acqua e a molti solventi organici<sup>[17]</sup>.

L'emicellulosa, invece, è situata nelle pareti cellulari secondarie ed è un biopolimero eterogeneo contenente zuccheri pentosi e esosi. Data la struttura amorfa è una molecola facile da idrolizzare e ha un peso molecolare minore della cellulosa.

L'emicellulosa grazie alle sue caratteristiche si separa facilmente dalla cellulosa controllando solo i parametri di temperatura e tempo di permanenza.

### **1.2.2 Trattamento delle biomasse**

La biomassa ha una natura complessa, e per ottenere *bio-fuel* e molecole piattaforma ha bisogno di essere trattata secondo la sua provenienza e composizione.

I trattamenti possono essere divisi in processi termochimici e biochimici. I primi sfruttano il calore per scindere la biomassa in monomeri più semplici e generare energia elettrica o termica con l'ottenimento di gas, che possono essere usati poi come combustibili o reagenti di partenza. I trattamenti biochimici sfruttano, invece, l'azione dei batteri o enzimi per degradare la biomassa, grazie alla digestione anaerobica ottenendo bio-gas, CO<sub>2</sub> o metano, invece, tramite la fermentazione si può ottenere bio-etanolo.

Nello specifico i principali metodi termochimici comprendono:

- Combustione
- Gassificazione
- Pirolisi
- Steam explosion

La combustione è un processo che consiste nel trattamento della biomassa ad elevata temperatura, intorno ai 1500°C, con eccesso di ossigeno, trasformando il materiale in H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. Questo è uno dei processi più semplici per ottenere energia termica, sotto forma di vapore utilizzato per muovere le turbine e generare energia elettrica. Parametro importante per ottenere una buona combustione è l'umidità del campione utilizzando una biomassa con un contenuto di acqua inferiore al 30%<sup>[18]</sup>.

La gassificazione è un processo che consiste nell'ottenere un combustibile gassoso da biomassa<sup>[18]</sup>. Il trattamento avviene ad elevate temperature intorno 900-1000°C, con un controllo maggiore della quantità di O<sub>2</sub>. In questo modo la biomassa viene ossidata in modo controllato ottenendo delle frazioni gassose di H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O e CO, che poi vengono purificate. Il metano prodotto, può essere usato come combustibile, nello stesso impianto di produzione, con basso potere calorifico. Invece la miscela di *syngas* CO+ H<sub>2</sub> è utilizzata per il processo di Fischer-Tropsch e per la produzione di metanolo o paraffine lineari.

La pirolisi, invece, è un trattamento che avviene a 400-800°C, con basso contenuto d'acqua (<15%), in assenza di ossigeno eccetto quello contenuto nella materia stessa. Dalla pirolisi si ottengono frazioni solide, liquide e gassose.

La parte solida contiene un potere calorifico elevato, ottimo per essere usato come combustibile.

La parte liquida definita come bio-olio è formata da idrocarburi aromatici, paraffine ed olefine; infine la parte gassosa è CO e CO<sub>2</sub>, usata per produrre elettricità<sup>[18]</sup>.

Lo *steam explosion* è un pretrattamento dove il materiale lignocellulosico è esposto a un vapore saturo ad alta pressione ad una temperatura di 160-260°C e una pressione di 5-50 atm per pochi minuti. La pressione viene gradualmente rilasciata e il vapore si espande all'interno della matrice lignocellulosica causando la separazione delle fibre dalla parete cellulare. L'idrolisi e la solubilizzazione dell'emicellulosa possono essere fatte a bassa temperatura e a lungo tempo (190°C, 10 minuti) o temperatura elevata a breve tempo (270°C 1 minuto)<sup>[19]</sup>.

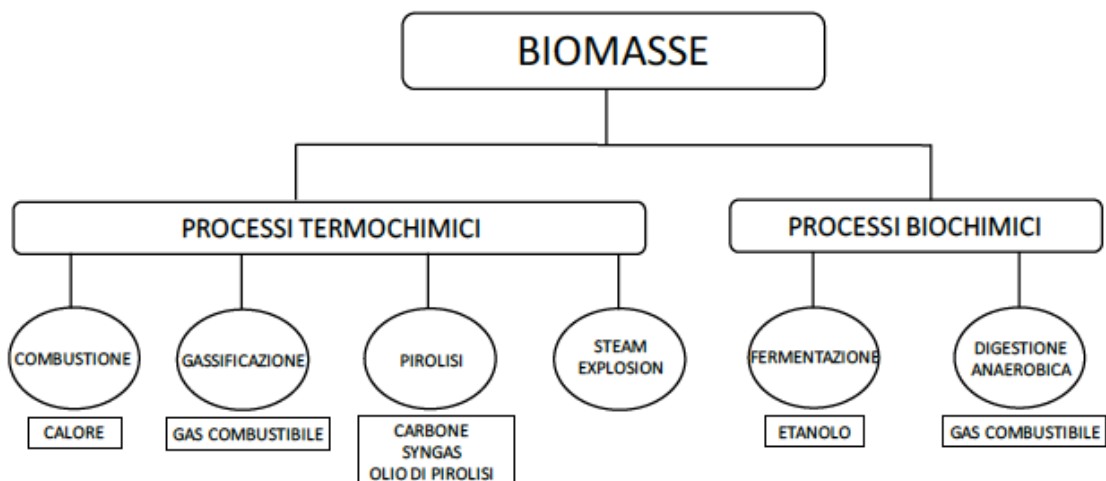


Figura 1. 2 Schema dei principali trattamenti delle biomasse

I processi di tipo biochimico, invece, sono di due tipi:

- Fermentativi
- Digestione anaerobica

La maggior parte della biomassa composta da lignina o gli scarti agricoli subiscono un'idrolisi enzimatica per ottenere zuccheri esosi e pentosi.

I processi metabolici fermentativi che producono principalmente zuccheri, invece, hanno permesso di ottenere un grande numero di molecole chimiche di base, considerando sempre come limite la produttività dei microbi che porta a rese basse e costi eccessivi. Tra i più importanti processi si trova la produzione di bio-etanolo e di dioli come 1,3-propandiolo, 1,4-butandiolo<sup>[20]</sup>.

### 1.2.3 Le molecole piattaforma

Dopo aver separato la lignina ottenendo la cellulosa e l'emicellulosa queste subiscono successive trasformazioni per essere trasformate in molecole semplici. La trasformazione di questi polimeri richiede l'uso di trattamenti chimici o enzimatici; per esempio la cellulosa a causa della sua natura cristallina ha bisogno di condizioni molto spinte per essere trasformata (idrolisi acida) e poi di enzimi specifici per ottenere il glucosio, il fruttosio e altri zuccheri. Una volta ottenuti i monomeri questi si sottopongono ad altri processi fermentativi per ottenere le molecole piattaforma. Il dipartimento dell'energia degli Stati Uniti (DOE) nel 2009 ha evidenziato l'opportunità di ottenere le 12 molecole piattaforma più promettenti le migliori opportunità chimiche per i carboidrati.

Tabella 1.1 Molecole piattaforma derivante da carboidrati<sup>[1]</sup>

Molecole piattaforma
Etanolo
Furfurale
5-HMF
2,5-FDCA
Glicerolo
Isoprene
Acido lattico
Acido succinico
Acido 3-idrossipropoico
Acido levulinico
Sorbitolo
Xilitolo

Ogni molecola è stata selezionata secondo alcuni criteri: valutando gli zuccheri di partenza, i parametri di reazione, come ad esempio, la tossicità di produzione e la fine del ciclo di vita. In modo più specifico i criteri di sostenibilità sono selezionati su quattro aspetti diversi:

- Mantenimento della funzionalizzazione originale della struttura carboniosa
- Reazione che rispetta i principi della Green Chemistry
- Livello della tossicità della molecola piattaforma sintetizzata
- Livello di riuso e di applicazione finale<sup>[1]</sup>.

### 1.3 Le bioplastiche

Nell'industria petrolchimica circa l'80% dei prodotti chimici non carburante, sono dedicati alla produzione di polimeri. Inoltre, la crescita di domanda di materie plastiche è in aumento e si stima che alla plastica ci vogliono più di 100 anni per degradare completamente. Inoltre si vuole ridurre l'uso di plastiche o sostituire la plastica non biodegradabile con bioplastiche prodotte in modo sostenibile e che siano degradabili. Per ridurre la domanda di petrolio per la produzione di plastiche la ricerca si è incentrata sullo sviluppo di polimeri derivanti da risorse rinnovabili, soprattutto biomassa.

La plastica biodegradabile per prendere parte nella bioeconomia circolare è progettata per essere completamente biodegradata a CO<sub>2</sub> in pochi mesi o anni.

Attualmente la maggior parte delle bioplastiche sono prodotte da materie prime agricole. L'uso di biomassa per la produzione di plastica entra in competizione con i terreni

coltivabili, acqua dolce e cibo, non rispecchiando i principi della SDG, cioè le Nazioni Unite sostenibili per lo sviluppo. La complessità molecolare della biomassa vegetale e batterica fornisce una ricchezza di bio-base naturale per i polimeri e materie prime monomeriche. Le plastiche possono derivare da polimeri naturali come l'amido o da plastica *bio-based* come poli(idrossialcanoati) (PHA), acido polilattico (PLA), polietilene rinnovabile e PVC. L'uso di bioplastiche nell'industria dell'imballaggio per alimentari come bottiglie di plastica, contenitori per alimenti e vaschette, attualmente fatte in polietilenterftalato (PET), potrebbero contribuire a una diminuzione dei rifiuti plastici. Il riciclaggio globale per questo tipo di rifiuto è ancora del 20%, inoltre il degrado è spesso solo parziale e in molti casi porta alla formazione di microplastiche e di costituenti tossici<sup>[20]</sup>.

Le plastiche biodegradabili possono avere una formulazione che può controllare il tempo di vita del prodotto. Per esempio si potrebbe progettare un polimero per le bottiglie di plastiche per l'acqua che abbia una durata di conservazione di 2-5 anni e degradarsi in condizioni specifiche.

Per avere un mercato competitivo bisogna migliorare la biotecnologia e le tecniche di lavorazione delle materie prime, in modo tale da avere prestazioni migliori e ridurre i costi delle bio-plastiche.

Lo sviluppo delle industrie di produzione di bioplastiche ha i seguenti obiettivi:

- Aumentare la sostenibilità dei prodotti sostituendo le materie prime del petrolchimico. Molti prodotti bioplastici hanno origine da piante o può essere un mix tra miscele di bioplastica/ e prodotti derivanti da petrolio.
- Una nuova frontiera può essere quella di ampliare e/o diversificare la produzione di nuove bioplastiche che abbiano le stesse proprietà (o addirittura superiori) rispetto alle plastiche a base petrolifera, cercando di sviluppare nuove miscele polimeriche con proprietà superiori sia chimiche sia fisiche.

Per usufruire dei vantaggi sopra menzionati servirebbe uno sviluppo delle industrie per lo stoccaggio delle materie prime al fine di avere un'espansione dell'industria bioplastica. In questa prima fase, l'importo principale è dato dai materiali di scarto come residui colturali<sup>[20]</sup>.

#### 1.4 Il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ottenimento e usi

Il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) grazie ai suoi gruppi funzionali è tra le molecole piattaforma più interessanti a livello industriale, siccome è possibile ottenere da essa dei derivati ad elevato valore aggiunto. È una molecola che si ricava dal glucosio a seguito di diversi processi che si basano principalmente su tre step<sup>[3]</sup>.

- Depolimerizzazione della cellulosa
- Isomerizzazione del glucosio in fruttosio
- Deidratazione del fruttosio in HMF

In questa sintesi è molto importante lavorare ad alta temperatura, facilitando sia l'idrolisi della cellulosa e a seguire la deidratazione in HMF.

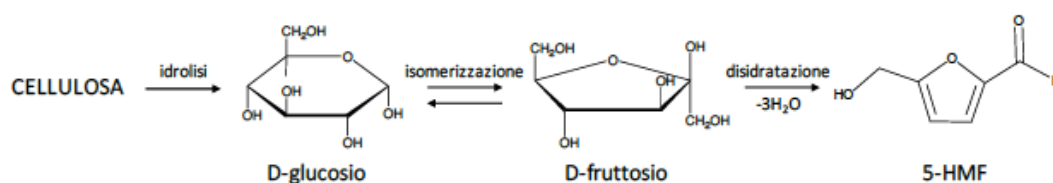


Figura 1. 3 Reazione della cellulosa in HMF

I catalizzatori per la reazione in figura 1.3 possono essere diversi:

- Acidi inorganici come  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- Sali metallici come  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ , inoltre questi catalizzatori portano a risultati migliori se in reazione viene utilizzando un liquido ionico.
- Zeoliti

È importante a livello industriale anche la separazione dell'HMF dalla miscela di reazione. Uno dei processi sviluppati è l'estrazione liquido-liquido in cui i solventi proposti sono stati l'etil acetato e il butanolo; poi grazie a successiva distillazione vengono recuperati. Se si utilizzano solventi non volatili per la sintesi dell'HMF è necessario fare ricorso alla distillazione sottovuoto, la quale risulta essere un processo estremamente costoso<sup>[21]</sup>.

L'HMF grazie alla presenza dei suoi due gruppi funzionali può essere utilizzato per diverse reazioni come ossidazione, idrogenazione, idrolisi del legame C-O, dissociazione e polimerizzazione<sup>[21]</sup>. L'HMF ha un punto di fusione di  $30^\circ\text{C}$  e a temperatura ambiente tende a fondere parzialmente, rendendo l'uso impossibile, infatti, è importante

conservarlo in un luogo freddo e asciutto. L'HMF è stabile in ambiente neutro, invece in ambiente acido l'anello furanico si apre formando acido levulinico e acido formico, causando la formazione di oligomeri<sup>[2]</sup>.

Anche in ambiente basico l'HMF può degradare formando degli oligomeri. La condensazione degli anelli aromatici avviene mediante l'attivazione del gruppo aldeidico<sup>[2]</sup>, come mostrato in figura 1.4.

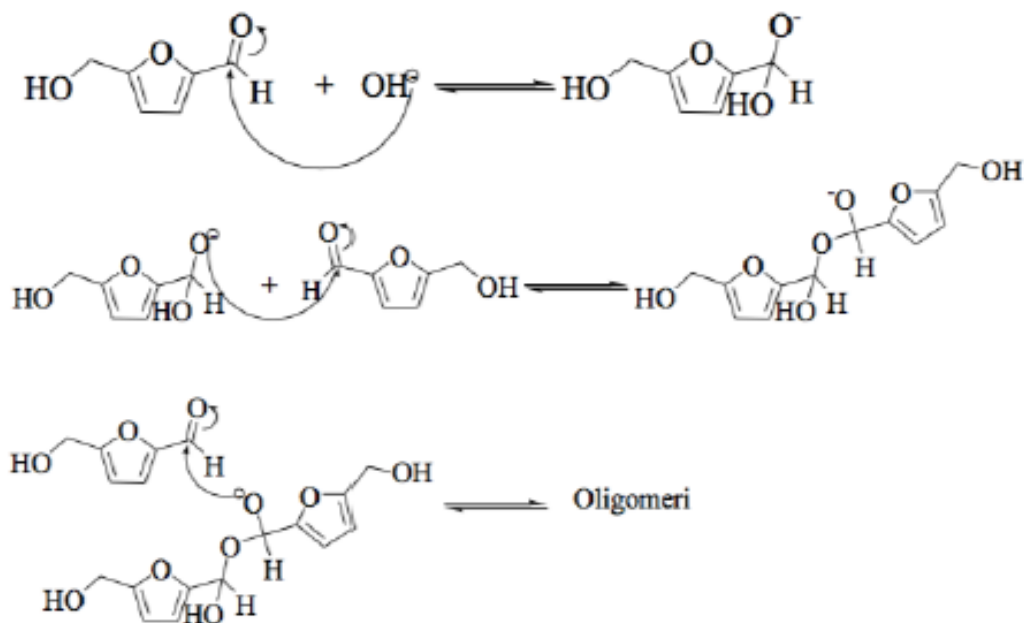


Figura 1. 4 Schema di reazione della degradazione di HMF in ambiente basico<sup>[2]</sup>

Tra le reazioni d'interesse a livello industriale si trova l'ossidazione selettiva dell'HMF che porta alla formazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico, come riportato in figura 1.5.

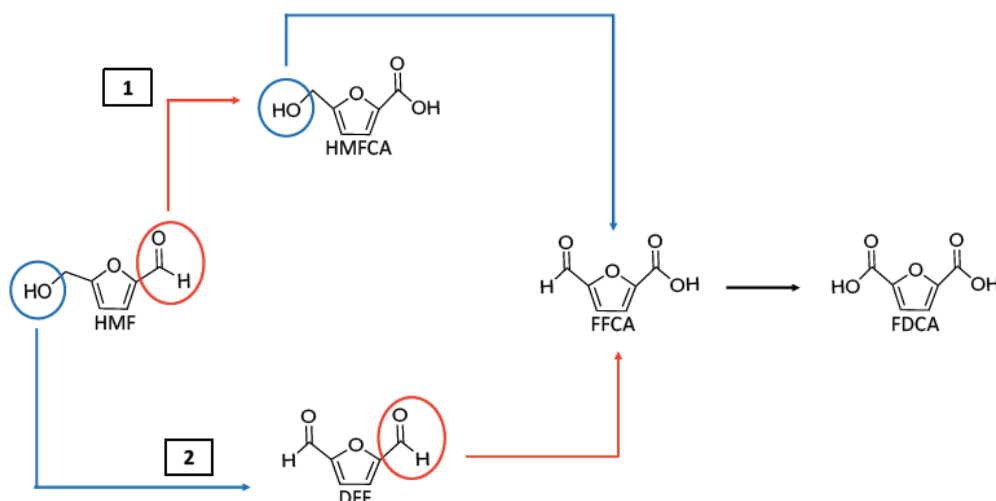


Figura 1. 5 Schema ossidazione HMF

Data la presenza dei due gruppi funzionali presenti nella molecola di HMF, è possibile che abbiano luogo due percorsi per la formazione di FDCA.

Se viene ossidata prima la funzione aldeidica, il primo intermedio che si forma è l'acido idrossimetilfurancarbossilico (HMFA) e nel secondo step si ossida il gruppo idrossido formando l'acido formilfurancarbossilico cioè FFCA, mentre nell'ultimo passaggio ossidativo si ha l'ottenimento dell'acido 2,5-furandicarbossilico FDCA.

Il secondo percorso di reazione possibile, invece, prevede la prima ossidazione sul gruppo idrossilico, formando così il diformilfurano o DFF, che poi ossidando uno dei due gruppi aldeidici si ottiene FFCA e poi FDCA.

La DFF è un interessante *starting materials* per farmaci, polimeri furanici e resine urea-furaniche. Invece FDCA ha una struttura simile all'acido tereftalico e all'acido adipico, per questo motivo può essere utilizzato come sostitutivo green per poliammidi, poliesteri e poliuretani<sup>[22]</sup>.

#### 1.4.1 Sintesi e applicazione acido 2,5-furandicarbossilico

L'acido 2,5-furandicarbossilico è stato individuato come uno dei potenziali *building-blocks* per la produzione di *chemicals* da alto valore aggiunto derivante da bio-risorse. L'FDCA è un potenziale sostitutivo dell'acido tereftalico come monomero per la produzione del polietilentereftalato (PET)<sup>[4]</sup>. Si è dimostrato che il PEF, il polietilenfuranoato, polimero del monomero FDCA e l'etilen glicole, ha performance migliori del PET. Innanzitutto il PEF ha una permeabilità all'ossigeno, all'anidride carbonica e all'acqua migliore, oltre proprietà meccaniche e termiche superiori. A livello industriale è stata valutata la possibilità di applicare i processi industriali già impiegati per la

produzione di acido tereftalico per la produzione di FDCA. Tuttavia, l'uso di solventi corrosivi (acido acetico) e catalizzatori omogenei ha spinto la comunità scientifica a valutare la possibilità di sviluppare catalizzatori in grado di operare in solvente acquoso. In tale contesto, si è dimostrato che i catalizzatori supportati a base di metalli nobili<sup>[25]</sup>, come oro<sup>[6,26,7]</sup>, palladio<sup>[27]</sup>, platino<sup>[28]</sup>, rame<sup>[6,16]</sup> e leghe a base di Au/Cu<sup>[6,26,27]</sup> e Au/Pd<sup>[25,27]</sup> con differenti rapporti molari, sono altamente attivi in tale reazione. Al di là della natura chimica e fisica delle nanoparticelle si è evidenziato come anche il supporto abbia una sua influenza, e i supporti più investigati sono gli ossidi inorganici quali TiO<sub>2</sub><sup>[25,6,26,27,7]</sup> o CeO<sub>2</sub><sup>[27,7]</sup>.

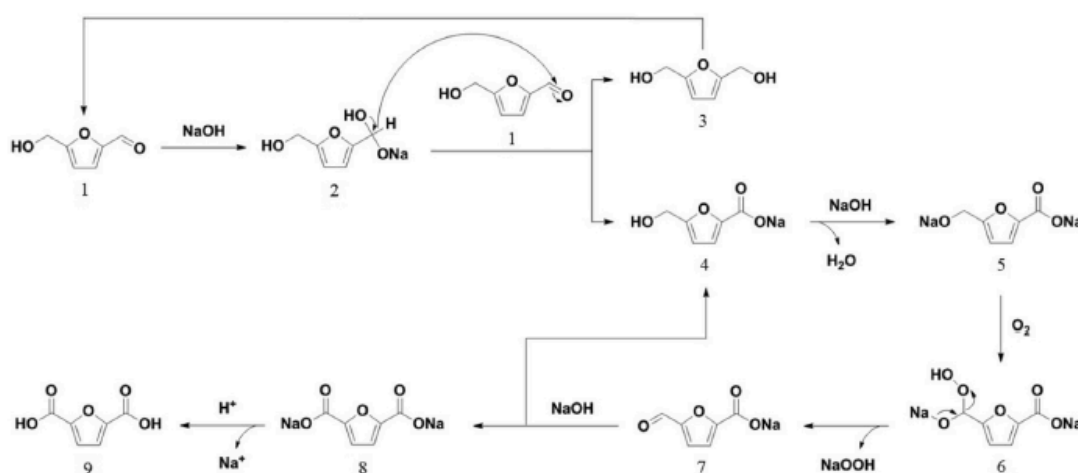


Figura 1. 6 Meccanismo proposto per l'ossidazione aerobica dell'HMF, promosso dall'NaOH in DMF<sup>[5]</sup>.

Per quanto riguarda l'effetto della natura chimica delle nanoparticelle sull'attività dei catalizzatori è dimostrato come questa aumenti utilizzando delle leghe bimetalliche, non solo grazie alla combinazione delle proprietà relative alla presenza dei due metalli, ma anche a nuove proprietà combinate dal loro effetto sinergico.

L'effetto sinergico dipende dalla struttura della superficie elettronica diversa combinata tra i due atomi determinando l'effetto “*strain*” e l'effetto lega.

L'effetto *strain* è dovuto a un'evoluzione del tipo di legame tra i due atomi metallici e l'effetto lega è determinato da un cambiamento dell'interazione del legame eterometallico degli atomi in superficie nella nanoparticella, cambiando così la struttura elettronica<sup>[27]</sup>.

Il rapporto molare tra i due metalli è essenziale per la selettività della reazione; si è dimostrato che nei sistemi Au/Cu e Au/Pd, il contenuto di Au è cruciale, infatti, aumentando la quantità di oro nella lega la selettività per FDCA aumenta<sup>[27]</sup>.

La scelta del supporto inorganico ha un ruolo fondamentale, l'uso di  $\text{CeO}_2$  ha un effetto dannoso per la produzione di FDCA rispetto a  $\text{TiO}_2$ . Infatti, l'ossido di cerio, quando è presente un secondo metallo nella fase attiva sembra impedire l'interazione tra l'oro e il reagente<sup>[27]</sup>.

## CAPITOLO 2

### STUDIO E APPLICAZIONE DELLE MEMBRANE POLIMERICHE CATALITICHE

#### 2.1 Introduzione

In questo capitolo viene trattata la preparazione delle membrane polimeriche catalitiche e il ruolo industriale in cui sono inserite. Si tratterà della tecnica con cui vengono preparate, l'elettrofilatura, il set up della strumentazione e i parametri che influenzano le proprietà delle membrane ottenute. Si spiegherà la scelta dei vari parametri strutturali ed ambientali che determinano la morfologia delle fibre polimeriche. Infine saranno descritti i polimeri utilizzati in questo lavoro e la loro preparazione.

#### 2.2 Preparazione ed applicazione delle membrane polimeriche in catalisi.

L'applicazione di membrane in reazioni catalitiche ha suscitato notevole interesse, poiché in un solo step permette di avere sia la conversione al prodotto finale che la separazione in un unico reattore catalitico. I reattori a membrana sono utilizzati in alcune reazioni importanti come le deidrogenazioni, la *water-gas shift*, lo *steam-reforming* del metano, le deidrogenazioni ossidative degli idrocarburi e l'ossidazione del metano.

I reattori a membrana presentano vari vantaggi: innanzitutto la rimozione di un prodotto della miscela di reazione spostando l'equilibrio chimico e aumentandone la resa, anche a basse temperature; in questo modo si evitano reazioni parassite o fenomeno di *cooking*; la rimozione continua del prodotto di reazione, inoltre, aumenta la velocità della reazione stessa, rimuovendo selettivamente un prodotto intermedio evitando reazioni consecutive<sup>[36]</sup>. Un altro vantaggio è il miglioramento della selettività: il ruolo della membrana è di dosare un reagente come un'aggiunta controllata limitando in questo modo reazioni collaterali o le successive reazioni del prodotto. L'aggiunta controllata permette anche di prevenire la disattivazione del catalizzatore ed evitare un pericoloso aumento di temperatura nelle reazioni esotermiche<sup>[9]</sup>. Le membrane ceramiche sono risultate interessanti poiché grazie alla loro elevata porosità possono essere usate come supporto per le fasi attive da usare nelle reazioni di riduzione o ossidazione<sup>[30]</sup>.

In questi anni ha suscitato particolare interesse l'uso di membrane polimeriche che risultano più versatili di quelle metalliche o ceramiche, e i costi sono inferiori. Le membrane si basano su polimeri gommosi o vetrosi. Quando un polimero amorfo viene riscaldato passando alla temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ ; il polimero passa dallo

stato vetroso a quello gommoso, aumentando la permeabilità ai gas e diminuendo la selettività, mentre polimeri vetrosi consentono di ottenere un'elevata purezza del prodotto finale ma bassa permeabilità ai gas. A parte la necessità di ottenere membrane polimeriche resistenti alle alte temperature o a condizioni di reazione drastiche, un parametro di processo da massimizzare è la permeabilità della membrana. Le prestazioni di una membrana polimerica possono essere migliorate diminuendone lo spessore (utilizzando tecniche opportune per la loro sintesi) o sviluppando nuovi materiali. I principali fattori fisico-chimici che influenzano la permeabilità ai gas e la permeaselettività dei polimeri sono: la mobilità delle catene polimeriche, la spaziatura intersegmentale (misura del volume libero medio del polimero), interazioni reagente-polimero<sup>[9]</sup>. Le membrane polimeriche necessitano temperature di funzionamento più basse al fine di evitare danni e attacchi più aggressivi dei prodotti chimici impiegati nella reazione rispetto alle membrane inorganiche o metalliche. Tuttavia esistono polimeri che possono resistere in condizioni più difficili come il Nafion, il polivinildiene fluoruro e le poliammidi<sup>[8]</sup>. Se le reazioni avvengono in condizioni non drastiche si possono utilizzare membrane polimeriche che fungono sia da catalizzatore che da separatore, questo tipo di processo viene chiamato separazione reattiva.

Le membrane catalitiche di tipo polimerico sono classificate di tre tipi:

- a) membrane cataliticamente attive b) intrinsecamente attiva c) inerti.

Nelle membrane cataliticamente attive il catalizzatore è intrappolato all'interno della matrice polimerica.

Le membrane intrinsecamente attive invece è la membrana che funge da catalizzatore nella reazione. Nelle membrane cataliticamente inerti, la membrana trattiene il catalizzatore nel volume del reattore e agisce da barriera per drenare i reagenti e fornire i prodotti<sup>[8]</sup>.

Le membrane polimeriche possono essere prodotte con diverse tecniche le più note sono: la tecnica del *coating* in cui uno strato polimerico è fatto aderire a un substrato per ottenere una membrana composita. La tecnica della fase inversa il polimero diventa solido cambiando il solvente, ottenendo una determinata morfologia della membrana. Nel *sintering* le particelle di polimero sono sottoposte ad alta pressione ed alta temperatura al fine di ottenere membrane porose costituite da polimeri insolubili. Per ottenere un polimero semicristallino si usa lo *stretching*, in cui si ha la formazione di un film polimerico ottenuto per estrusione<sup>[36]</sup>. La tecnica utilizzata nel lavoro di tesi è

l'elettrofilatura, che consiste nell'ottenimento di nano-fibre polimeriche grazie allo stiramento dovuto all'applicazione di un campo elettrico.

### 2.3 Tecnica dell'elettrofilatura

La tecnica dell'elettrofilatura o *electrospinning* consente di ottenere delle fibre continue con diametri ridotti (da poche centinaia di nanometri a qualche micrometro), partendo da soluzioni polimeriche, sfruttando l'azione di un campo elettrico.

Il setup utilizzato per questa tecnica consiste:

- Un generatore di potenziale ad alto voltaggio
- Una pompa volumetrica dosatrice in cui si alloggia la siringa contenente la soluzione polimerica
- Una siringa di vetro o plastica, munita di ago
- Un collettore su cui si depositano le fibre per formare la membrana

L'ago è collegato a un tubicino di plastica resistente ai solventi organici. La scelta del collettore dipende da quale orientazione spaziale delle fibre si vuole ottenere, può essere cilindrico o rotante, piatto o ad elettrodi paralleli. La soluzione all'interno della siringa viene spinta dalla pompa all'interno del canale fino all'ago, quando viene applicato il potenziale la soluzione si carica positivamente e viene attratta dalla messa a terra. Durante il processo di filatura il solvente evapora, e il getto continuo di soluzione solidifica a formare la fibra<sup>[30]</sup>.

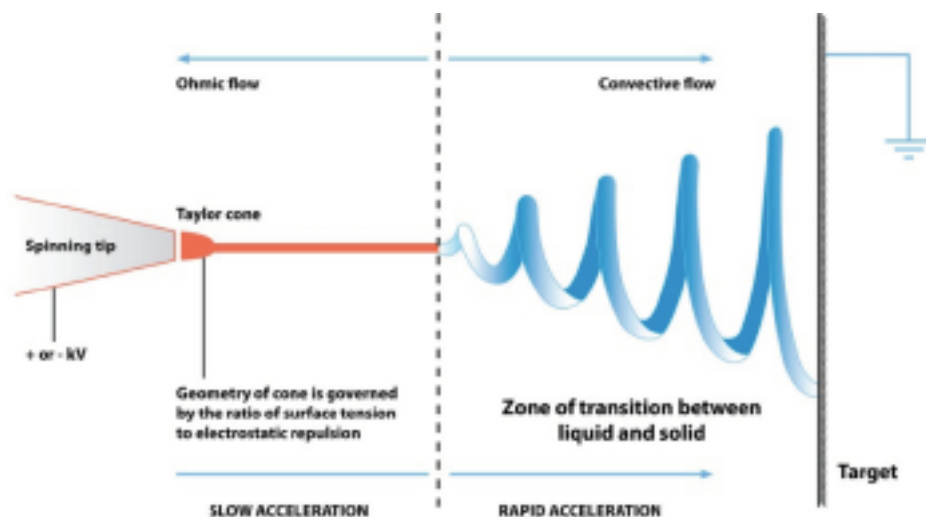


Figura 2. 1 Processo di formazione fibre tramite *electrospinning*<sup>[31]</sup>

Nel dettaglio il processo si basa sull'applicazione dell'alta tensione alla soluzione polimerica che a causa della sua deformazione della goccia in un cono detto "cono di

Taylor” da cui parte un getto continuo quando si raggiunge una tensione critica; questo parametro varia da polimero a polimero. Il diametro della nanofibra dipende da molti parametri, come spiegato nel paragrafo successivo<sup>[31]</sup>.

## **2.4 Parametri elettrofilatura**

Esistono diversi fattori che influenzano l'*electrospinning*; e sono classificati come parametri di *electrospinnig*, di soluzione e ambientali.

I parametri di *electrospinning* includono: il campo elettrico applicato, la distanza tra ago e collettore, la portata e il diametro dell'ago. I parametri di soluzione includono invece il tipo di solvente, la concentrazione del polimero, la viscosità e la conducibilità della soluzione. Infine i parametri ambientali comprendono l'umidità e la temperatura<sup>[31]</sup>.

### **2.4.1 Parametri soluzione polimerica**

I parametri relativi direttamente alla soluzione polimerica sono fra i più importanti per ottenere fibre con specifiche caratteristiche morfologiche<sup>[32, 33]</sup>.

#### **Concentrazione e viscosità**

La viscosità della soluzione, determinata dalla concentrazione polimerica all'interno del solvente, è uno dei parametri fondamentali per determinare la morfologia e la dimensione delle fibre durante la filatura. Aumentando la concentrazione di una soluzione polimerica si può influenzare anche la tensione superficiale<sup>[33]</sup>. La viscosità della soluzione polimerica dipende dalla forma della molecola, dal suo peso molecolare, dalla natura idrofila, dall'interazione del polimero con il solvente. Poiché durante il processo di *electrospinning* le nanofibre vengono allungate in modo uniassiale grazie alle forze elettrostatiche in un processo continuo, la viscosità deve essere adeguata, se troppo bassa si possono formare delle fibre non omogenee in cui sono presente dei “beads”. La relazione tra viscosità e diametro della fibra, in cui se la viscosità è bassa la fibra presenterà delle interruzioni, al contrario, in caso di alta viscosità, invece, le fibre avranno un diametro maggiore. Per evitare la formazione di *beads* e ottenere delle fibre omogenee è inoltre essenziale che la tensione superficiale della soluzione sia bassa<sup>[34]</sup>.

#### **Peso molecolare**

Il peso molecolare del polimero dipende dal numero di concatenamenti fisici tra le catene (*entanglements*). A un elevato peso molecolare corrisponde un alto numero di concatenamenti, con conseguente elevata viscosità del polimero<sup>[34]</sup>.

#### **Tensione di vapore**

La tensione di vapore è un parametro che dipende dal solvente utilizzato, dato che le fibre non si devono ridisciogliere parzialmente in esso. Il solvente, infatti, deve

evaporare prima di raggiungere il collettore. Più la tensione superficiale è bassa, più il solvente evaporerà con facilità, ottenendo delle fibre senza *beads*, usando dei campi elettrici meno intensi<sup>[35,36]</sup>.

### **Conducibilità**

Anche la conducibilità della soluzione è un parametro essenziale, infatti, il getto trasporta un enorme quantità di cariche elettriche. Nel caso di solventi a bassa conducibilità l'aggiunta di sali aiuta a migliorare l'allungamento del getto formando delle fibre omogenee<sup>[34,36]</sup>.

### **2.4.2 Parametri strumentali**

I parametri strumentali sono rilevanti per quanto riguarda la struttura macroscopica e microscopica della membrana al fine di ottenere una struttura fibrosa omogenea e priva di difetti.

### **Voltaggio**

Nel processo di *electrospinning* il campo elettrico applicato collegato all'ago metallico deforma la gocciolina sferica in un cono di Taylor e forma le nanofibre. La tensione a cui si forma il cono è chiamata tensione di soglia (o critica), questo valore varia a seconda della soluzione polimerica. Il campo elettrico ha un effetto sul diametro della fibra: a campi elettrici alti si ha un maggior allungamento dovuto a forze elettrostatiche maggiori ottenendo un diametro minore, ma un aumento eccessivo oltre il valore critico comporta la formazione di nanofibre con *beads*, con evaporazione del solvente più rapida<sup>[36]</sup>. Un diametro maggiore, al contrario, è provocato da tensioni minori a causa di una diminuzione delle dimensioni del cono di Taylor<sup>[31,36]</sup>.

### **Velocità di flusso**

Il flusso della soluzione polimerica attraverso l'ago metallico determina la morfologia delle nanofibre, la portata critica dipende dalla soluzione polimerica. L'aumento e la diminuzione della portata influisce sulla dimensione del diametro della nanofibra. La formazione di perline può avvenire a causa della non evaporazione del solvente e del basso allungamento della soluzione dall'ago al collettore a causa di un aumento di portata<sup>[32]</sup>.

### **Distanza ago collettore**

La morfologia della nanofibra potrebbe essere influenzata dalla distanza semplicemente perché dipende dall'evaporazione del solvente. Le nanofibre con diametro grande o che presentano difetti si formano quando la distanza è ridotta, al contrario a distanza maggiore il diametro è più piccolo.

### **2.4.3 Parametri ambientali**

Le condizioni di umidità e temperatura esterne influiscono sul processo di elettrofilatura, la correlazione tra questi parametri e la tipologia di polimero è ancora poco esplorata.

#### **Temperatura e umidità**

I parametri ambientali influiscono sulla morfologia della nanofibra, soprattutto sul suo diametro. L'umidità può creare strutture porose; la goccia d'acqua che condensa sulla superficie nel getto polimerico e nel contempo il solvente subisce successivamente una veloce evaporazione provocando dei pori nella struttura fibrosa.

La temperatura invece aumenta la velocità di evaporazione del solvente diminuendo anche la viscosità del polimero diminuendo il diametro della fibra<sup>[32]</sup>.

### **2.5 Fibre di PVA-PAA**

Il polivinilalcol PVA è un polimero altamente idrofilo, non tossico, semicristallino e biocompatibile, inoltre ha eccellenti proprietà come solubilità in acqua e permeabilità ai gas. Il PVA disponibile in vari gradi d'idrolisi (quantità di OH presenti nel polimero), perché si sintetizza idrolizzando il polivinilacetato (PVAc). Il grado d'idrolisi influenza la resistenza meccanica, infatti, un PVA contenente l'87- 88% di OH ha una resistenza minore rispetto a uno di 98-99,9%, inoltre ha una capacità minore di interagire con altri polimeri polari<sup>[31]</sup>. Le fibre di PVA solitamente vengono modificate mediante reticolazione chimica o fisica per migliorare le sue proprietà meccaniche e la sua resistenza all'acqua, uno dei metodi è filare il PVA miscelato ad acido poliacrilico (PAA) e poi modificato chimicamente tramite trattamento<sup>[31,37]</sup>, si formano, in questo modo, dei punti di reticolazione (figura 2.2).

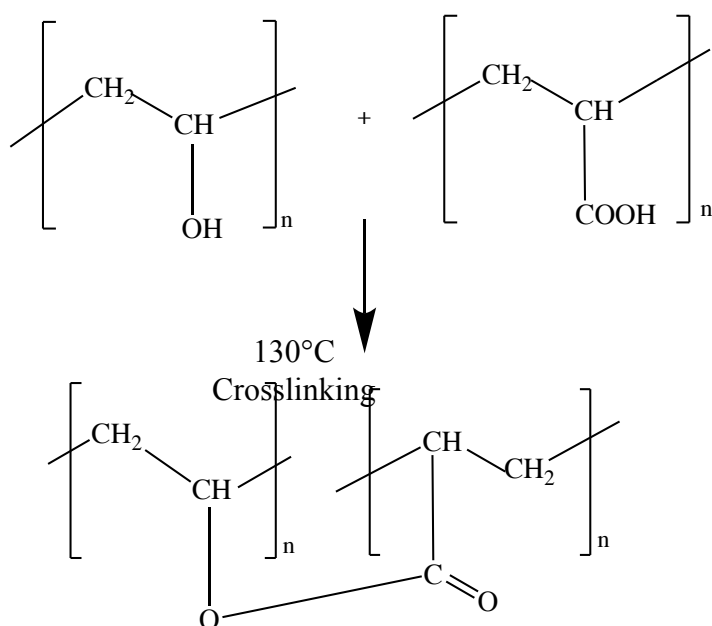


Figura 2. 2 Reazione chimica tra PVA e PAA durante trattamento termico

Il trattamento termico tra PVA e PAA provoca un'esterificazione tra il gruppo idrossile del PVA e il carbossile del PAA. Con caratterizzazione IR si verifica la formazione del nuovo legame, infatti, le membrane nanofibrose che non hanno subito trattamento termico mostrano una gran quantità di gruppi idrossilici (relativa ai gruppi  $\text{-OH}$  del PVA), con assorbimento a  $3400\text{ cm}^{-1}$ ; un altro segnale molto chiaro è lo *stretching* del  $\text{-C=O}$  a ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) che dopo trattamento termico subisce uno *shift* a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , dovuto all'esterificazione. Un altro test per verificare l'effettiva reticolazione consiste nell'immergere la membrana in acqua a  $90^\circ\text{C}$ , se il *crosslinking* è avvenuto la membrana non si scioglie<sup>[38]</sup>.

I parametri per l'elettrofilatura della miscela PVA-PAA sono riportati in letteratura, ma a causa di fattori ambientali in ogni laboratorio questi devono essere riottimizzati; il solvente principalmente utilizzato è l'acqua<sup>[40]</sup> o una miscela solvente di acqua ed etanolo<sup>[39]</sup>.

Le membrane costituite da fibre di PVA-PAA sono utilizzate come filtri antibatterici per l'aria<sup>[38]</sup>, per applicazioni biomedicali<sup>[41]</sup>, drug-delivery<sup>[39]</sup>, sensori di gas<sup>[39]</sup>.

## 2.6 Fibre di HYTREL®

L'elastomero in poliestere termoplastico Hytrel® è un copolimero commerciale della DuPont, tra le sue caratteristiche principali ha un'ottima resistenza a fatica da flessione e un isteresi simile a una molla, con ottima tenacità e resistenza al *creep*. A basse temperature risulta flessibile, poiché la sua temperatura di transizione vetrosa è di  $-45^\circ\text{C}$ ,

e conserva le sue proprietà meccaniche ad alte temperature. Il suo utilizzo è stato esplorato per ridurre il peso in alcuni componenti automobilistici, per materiale elettrico ed elettronico e altri prodotti commerciali di consumo. Hytrel<sup>®</sup> è un copolimero a blocchi costituito da un segmento “hard” (cristallino) di polibutilentereftalato e un segmento “soft” (amorfo) formato da polietere, le proprietà sono determinate dal rapporto tra segmenti hard e soft dalla loro composizione. Ogni copolimero Hytrel<sup>®</sup> ha una sigla costituita da una lettera e da numeri: la lettera indica il tipo di polimero, i primi due numeri che indicano la durezza Shore, il terzo numero il codice relativo alla viscosità e l’ultimo numero il codice dello stabilizzante<sup>[42]</sup>.

## CAPITOLO 3

### PARTE SPERIMENTALE

#### 3.1 introduzione

In questo capitolo si è trattato della sintesi e la caratterizzazione delle membrane polimeriche catalitiche. In particolare viene descritta la sintesi dei *sols* di fase attiva della lega oro-palladio per ottenere la dimensioni delle nanoparticelle ottimali e la successiva preparazione di catalizzatori supportati su biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) mediante tecnica dell'*Incipient Wetness Impregnation*. Si è illustrata la procedura per la preparazione delle membrane polimeriche catalitiche mediante la tecnica dell'*electrospinning*.

Si è descritto, inoltre, il metodo impiegato per l'analisi della miscela di reazione, dopo aver eseguito i test catalitici per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) e 2,5-acido furandicarbossilico (FDCA).

#### 3.2 Materie prime utilizzate

In tabella 3.1 si mostra l'elenco delle materie prime che sono state utilizzate durante l'attività di tesi: i precursori metallici per le nanoparticelle, il supporto del catalizzatore in polvere, i polimeri utilizzati per le membrane e i solventi usati sia per le varie sintesi, per il processo di *electrospinning* e per i test catalitici. Per ogni composto è stato descritto lo stato fisico nel quale è stato utilizzato, il suo peso molecolare, la sua purezza e la casa produttrice.

Tabella 3.1 Materie prime utilizzate

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
HAuCl <sub>4</sub>	Solido giallo	393,83		Sigma-Aldrich
PdCl <sub>2</sub>	Solido marrone scuro	177,33		Sigma-Aldrich
NaOH	Pellets bianco	40,00		Sigma-Aldrich
Glucosio	Solido bianco	180,156		Sigma-Aldrich
Polivinilpirrolidone(PVP)	Solido bianco	111		Sigma-Aldrich
Polivinilalcol	Solido bianco	85000- 124000		Sigma-Aldrich
Soluzione acquosa di acido poliacrilico	Liquido viscoso		63	Sigma-Aldrich

TiO <sub>2</sub> (DT 51)	Solido bianco			Millenium
5-idrossimetilfurfurale (HMF)	Solido giallo	126,11	99	AVABiochem
Hytrel® G4774	Pellet giallo			Dupont™
Esafluoroisopropanolo	Liquido trasparente	168,04	<99,5	Sigma-Aldrich

### 3.3 Sintesi delle sospensioni nanoparticellari

Nei capitoli precedenti si è esaltato il ruolo delle nanoparticelle metalliche come fase attiva per la reazione di ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale. Nella fase sperimentale del lavoro di tesi si è utilizzato la lega bimetallica oro/palladio, con rapporto Au:Pd 6:1. Si è scelto di utilizzare questa tipologia di fase attiva perché la loro attività catalitica è stata già studiata in diversi lavori in letteratura<sup>[25,28]</sup>. La procedura per ottenere questa sospensione nanoparticellare è già stata ottimizzata in precedenza.

Si utilizza una sintesi “green”, usando come solvente acqua, il polivinilpirrolidone (PVP) come agente stabilizzante, il glucosio da riducente e l’NaOH per attivare il glucosio e favorire la riduzione dei precursori metallici.

I precursori metallici utilizzati sono acido tetracloroaurico (HAuCl<sub>4</sub>) e palladio dicloruro (PdCl<sub>2</sub>), in rapporti molari riportati in tabella 3.2 .

Tabella 3.2 Rapporti molari reagenti/metallo per la sintesi di nanoparticelle.

Sospensioni	mol [Au <sup>3+</sup> ] (%)	mol [Pd <sup>2+</sup> ] (%)	[PVP] /[Au <sup>3+</sup> ][Pd <sup>2+</sup> ] (mol/mol)	[NaOH]/ [Au <sup>3+</sup> ][Pd <sup>2+</sup> ] (mol/mol)	[glucosio]/ [Au <sup>3+</sup> ][Pd <sup>2+</sup> ] (mol/mol)
Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub>	86	14	3,14	8,00	3,28

La sintesi, mostrata in figura 3.1 è un ossido riduzione in un unico step in cui il glucosio si ossida ad acido gluconico, a causa dei gruppi ossidrilici che attaccano il legame aldeidico, mentre l’oro trivalente si riduce ad oro metallico.

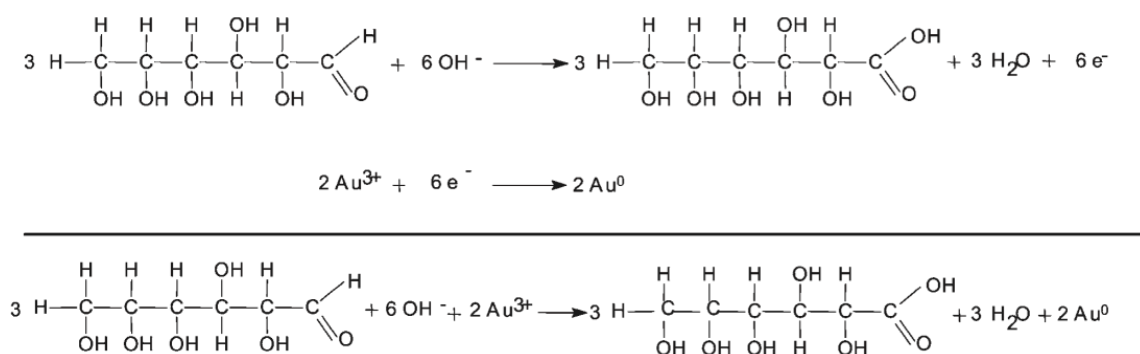


Figura 3. 1 Meccanismo ossidoriduttivo della sintesi delle nanoparticelle

Il processo di sintesi delle nanoparticelle è influenzato da molteplici fattori: temperatura, agitazione del sistema, rapporto metallo/reagenti, raffreddamento della soluzione. Questi fattori sono ottimizzati per ottenere il diametro delle nanoparticelle più piccolo possibile, fattore che determina l'attività catalitica.

Per la sintesi dei *sols* si utilizza un apparato come mostrato in figura 3.2.

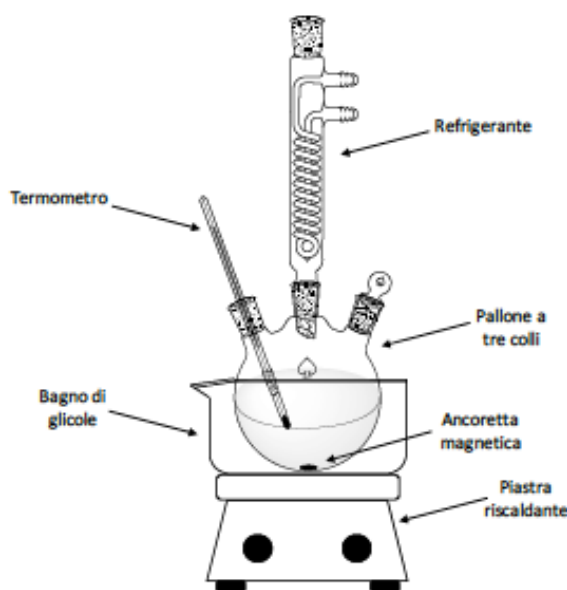


Figura 3. 2 Apparato per la sintesi delle nanoparticelle

La strumentazione si compone di: piastra riscaldante, bagno di glicole, pallone a tre colli, termometro, ancoretta magnetica, refrigerante. La sintesi avviene all'interno del pallone a tre colli, in cui si inserisce la base, lo stabilizzante, il riducente e i precursori metallici. Il bagno di glicole, che viene portato a temperatura di circa 113°C grazie a una termocoppia, permette di avere la temperatura all'interno del pallone desiderata (circa 95°C) e omogenea. La dimensione dell'ancoretta è essenziale per ottenere la dimensione delle nanoparticelle desiderata, infatti, durante la sintesi, si deve creare un vortice. Il refrigerante inoltre, a causa delle elevate temperature, evita che parte dell'acqua evapori.

Le soluzioni sono state preparate in un volume di 100 mL, ottenendo una concentrazione di  $5 \cdot 10^{-4}$  M di moli di metallo. In figura 3.3 viene mostrata la schematizzazione degli step, necessari per la sintesi delle nanoparticelle.

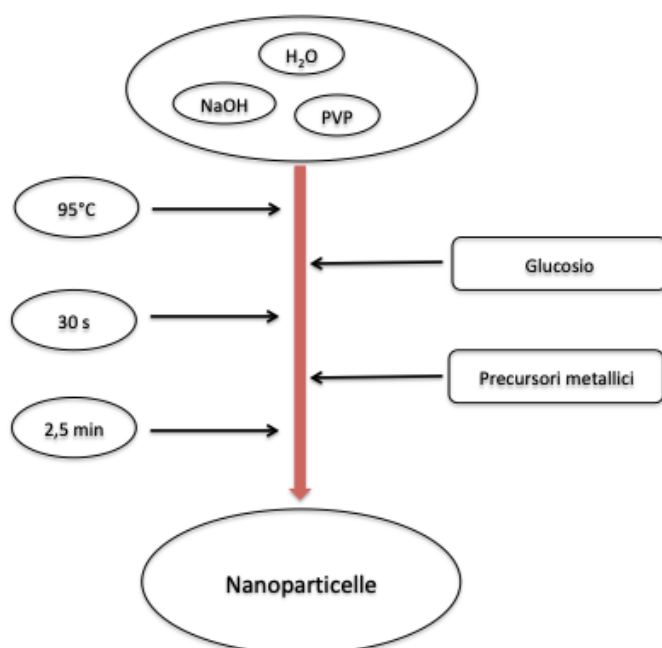


Figura 3. 3 Passaggi per la sintesi dei sols

L'acido tetracloroaurico viene disciolto in 10 mL di acqua contenuta in un becher e a contatto con l'acqua si solubilizza immediatamente, dopo di che si inserisce il  $\text{PdCl}_2$  in quantità tale da mantenere il rapporto 6:1. Il becher viene immerso nel bagno di glicole per permettere la completa dissoluzione del palladio cloruro. Questo passaggio deve essere abbastanza rapido per evitare che l'acqua contenuta nel becher evapori, compromettendo la concentrazione della soluzione.

All'interno del pallone si aggiunge la base, l'idrossido di sodio (NaOH), lo stabilizzante, il polivinilpirrolidone (PVP) e 90 mL di acqua. Nel primo collo viene posizionato il termometro, nel secondo il refrigerante e il terzo viene tappato.

Infine il pallone viene immerso nel bagno di glicole. A questo punto si sceglie l'agitazione: lo *stirring rate* viene aumentato fino a che non si crea un vortice, per la nostra sintesi è necessario avere un valore di 750 rpm utilizzando una ancorretta ovale 3,0 x 1,5 cm. Una volta raggiunta la temperatura di 95°C all'interno del pallone, viene aggiunto il glucosio e quando la soluzione assume un colore giallo limpido, si aggiungono, con un movimento rapido, la soluzione dei precursori metallici. Immediatamente si nota il cambio di colore della soluzione che diventa viola scuro.

Dopo 2,5 minuti il pallone viene rimosso e immerso in un bagno di ghiaccio, per stabilizzare le nanoparticelle ed evitare il loro accrescimento.

### 3.4 Sintesi dei catalizzatori supportati

Per aumentare la stabilità della fase attiva, si è scelto di supportare le nanoparticelle su una polvere a base inorganica. Si è utilizzato come supporto il biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con una struttura cristallina formata completamente da Anatase ( $\text{TiO}_2$  DT-51), facilmente reperibile e a basso costo; oltretutto risulta inerte nei confronti dell' HMF. La tecnica d'impregnazione scelta per supportare le nanoparticelle su  $\text{TiO}_2$  è la *Incipient Wetness Impregnation*.

La tecnica consiste nell'impregnare il solido con un volume di sospensione pari a quello dei pori del supporto. Il carico metallico scelto è di 1,5 %. La quantità di  $\text{TiO}_2$  DT-51 è di 3g e viene pesato su un vetro da orologio. È prelevata la quantità di sospensione per avere il *metal loading* opportuno, cioè circa 47mL. Considerando che il punto di fango viene raggiunto soltanto con l'aggiunta di poche gocce di *sols* e necessario concentrare la sospensione.

La concentrazione è effettuata per centrifugazione (1500 rpm per 20 minuti), utilizzando dei filtri da centrifuga Millipore d50 kDa. I filtri sono composti da una membrana di cellulosa rigenerata, che blocca il passaggio delle nanoparticelle, allontanando altri componenti della sospensione: PVP, acqua e NaOH. Non bisogna superare un tempo di centrifugazione oltre ai 20 minuti perché la forza centrifuga data dallo strumento favorisce l'accrescimento delle nanoparticelle aumentandone la dimensione. Le membrane, dopo l'uso, si conservano in acqua in modo da evitare la rottura all'utilizzo successivo.

Il volume della sospensione è diminuito di un circa 95% dopo centrifugazione e si può iniziare con l'impregnazione. La  $\text{TiO}_2$  dopo esser stata pesata è essiccata in stufa per circa 15 minuti a  $120^\circ\text{C}$ . La sospensione nanoparticellare è fatta gocciolare (circa 6-7 gocce alla volta) sopra la  $\text{TiO}_2$  mediante una pipetta Pauster e il tutto viene amalgamato con una spatolina. Il solido, una volta raggiunto il punto di fango, assume una colorazione grigio scuro dato dalla presenza di  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ , ed è posto in stufa per 15 minuti a  $120^\circ\text{C}$ . In questo passaggio l'acqua si allontana dai pori, ed evaporando le nanoparticelle aderiscono al solido inorganico. Passati 15 minuti il campione risulta secco e privo di acqua e una volta rimosso dalla stufa viene macinato.

Le operazioni d'impregnazione ed essiccamento in stufa sono ripetute circa 4 volte, in modo da terminare la sospensione per avere il giusto *metal loading*. Inoltre non bisogna eccedere con il numero d'impregnazioni perché il calore della stufa può aumentare il diametro delle nanoparticelle. Finita l'impregnazione, il campione rimane in stufa *overnight* a 120°C e poi viene macinato e posto in un vial.

### **3.5 Preparazione delle membrane polimeriche catalitiche**

Le membrane polimeriche catalitiche sono state preparate con la tecnica dell'elettrofilatura. Le fasi attive utilizzate sono a base di una lega bimetallica composta da metalli nobili Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> e il supporto inorganico TiO<sub>2</sub>.

Si sono utilizzati due approcci per l'inserimento della fase attiva: il primo aggiungendo alla miscela polimerica la sospensione acquosa contenente le nanoparticelle e una sospensione alcolica con all'interno TiO<sub>2</sub> e il secondo aggiungendo il catalizzatore in forma solida all'interno del polimero.

#### **3.5.1. Membrane a base di PVA-PAA**

In un primo approccio si sono preparate delle membrane a base di polivil alcol e acido poliacrilico PVA:PAA in cui il rapporto in peso è 55:45 e la concentrazione polimerica globale all'interno del solvente è del 15% in peso. La miscela solvente migliore, ottimizzata in lavori precedenti è H<sub>2</sub>O: EtOH 50:50. Per preparare la miscela polimerica da 5g si usa una quantità di polimero totale di circa 750 mg, si eseguono i seguenti passaggi: la preparazione della miscela polimerica si aggiunge all'interno di un vial da 10 mL con l'aiuto di una pipetta Pasteur l'acqua, l'EtOH, il PAA e con una spatolina il PVA. Preparata la miscela, si inserisce l'ancoretta e la sospensione viene agitata e scaldata fino a 40°C per tutta la notte, in modo tale da solubilizzare tutto il PVA. Una volta che il polimero si è sciolto, la soluzione viene inserita all'interno di una siringa di plastica di circa 6 mm ed è posta nell'apparecchiatura per *electrospinning*. Dopo aver attivato la pompa si regola la velocità di flusso e il voltaggio per avere un getto continuo. Per controllare che i parametri di elettrofilatura siano ottimali si prelevano delle fibre durante il processo e si sottopongono a microscopia ottica. Se le fibre sono omogenee si può procedere, altrimenti bisogna cambiare o la velocità di flusso o il voltaggio. La membrana in questa fase deve essere ben aderente alla petri per evitare fenomeni di *shrinkage* durante il trattamento termico.

Il trattamento termico scelto, al fine di ottenere il *cross-linking* tra l'acido poliacrilico e il polivinilalcol è a 130°C in stufa tutta la notte. La membrana PVA-PAA elettrofilata risulta di un colore bianco.

### **3.5.2 Membrane PVA-PAA + Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> in sospensione acquosa + TiO<sub>2</sub> in sospensione alcolica**

Per la preparazione di membrane PVA-PAA contenete la sospensione nanoparticellare Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> in acqua e il filler inorganico in etanolo si effettuano i seguenti passaggi:

- Si pesa la sospensione nanoparticellare per avere una membrana con il carico metallico scelto (1,5% e 3%) e viene concentrata con i filtri da ultrafiltrazione (usati anche per l'impregnazione) in modo tale da rispettare la percentuale di polimero all'interno della miscela solvente, cioè del 15%wt
- Si pesa la quantità di inorganico desiderata (10%) e si inserisce in EtOH, pesato opportunamente per rispettare la miscela solvente EtOH:H<sub>2</sub>O 50:50.
- Si inserisce, a questo punto, in un vial da 10mL, il PAA, l'acqua + sospensione nanoparticellare, TiO<sub>2</sub>+ EtOH e il PVA.
- La soluzione viene riscaldata a 40°C e messa in agitazione per tutta la notte per disciogliere il PVA.

Si procede con l'elettrofilatura come descritto prima. Alla fine del processo le membrane sono sottoposte a trattamento termico analogo e risultano avere un colore grigio-viola, dovuto alla presenza delle nanoparticelle.

### **3.5.3 Membrana di PVA:PAA con catalizzatore supportato Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub>**

La seconda tipologia di membrana catalitica preparata a base di PVA-PAA è quella dove la fase attiva è stata supportata. La miscela è stata preparata in modo analogo alla precedente:

- Si è aggiunto all'interno del vial l'acido poliacrilico, l'acqua, l'etanolo, il polivinilalcol.
- Si inseriscono le nanoparticelle supportate su TiO<sub>2</sub> a diversa percentuale (16, 33% e 66%).

Alla fine del processo le membrane vengono sottoposte a trattamento termico analogo e risultano avere un colore grigio-viola dovuto alla presenza delle nanoparticelle.

### 3.5.4 Membrane a base di Hytrel® G477

Per la preparazione di membrane catalitiche con polimero della DuPont, Hytrel® G4774, si è eseguita un'altra procedura. La concentrazione utilizzata per elettrofilare è del 6,7%wt e il solvente utilizzato è esafluoroisopropanolo.

Il polimero commerciale è venduto sotto forma di *pellets*. Per preparare la sospensione da elettrofilare si pesa la quantità di *pellets* che si vuole filare e s'inserisce in un vial di vetro, si aggiunge la quantità di solvente opportuna. In seguito la soluzione è stata caricata nella siringa di vetro e inserita nell'apparecchiatura per l'*electrospinning*. La membrana elettrofilata ha un colore bianco, e prima di essere staccata dal collettore bisogna attendere circa 15-30 minuti per evitare fenomeni di *shrinkage*.

### 3.5.5 Membrana Hytrel® G4774 con catalizzatore supportato Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub>

Per preparare le membrana Hytrel® contenete il catalizzatore supportato si prepara la miscela solvente polimero come descritto in precedenza e si inserisce nel vial la quantità di catalizzatore nelle percentuali stabilite (33% e 40%). La membrana una volta filata è di colore grigio-viola (figura 3.4) a causa della presenza delle nanoparticelle, e prima di essere staccata dal collettore bisogna attendere circa 15-30 minuti per evitare fenomeni di *shrinkage*.



Figura 3. 4 Membrana Hytrel®+40%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>

### 3.6 Caratterizzazione dei campioni

Si elencano le tecniche di caratterizzazione utilizzate sulla sospensione, il catalizzatore supportato e le membrane.

#### 3.6.1 Dynamic Light Scattering (DLS)

La tecnica del *Dynamic Light Scattering* o DLS, si utilizza per ottenere una stima del diametro idrodinamico delle particelle in una sospensione.

Il raggio idrodinamico è il raggio che comprende oltre alla particella anche lo stabilizzante utilizzato sulla superficie come polimeri o tensioattivi.

Lo strumento utilizzato in questo progetto è Zetasizer Nanoseries (Malvern Instruments).

La tecnica utilizza un raggio laser che misura in funzione del tempo le variazioni d'intensità della luce diffusa prodotta dallo *scattering* delle particelle nella soluzione. Le particelle sono soggette a moto browniano, particelle piccole hanno velocità maggiore, mentre quelle grandi hanno velocità minore.

Il laser ha una lunghezza d'onda di 633nm, che investendo il campione, fa avvenire il fenomeno di *scattering*. L'intensità della radiazione di *scattering* dipende dalla velocità delle particelle nello spazio, dipendente dalle dimensioni; permettendo così di valutare il diametro idrodinamico.

Generalmente, per diametri minori di 10 nm, viene considerato solo un limite per il solido ( $[conc] > 0,5 \text{ g/L}$ ), invece per particelle con diametro tra 10 e 100 nm, il *range* di concentrazione è tra 0,0001 g/L e il 5% in peso.

Utilizzando una concentrazione di solido elevata, si possono avere dei fenomeni di *back scattering* o *scattering* multiplo.

Il *back scattering* si osserva quando la luce diffusa di una particella subisce un ulteriore *scattering* da parte di un particella che si trova nel suo intorno prima del fotorivelatore, provocando una sottostima delle dimensioni delle particelle. Il fotorivelatore si pone a circa 173° rispetto al campione per evitare lo *scattering* multiplo. Se la concentrazione è troppo elevata, in modo automatico, il fotorivelatore sposta la zona di misurazione, dal centro della cuvetta verso le pareti del contenitore, per evitare il fenomeno di *back scattering*.

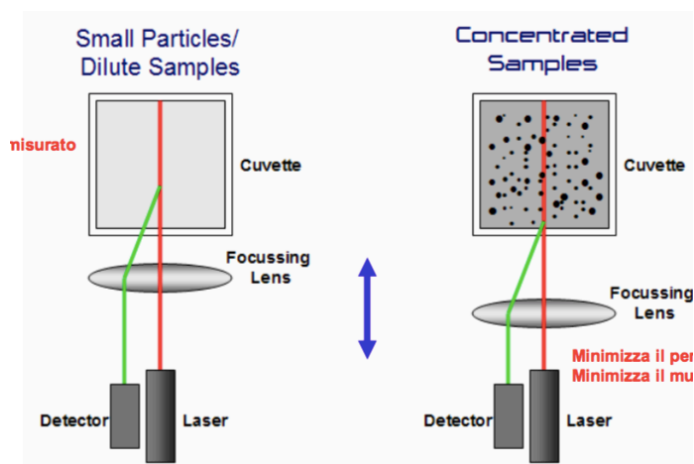


Figura 3. 5 Schema di funzionamento del *Dynamic Light Scattering*

Dalle analisi si ottiene una distribuzione statistica del diametro idrodinamico, rispetto all'intensità della radiazione diffusa. La polidispersità della soluzione viene indicata dal valore di PDI ovvero *Polidispersion Index*. Questo valore oscilla da 0 a 1 in cui zero indica una soluzione monodispersa, mentre 1 completamente polidispersa. Si considera una soluzione monodispersa per  $PDI \leq 0,2$  e mediamente polidispersa per  $0,2 \leq PDI \leq 0,5$  e polidispersa per valori superiori  $0,6^{[2]}$ .

### Analisi sospensioni particellari

Per determinare il raggio idrodinamico delle nanoparticelle metalliche  $Au_6Pd_1$  si inserisce una goccia di *sols* in una cuvetta di polistirene e si aggiunge acqua distillata fino a volume richiesto per l'analisi. La cuvetta poi viene inserita all'interno dello strumento; si inseriscono le informazioni specifiche per la sospensione come la viscosità del solvente e l'indice di rifrazione del campione. Per la lega bimetallica  $Au_6Pd_1$  l'indice di rifrazione è una media dei due metalli Au (R.I.:0,2) e Pd (R.I.:1,7), utilizzando un indice di rifrazione per  $Au_6Pd_1$  di 0,41.

### 3.6.2 Diffrazione raggi X

La tecnica di diffrazione a raggi X, utilizzata per campioni solidi, è impiegata per identificare gli atomi che compongono il campione, determinare i parametri di cella elementare, quantificare la parte amorfa e cristallina e calcolare la grandezza dei cristalliti. Si utilizza nel lavoro di tesi un diffrattometro Bragg/Brentano X' PertPro Panalytical. La radiazione X che incide sul campione, viene diffratta con un angolo che dipende dai piani atomici del cristallo, determinando la struttura cristallina del campione.

Dalla legge di Bragg si ricava la distanza tra i piani cristallini dall'angolo d'incidenza del raggio incidente, secondo la formula:

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

Il termine  $n$  è un numero intero,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del fascio incidente di raggi  $x$ , e  $d$  la distanza degli piani atomici del cristallo, infine  $\theta$  è l'angolo di riflessione della radiazione diffratta. A seconda della struttura, ogni elemento avrà dei picchi caratteristici corrispondenti a dei riflessi, che dipendono dai piani di Miller del cristallo, che lo caratterizzano. Con questa tecnica si è calcolata la dimensione effettiva delle nanoparticelle che sono state sintetizzate. Per la misura si è usata la legge di Debye-Sherrer, che correla la larghezza a metà altezza del riflesso, con l'area di questo dell'elemento in esame.

La legge si esprime:

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

$K$  è una costante il cui valore varia da 0,9-1,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $b$  è la larghezza del segnale presa a metà dell'altezza del picco ed  $\theta$  è l'angolo di incidenza della radiazione. Si è calcolata la dimensione sia delle nanoparticelle di  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  in sospensione, sia sul catalizzatore supportato.

### **Analisi della sospensione**

La tecnica di diffrazione a raggi X, ha permesso di caratterizzare la sospensione colloidale di nanoparticelle in soluzione acquosa. Alcune gocce di campione si sono depositate su un vetrino, e inserito in stufa a 120°C per 15 minuti, in modo tale che l'acqua evapori, e le nanoparticelle aderiscono sul vetrino. Questa procedura viene ripetuta per 3 volte in modo da creare un film spesso per effettuare l'analisi. I vetrini così ottenuti si sono analizzati tal quali focalizzandosi sulla zona 35-44° dove cadono i riflessi principali sia del palladio (39,6° 2 $\theta$ ) che dell'oro (38,4° 2 $\theta$ ) dove cade per entrambi il piano cristallino [111] della cella cubica a facce centrate dei due metalli<sup>[7]</sup>.

### **3.6.3 spettroscopia IR (FT-IR)**

La spettroscopia IR si utilizza per individuare la struttura chimica di molecole, utilizzando una radiazione che cade nell'infrarosso. La frequenza con cui s'irradia il campione va da 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ ; l'energia dei raggi infrarossi è tale da eccitare i livelli energetici degli stati vibrazionali e rotazionali di una molecola. Gli spettri IR si eseguono in trasmittanza presente in ordinata, cioè il rapporto tra l'intensità della

radiazione misurata e quella incidente, invece in ascissa si ha il numero d'onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Con questa tecnica si eseguono analisi qualitative, caratterizzando i gruppi funzionali presenti nella molecola che danno segnali a una determinata frequenza di *stretching* o di *bending*. Lo strumento usato è uno spettrometro Bruker Alpha FTIR, in cui si usa una riflessione totale attenuata in trasformata di Fourier. La tecnica ATR è usata in particolare per analisi superficiali. Il campione è posto sopra un cristallo e viene pressato in modo da aderire perfettamente. La radiazione è inviata attraverso il cristallo, in diamante per avere indice di rifrazione del mezzo più alto possibile, che viene riflesso più volte colpendo il campione, l'onda evanescente che penetra nel campione per alcuni micrometri, eccita le molecole e darà segnale all'IR.

#### **Analisi membrane polimeriche catalitiche**

La caratterizzazione IR è stata compiuta sulle membrane appena filate e dopo reazione: dopo aver misurato il background, si posiziona una porzione di campione sopra il cristallo di diamante e pressata. L'analisi avviene in poco tempo e permette di ottenere uno spettro IR della membrana.

#### **3.6.4 Analisi Termogravimetrica (TGA)**

La termogravimetria è una tecnica che misura la variazione di peso di un campione in funzione della temperatura. L'analisi si può compiere, sia in atmosfera inerte  $\text{N}_2$  che in atmosfera ossidante cioè aria.

Il campione è sottoposto a una rampa di temperatura, tende a decomporsi, si ossida o libera molecole adsorbite, come eventuali solventi, causando una diminuzione di peso del campione. I termogrammi mostrano la percentuale del campione persa in funzione della temperatura; i grafici mostrano degli "scalini" ognuno dei quali rappresenta la perdita in peso di molecole di campione. Lo strumento utilizzato in questo lavoro è Q500 della TA Instruments. Con questa tecnica si svolge sia un'analisi qualitativa del campione, per capire la temperatura d'inizio degradazione, che quantitativa permettendo la quantificazione di inorganico all'interno e la presenza di acqua.

#### **Analisi membrane polimeriche catalitiche**

Le analisi di termogravimetria si svolgono, eseguendo prima la tara del crogiolo di platino, dopo averlo pulito con fiamma ossidrica, e poi s'inseriscono circa 5-10 mg di membrana. La rampa di temperatura programmata è di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  fino  $700^\circ\text{C}$  e

un'isoterma di 30 minuti a 700°C, in cui avviene la degradazione totale della componente organica della membrana.

### 3.6.5 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

La microscopia a scansione elettronica è una tecnica che si utilizza per le analisi di superficie. Un fascio di elettroni interagisce con la superficie del campione; un filamento di tungsteno a forma triangolare, in cui ai vertici viene applicata una differenza di potenziale, forma un fascio elettronico che incide la superficie. Per avere una buona risoluzione dello strumento, il fascio deve essere focalizzato perfettamente sul campione; per questo motivo tra il fascio e il campione è presente un sistema di lenti (figura 3.6). Il fascio colpisce la superficie del campione e avvengono diversi fenomeni: emissione di elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni *Auger* e raggi X. La quantità di elettroni emessi dipende dall'intensità del raggio incidente, sia dal tipo di atomo. Gli atomi emessi dalla superficie riescono ad allontanarsi più facilmente, per questo motivo con la microscopia SEM è specifica per la determinazione morfologica di superfici<sup>[43]</sup>.

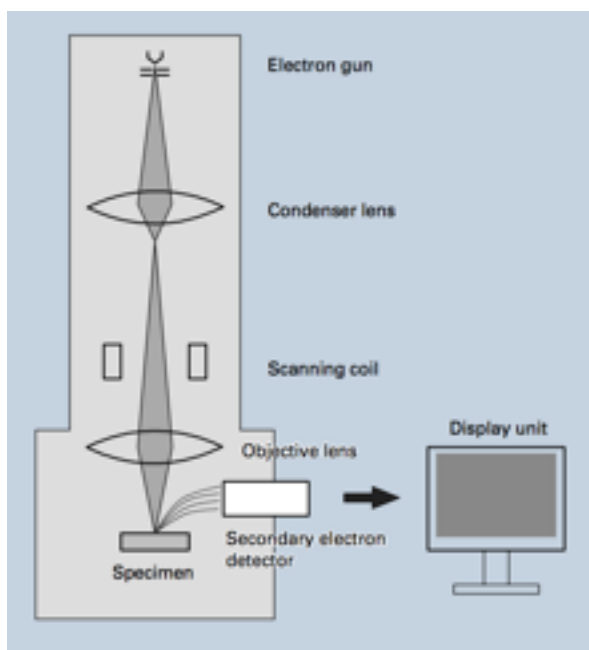


Figura 3. 6 Sistema di lenti del microscopio SEM<sup>43</sup>

Gli elettroni del fascio quando penetrano nella superficie perdono energia e vengono assorbiti, se invece il campione è carico questi elettroni fluiscono attraverso il materiale e si genera una corrente. Se il materiale non presenta una carica, gli elettroni inizieranno ad accumularsi sul campione generando una carica negativa, che inizierà a respingere gli altri elettroni incidenti, provocando una distorsione di immagine. Il campione per questo

motivo viene reso conduttivo, applicando uno strato metallico. Come agente metallizzante si utilizza l'oro, dato che ha gli orbitali d pieni permettendo una facile estraibilità degli elettroni. Il SEM permette inoltre di effettuare analisi elementare, dato che l'incisione del fascio elettronico provoca emissione di raggi X. La lunghezza dei raggi X, poiché è causata dall'espulsione di un elettrone che si trova nel guscio elettronico più interno degli atomi, risulterà caratteristica per l'elemento. Misurando l'energia dei raggi X in elettronvolt si può risalire alla composizione elementare del campione, la tecnica usata è *Energy Dispersive X-Ray Spectrometer* (EDS).

### **Analisi membrane polimeriche catalitiche**

Con questa tecnica si è studiata la dispersione della fase attiva sulla superficie delle membrane elettrofilate. Per ogni membrana si è raccolto un campione e fatto aderire su un pezzo di scotch di grafite, usato come conduttore, presente su uno *stub* di alluminio. Su ogni *stub* sono inseriti 4 campioni. Poi il campione subisce trattamento di doratura per rendere conduttivo il polimero e permettere un miglioramento delle analisi.

### **3.6.6 Area superficiale specifica**

Per la caratterizzazione di un materiale solido è necessario misurare l'area superficiale che comprende anche i vari pori da cui esso è formato, esprimendola come superficie specifica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). La tecnica risulta importante nell'ambito della catalisi dove l'area del catalizzatore è legata alla sua attività. Lo strumento usato in questo lavoro è il Sorptyl 1750, Carlo Erba Strumentazioni, che ha un range di misura tra i 4-250  $\text{m}^2/\text{g}$ . Il metodo di misura utilizza l'equazione BET (Brunauer, Emmett Teller), basato su un adsorbimento fisico di un gas sulla superficie del solido. Lo strumento determina la diminuzione di pressione dovuto all'adsorbimento e in particolare la misura avviene in un sistema statico dove temperatura e volume sono costanti; la temperatura di lavoro ottimale è quella di liquefazione del gas utilizzato.

### **Analisi dei campioni**

Si è effettuata la misura dell'area superficiale delle membrane catalitiche filate; si è tagliata la membrana in quadratini e pesata circa 0,1 g. E' stata poi inserita nel porta campione cilindrico di area superficiale nota e dopo aver creato il vuoto all'interno è stato effettuato un trattamento termico a circa 80°C per desorbire eventuali contaminanti. Il gas inerte utilizzato è  $\text{N}_2$ , il campione è stato inserito in un *dewer* contenente azoto liquido per raggiungere la temperatura di liquefazione (77K); infine si è svolta la misurazione.

### **3.6.7 Spettrometro ad emissione atomica MP-AES**

La spettroscopia atomica di emissione fornisce informazioni sulla composizione elementare del campione analizzato sia qualitativo che quantitativo. Lo spettro di emissione atomica può essere ottenuto eccitando gli atomi che costituiscono il campione. Il riscaldamento del campione può avvenire in fiamma oppure con una sorgente di eccitazione al plasma (ICP). La tecnologia MP-AES, consente la determinazione qualitativa e quantitativa di 71 elementi, con la possibilità di effettuare rapidi screening multielemento, con un ridotto consumo di campione (0,5 mL ogni riga analizzata), i campioni devono essere in soluzione. Inoltre il plasma di azoto sostenuto da una sorgente di microonde a bassa potenza permette allo strumento di funzionare a pressione atmosferica. L'utilizzo di questo strumento per scopi quantitativi deve operare in un certo modo: innanzitutto la linea spettrale e le intensità devono essere attentamente testate per ciascun elemento per ottenere la massima sensibilità ed eliminare le possibili interferenze. Infatti per il palladio si sono scelte tre lunghezze d'onda cioè a  $\lambda=340,458\text{nm}$  ,  $\lambda=363,470\text{nm}$  e  $\lambda=360,955\text{nm}$ <sup>[44]</sup>. Per fare un'analisi con MP-AES si deve prelevare un certo volume di soluzione da 1 a 2 mL, si immerge il capillare che risucchia la soluzione portandolo al plasma, ed esegue l'analisi.

### **Analisi dei campioni post reazione**

Si è eseguita l'analisi spettroscopica di emissione al plasma di azoto a microonde di alcune membrane post reazione per verificare la presenza dei metalli costituenti la fase attiva del catalizzatore, eventualmente persi a causa della solubilità del polimero. Si vogliono quantificare i ppm di palladio persi durante l'ossidazione dell'HMF, utilizzando il metodo della retta di calibrazione. Si è calcolato preventivamente quanto palladio è all'interno della membrana e si sono preparate 4 soluzioni a concentrazione più bassa per ottenere una retta. In seguito si sono analizzati i post reazione e grazie alla retta di taratura si è ricavato quanti ppm di palladio sono stati persi

### **3.7 Test catalitici in autoclave**

Si è testata l'attività di membrane catalitiche con una lega di metalli nobili, per la reazione di ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furnadicarbossilico (FDCA). La reazione è stata condotta all'interno di un autoclave

(Parr Instruments 5500, figura 3.7), cioè un reattore batch, che permette di controllare le condizioni di temperatura e pressione.

La reazione in esame è condotta in fase acquosa, mantenendo un sistema in pressione di  $O_2$ . Il volume del solvente è di 25 mL e l'agitazione per ogni prova è massima.

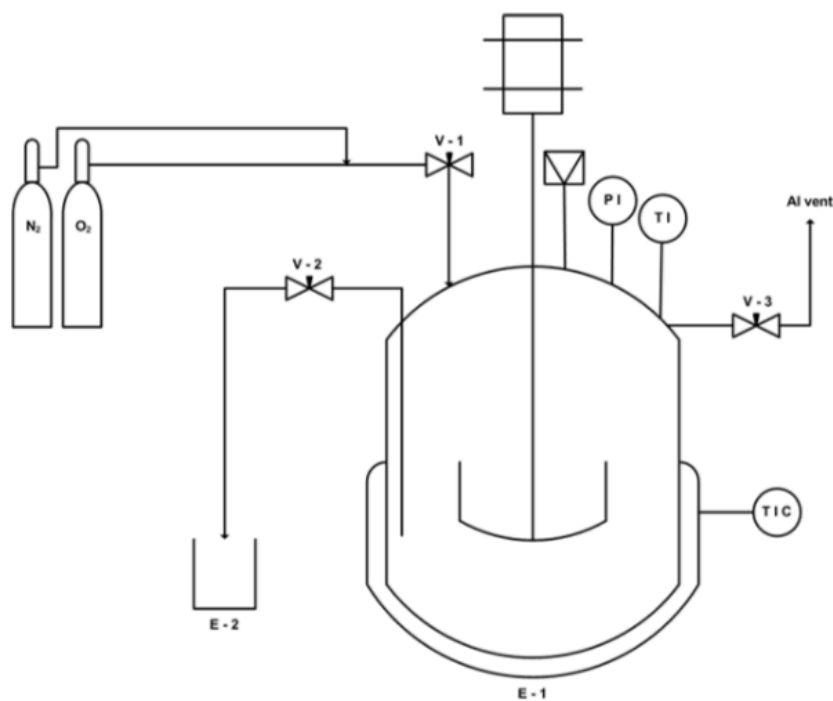


Figura 3. 7 Schema autoclave

Nelle prove di reattività a base di Au/Pd si utilizzano i seguenti rapporti molari:

HMF:NaOH 1:2

HMF:Metallo 100:1

### 3.8 Test catalitici con acqua ossigenata

Si è testata l'attività catalitica delle polveri impregnate nell'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). La reazione è stata condotta all'interno di un pallone a tre colli da 250 mL, dove all'interno del primo collo è stato posizionato il refrigerante, nel secondo un termometro e nel terzo l'alimentazione dell' $H_2O_2$ . La reazione è stata condotta in fase acquosa, l'acqua ossigenata inserita all'interno di un becher in un bagno di ghiaccio è stata alimentata grazie a una pompa peristaltica con un flusso di 0,1mL/min. Per mantenere la temperatura omogenea nel pallone, questo è stato immerso in un bagno di silicone.

Nelle prove di reattività si utilizzano i seguenti rapporti molari:

HMF: Base 1:2

HMF: metallo 50:1

### 3.9 Analisi della miscela di reazione

Dopo aver terminato la prova di reattività, per le prove con la polvere la miscela di reazione è stata centrifugata per separare il liquido dal solido, invece per le reattività con membrana la miscela di reazione è stata filtrata su buckner per separare la fase liquida da quella solida e le soluzioni, in entrambi i casi, sono state analizzate mediante HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), con rilevatore DAD UV-Vis. La colonna cromatografica utilizzata è una Biorad AMINEX HPX 87H (300 x 7,8 mm), che utilizza la separazione molecolare che lo scambio ionico. La fase stazionaria della colonna è una resina stirene-divinilbenzene. I pori permettono l'ingresso di molecole di piccole dimensioni, quelle più grandi fuoriescono con il solvente tramite cammini intraparticellari. La presenza di siti acidi all'interno della resina, rende la colonna ottima per la separazione di acidi organici a basso peso molecolare. L'analisi è effettuata in isocratica, e come fase mobile si utilizza una soluzione acquosa di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,005M.

Il rilevatore UV-Vis utilizza 5 lunghezze d'onda diverse; ogni composto avrà un picco di assorbanza massimo a una specifica lunghezza d'onda.

Il campione, per essere analizzato, dopo reazione è diluito 5 o 10 volte a seconda del colore della miscela, e inserito all'interno dello strumento grazie a un autocampionatore.

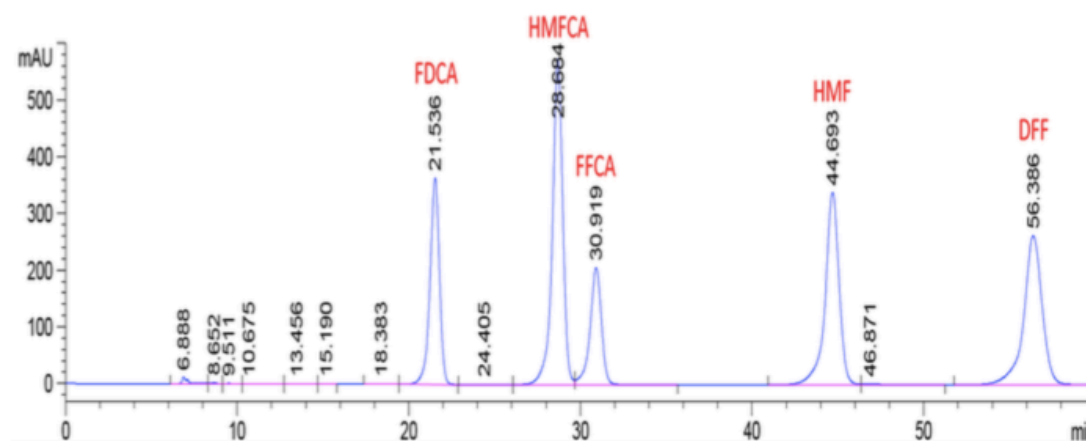


Figura 3. 8 Esempio di cromatogramma ottenuto a  $\lambda$  223nm

In figura 3.8 è possibile osservare un cromatogramma tipico per la nostra reazione ottenuto a una lunghezza d'onda pari a 223nm. Ogni picco corrisponde a una specie chimica che può essere ottenuta nella nostra miscela di reazione; ogni specie presenterà un massimo di assorbanza a una specifica lunghezza d'onda, per permettere l'identificazione dei diversi segnali.

## CAPITOLO 4

### RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 4.1 Introduzione

Il lavoro di tesi si è incentrato sulla preparazione di membrane polimeriche catalitiche per la valorizzazione di biomasse. Si è scelta come reazione modello l'ossidazione selettiva dell'5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), andando a valutare il differente comportamento di tali membrane in presenza di un agente ossidante gassoso ( $O_2$ ) e uno liquido ( $H_2O_2$ ). Tali membrane polimeriche catalitiche sono state ottenute mediante elettrofilatura. Al fine di ottenere una membrana ad elevata affinità con il solvente di reazione (acqua), si è scelto di lavorare inizialmente con due polimeri noti per la loro idrofilicità e che potessero essere reticolati al fine di ridurre la loro tendenza alla solubilizzazione in ambiente acquoso (acido poliacrilico e polivinilalcol). La funzionalizzazione delle membrane con la fase attiva (nanoparticelle AuPd) è stata effettuata mediante due approcci:

- Filatura diretta di una sospensione contenente nanoparticelle e polimeri (più eventuale  $TiO_2$ )
- Filatura di una sospensione contenente la matrice polimerica e  $TiO_2$  decorata con nanoparticelle di AuPd

In seguito, si sono testate le performance catalitiche di membrane a base di un elastomero commerciale della DuPont (Hytrel<sup>®</sup> G4777) che presenta sempre un'elevata affinità con il solvente di reazione ma migliore stabilità termica e chimica rispetto al PVA-PAA. In questa membrana la fase attiva è stata introdotta come nanoparticelle Au/Pd supportate su  $TiO_2$ .

Infine, è stata valuta la possibilità di condurre la reazione di ossidazione di HMF utilizzando  $H_2O_2$  come agente ossidante, utilizzando sia catalizzatori in polvere che membrane elettrofilate.

#### 4.2 Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle metalliche

Innanzitutto sono state preparate le nanoparticelle bimetalliche Au/Pd con rapporto molare 6/1 da inserire nelle membrane polimeriche. Il metodo di sintesi utilizzato è stato descritto nel paragrafo 3.3, e in tabella 4.1 sono riportate le informazioni riguardanti i diversi reagenti utilizzati. Il diametro idrodinamico del *sols* è stato caratterizzato

mediante DLS, per controllare nell'immediato l'efficienza della sintesi. La dimensione media dei cristalliti metallici in sospensione è stata determinata mediante XRD.

Tabella 4.1 Rapporti molari reagente/metallo per la sintesi di nanoparticelle

Sospensioni	mol $[\text{Au}^{3+}]$	mol $[\text{Pd}^{2+}]$	[PVP] / $[\text{Au}^{3+}][\text{Pd}^{2+}]$	[NaOH]/ $[\text{Au}^{3+}][\text{Pd}^{2+}]$	[glucosio]/ $[\text{Au}^{3+}][\text{Pd}^{2+}]$
	(%)	(%)	(mol/mol)	(mol/mol)	(mol/mol)
$\text{Au}_6\text{Pd}_1$	86	14	3,14	8,00	3,28

Il risultato dell'analisi mediante *Dynamic Light Scattering* prende in considerazione non solo il diametro delle nanoparticelle ma anche lo stabilizzante adsorbito sulla superficie. Nelle curve riportate in figura 4.1 (tre analisi per campione) ottenute con il DLS analizzando la sospensione di  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  è presente una distribuzione monomodale con valore medio di 17 nm e PDI di 0,206 a conferma dei risultati ottenuti in precedenza nell'ottimizzazione di questa sintesi.

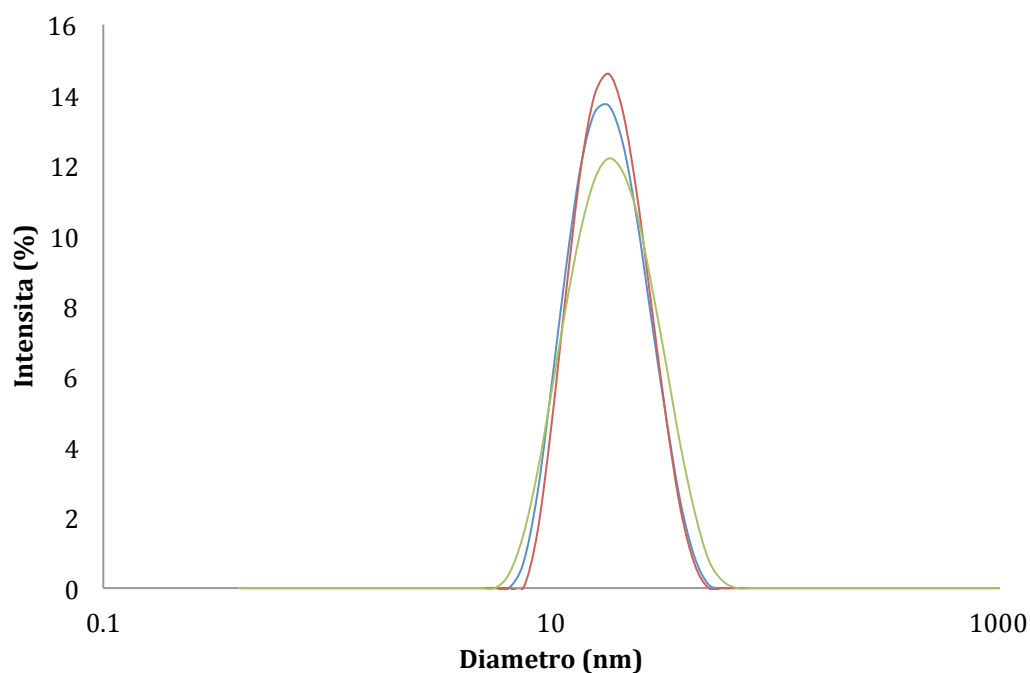


Figura 4. 1 Analisi mediante DLS in intensità della lega  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$

In seguito, si è svolta analisi XRD della sospensione sintetizzata per osservare la grandezza media dei cristalliti ottenuti durante la sintesi. Tale misurazione è stata effettuata mediante l'equazione di *Debye-Scherrer*. L'analisi è stata eseguita nell'intervallo nella zona 35-44°, dove ricadono i riflessi principali del palladio (39,6 2 $\theta$ ) e dell'oro (38,4 2 $\theta$ ), dati, in entrambi i casi, da i piani cristallini (111) della cella cubica a facce centrate dei due metalli.

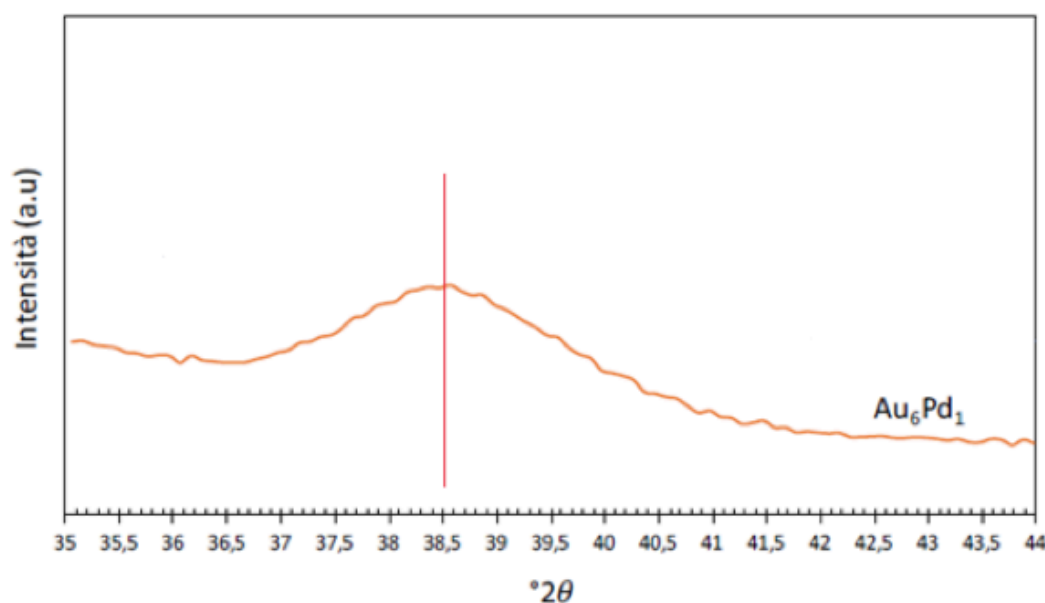


Figura 4. 2 Analisi XRD sulla sospensione Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>

Il riflesso ottenuto dall'analisi si trova a circa 38.6 °2 $\theta$ , a riprova della formazione della lega metallica. La dimensione dei cristalliti calcolato dal riflesso riportato in figura 4.2 è di 4 nm, confermando l'efficienza dei parametri di sintesi delle nanoparticelle

#### 4.2.1 Studio del lavaggio delle nanoparticelle

Al fine di poter inserire le nanoparticelle tal quali all'interno delle membrane polimeriche PVA-PAA è stato necessario eliminare i residui di riducente e stabilizzante non reagiti durante la sintesi, ed è stato effettuato uno studio sulla possibilità di effettuare un cambio di solvente in modo da portare le nanoparticelle in sospensione di una miscela etanolo-acqua. Per eliminare i residui della sintesi delle nanoparticelle si sono eseguiti i seguenti passaggi:

1. Si è pesata la sospensione nanoparticellare per avere il carico metallico desiderato nella miscela polimerica.

2. Si è concentrata la sospensione con i filtri in nanocellulosa Millipore 50 kDa per 20 minuti a 1500 giri.
3. Si è aggiunta nuovamente acqua
4. Si è concentrata la sospensione come nel punto 2.

Per studiare il cambio di solvente e verificare la possibilità di ottenere una miscela di etanolo/acqua 50:50 si sono effettuati i seguenti passaggi:

1. Si è pesata la quantità di sospensione nanoparticellare per avere il carico metallico prefissato nella miscela polimerica.
2. Si è centrifugato per 20 minuti a 1500 giri e si è pesato la quantità di acqua eliminata durante la filtrazione.
3. Si è aggiunto alla sospensione concentrata la quantità di etanolo tale da ottenere la miscela etanolo/acqua 50:50 desiderata.

Le analisi DLS delle sospensioni effettuate nel corso dei vari passaggi delle procedure descritte hanno permesso di valutare l'effetto delle diverse procedure sulla stabilità dei *sols* nanoparticellari. Il mantenimento di una sospensione stabile è fondamentale per l'ottenimento di una buona distribuzione della fase attiva all'interno del polimero da elettrofilare e quindi nella membrana catalitica. La figura 4.3 riporta i DLS dei *sols* preparati e si evidenzia un effetto considerevole del cambio di solvente da H<sub>2</sub>O a acqua/etanolo sulla stabilità della sospensione colloidale. Questa destabilizzazione non è presente con il solo lavaggio in acqua del sistema, per questo motivo nelle prove successive si è deciso di lavorare con delle sospensioni metalliche in cui le nanoparticelle sono disperse in solvente acquoso.

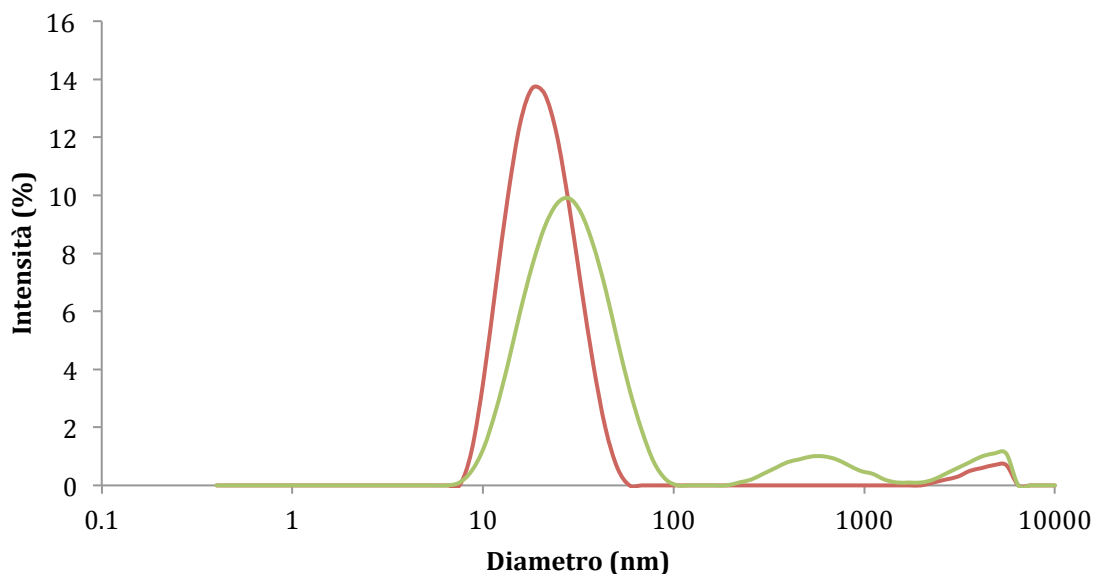


Figura 4. 3 Diametro idrodinamico medio delle sospensioni nanometriche di  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  visualizzato in intensità. Legenda —  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  dopo lavaggio in acqua —  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  dopo lavaggio in  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  50:50

### 4.3 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA-PAA

In primo luogo sono state preparate le membrane a base di polivinilalcol e acido poliacrilico (PVA-PAA) con un rapporto in peso 45:55 e una concentrazione nella miscela solvente del 15%. La miscela solvente utilizzata per ottenere delle fibre omogenee durante l'elettrofilatura è 50:50  $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ . Si sono sintetizzate tre tipologie di membrana:

- PVA-PAA tal quale
- PVA-PAA + % $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  in sospensione acquosa + % $\text{TiO}_2$  in sospensione alcolica
- PVA-PAA + catalizzatore supportato a base di % $\text{TiO}_2$ /1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$

Una volta preparata la miscela polimerica, si sono cercate le condizioni ottimali di elettrofilatura per ottenere delle fibre omogenee e prive di difetti. Al termine dell'elettrofilatura la membrana è stata posta su una petri e sottoposta a trattamento termico:  $130^\circ\text{C}$  in stufa *overnight*. Poi sono state caratterizzate mediante microscopia SEM, ATR e TGA, inoltre sono state utilizzate come catalizzatore per l'ossidazione dell'HMF.

#### 4.3.1 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA-PAA tal quale

In primo luogo, sono stati ottimizzati i parametri di filatura per le membrane a base di PVA-PAA tal quali, i cui risultati sono riportati in tabella 4.2.

Tabella 4.2 parametri strumentali ed ambientali utilizzati per l'elettrofilatura di PVA-PAA

Parametro	PVA:PAA
Voltaggio (kV)	18
Flusso ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	13,3
Distanza ago-collettore (cm)	20
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	23,4
Umidità (%)	25,4

La membrana ottenuta è di colore bianco, risulta essere molto fragile e, a causa dell'elevata idrofilicità, tende a sciogliersi anche a contatto con l'umidità delle mani. Dopo averla staccata dal collettore, la membrana è stata posta su una petri per essere trattata termicamente a  $130^{\circ}\text{C}$  per tutta la notte, al fine di indurre la reticolazione dei gruppi funzionali presenti nella catena polimerica dei due componenti della membrana. Al fine di valutare gli effetti di tale processo, le membrane sono state caratterizzate mediante diverse tecniche.

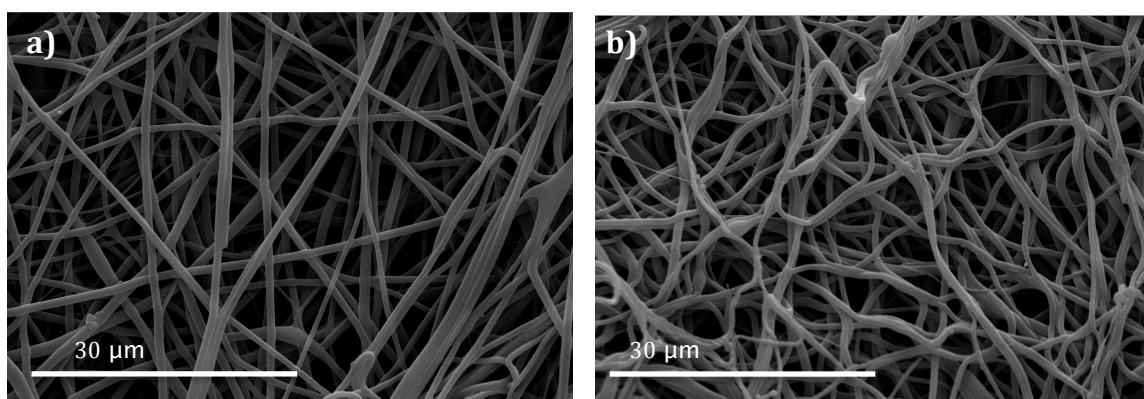


Figura 4. 4 Immagini SEM. a) PVA-PAA prima del trattamento termico b) PVA-PAA dopo del trattamento termico

Dalle immagini SEM in figura 4.4, si osserva che le fibre prima e dopo il trattamento sono omogenee e prive di *beads*. Le membrane non trattate termicamente hanno un diametro di circa  $0,68\ \mu\text{m}$  e dopo trattamento termico si ingrossano leggermente fino a  $0,73\ \mu\text{m}$ .

Per verificare se durante il trattamento termico si è formato il legame estereo è stata eseguita analisi ATR.

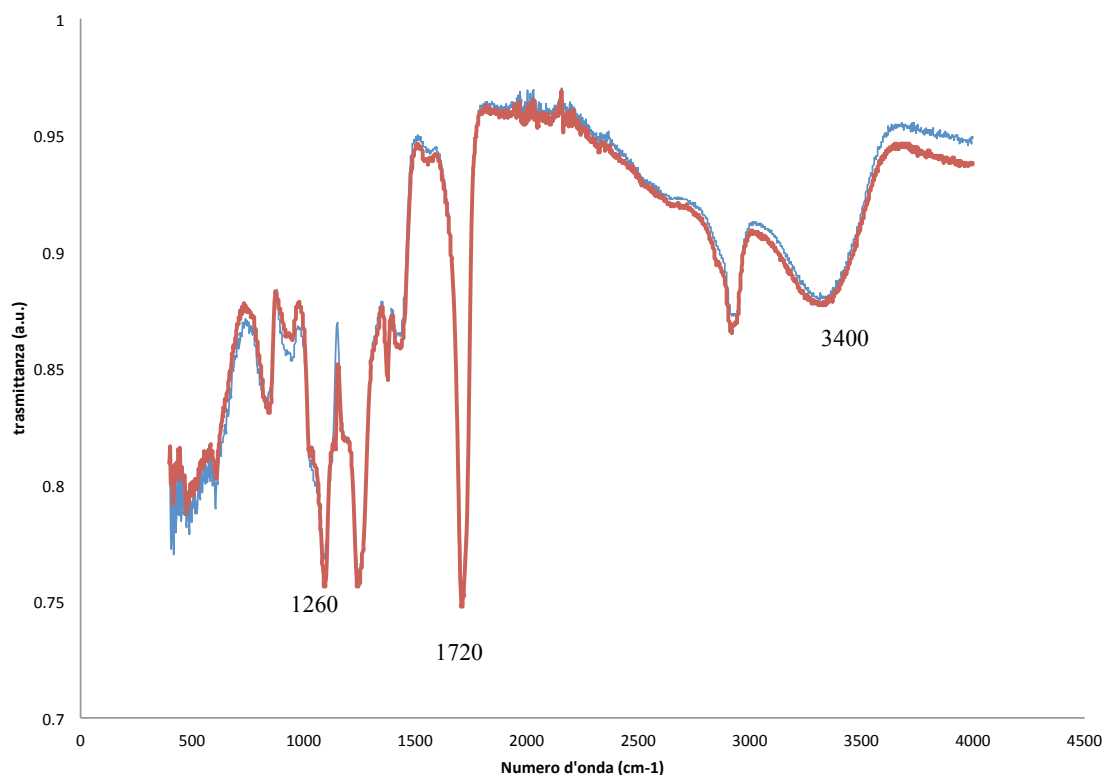


Figura 4. 5 Analisi IR della membrana di PVA-PAA prima e dopo trattamento termico.

Legenda — PVA:PAA tal quale — PVA:PAA dopo trattamento termico.

L'analisi IR è stata utilizzata con lo scopo di valutare le eventuali variazioni della struttura chimica delle specie presenti nella membrana a seguito del trattamento termico. Fra i picchi presenti si può individuare il carbonile dell'acido acrilico a  $1700\text{cm}^{-1}$ , la formazione del legame estereo non modifica in particolar modo lo spettro IR poiché il segnale del carbonile dell'acido carbossilico e dell'estere si trovano in quella zona, come mostrato in figura 4.5.

Per costatare che la formazione del legame estereo sia presente in percentuale maggiore nella membrana trattata termicamente si è svolta analisi termogravimetrica.

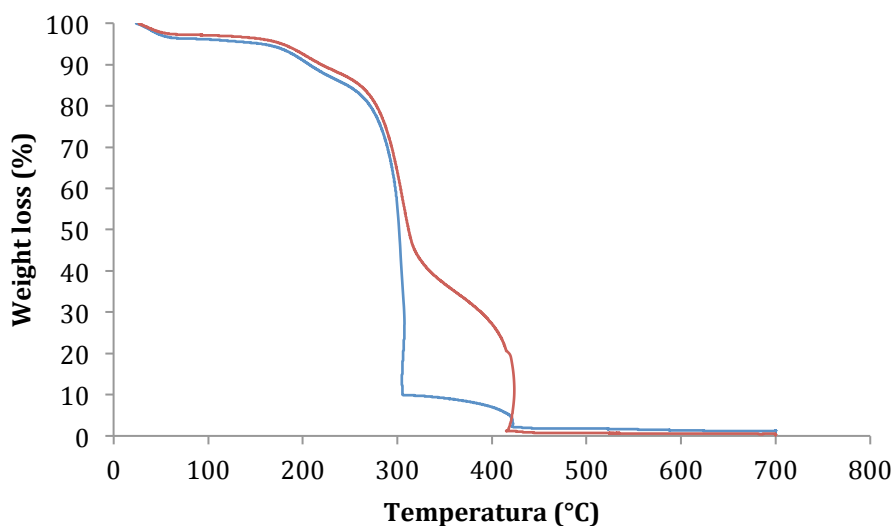


Figura 4. 6 Analisi TGA della membrana PVA-PAA prima e dopo trattamento termico.

Legenda — PVA-PAA tal quale — PVA-PAA dopo trattamento termico.

La temperatura di degradazione della membrana prima e dopo trattamento termico è intorno ai 300°C, come mostrato in figura 4.6.

#### 4.3.2 Preparazione e caratterizzazione della membrana a base di PVA-PAA con inserimento di fase attiva ( $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ ) e $\text{TiO}_2$

Si sono preparate le membrane a base di PVA-PAA in cui la fase attiva  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  è stata inserita nella soluzione acquosa, mentre il filler inorganico in soluzione alcolica.

Le membrane preparate sono di due tipologie:

- PVA-PAA + fase attiva
- PVA-PAA + fase attiva+ filler inorganico

In tabella 4.3 sono riportate le membrane di PVA-PAA e le percentuali di fase attiva e di filler inorganico inserito.

Tabella 4.3 Membrane a base di PVA-PAA preparate con diversa quantità di fase attiva ( $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ ) e  $\text{TiO}_2$

Sigla membrana	$\text{Au}_6\text{Pd}_1$	$\text{TiO}_2$	Area superficiale
	(% wt)	(% wt)	( $\text{m}^2/\text{g}$ )
PVA-PAA+1.5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ +10% $\text{TiO}_2$	1,5	10	10
PVA-PAA+3% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ +10% $\text{TiO}_2$	3	10	10
PVA-PAA+3% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$	3	-	10

Tabella 4.4 parametri strumentali ed ambientali per l'elettrofilatura di PVA-PAA + Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> non supportate + TiO<sub>2</sub>

Parametro	PVA-	PVA-	PVA-PAA+3%Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub>
	PAA+1.5%Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> +10%	PAA+3%Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> +10%	
	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	
Voltaggio (kV)	18,6	18	18
Flusso (μL/min)	10	15	10
Temperatura (°C)	27,8	27,3	22
Collettore (cm)	10X10	10X10	10X10
Umidità (%)	25,4	25,4	18,6

I parametri di elettrofilatura, come riportati in tabella 4.4 cambiano a seconda della fase attiva inserita e del filler inorganico al fine di ottenere delle fibre omogenee e con diametro più piccolo possibile.

### Caratterizzazione

- *Membrana a base di PVA-PAA + %Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> in sospensione acquosa*

Si è eseguita una prima caratterizzazione TGA della membrana contenente solo fase attiva per un opportuno studio del suo comportamento all'ossidazione.

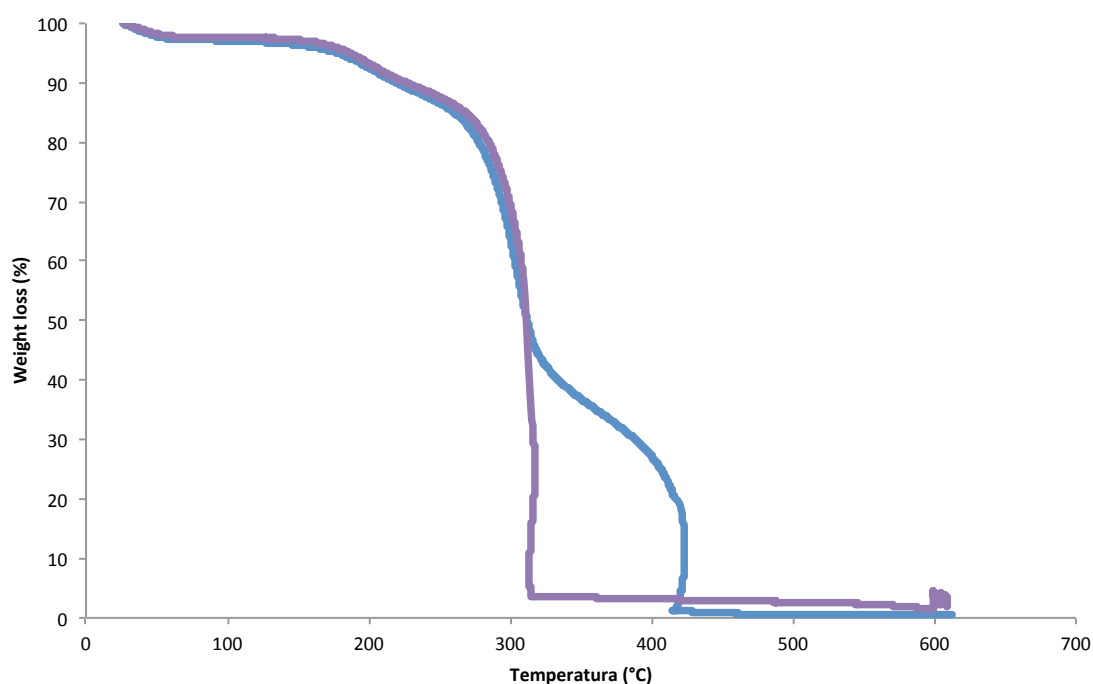


Figura 4. 7 Analisi TGA della membrana PVA-PAA con diverso contenuto di fase attiva. Legenda —PVA-PAA tal quale —PVA-PAA + 3% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> entrambi i campioni sono stati analizzati durante trattamento termico.

L'analisi TGA della membrana contenente le nanoparticelle Au/Pd ha mostrato come la fase attiva aiuti i processi di ossidazione, inoltre il residuo inorganico presente è intorno al 1%, dimostrando l'effettiva presenza di fase attiva nella membrana.

In figura 4.7 si dimostra che la membrana in cui è presente la fase attiva di nanoparticelle di Au/Pd si degrada a una sola temperatura in presenza di ossigeno, confermando che questo tipo di fase attiva favorisce l'ossidazione.

Di contro l'analisi ATR ha mostrato in figura 4.8 che la fase attiva non altera le caratteristiche chimiche della membrana.

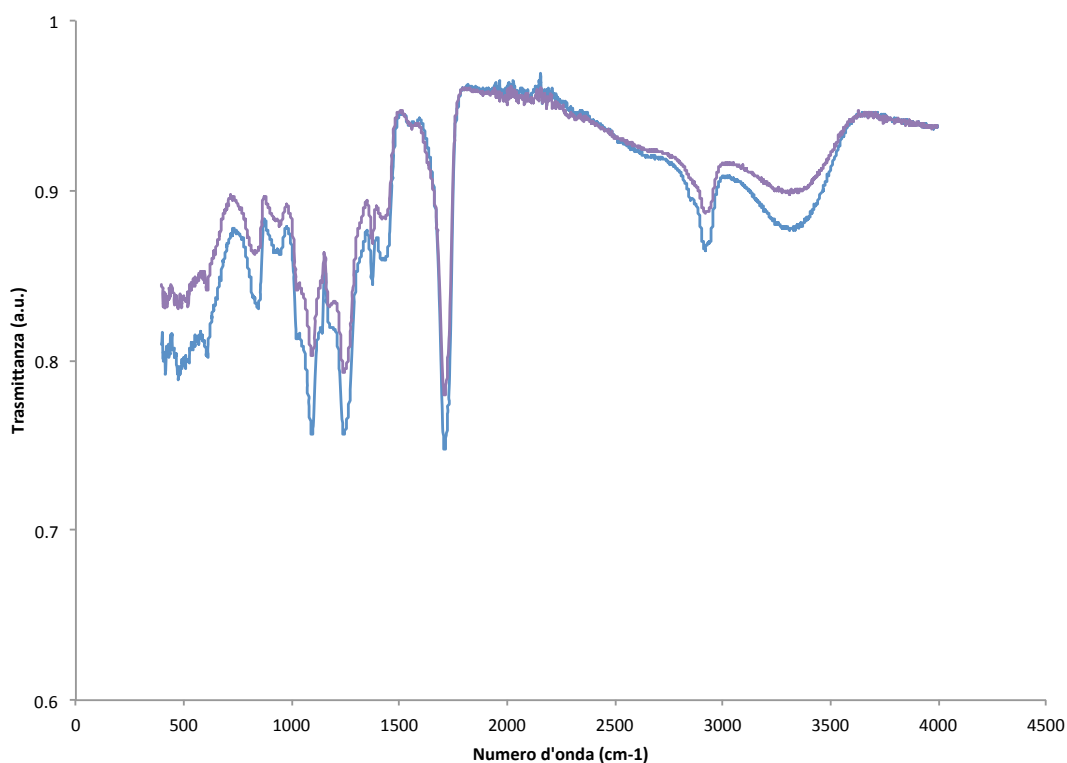


Figura 4. 8 Analisi IR della membrana PVA-PAA a diverso contenuto di fase attiva. Entrambi i campioni sono stati analizzati dopo trattamento termico.

Legenda — PVA-PAA tal quale — PVA-PAA+3% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>.

La presenza di fase attiva nella membrana non altera le proprietà morfologiche delle fibre, come mostrato dalle analisi SEM in figura 4.9, tuttavia le fibre in cui è presente la fase attiva hanno un diametro di 1,67µm mentre le fibre della membrana tal quale hanno un diametro di 0,53µm.

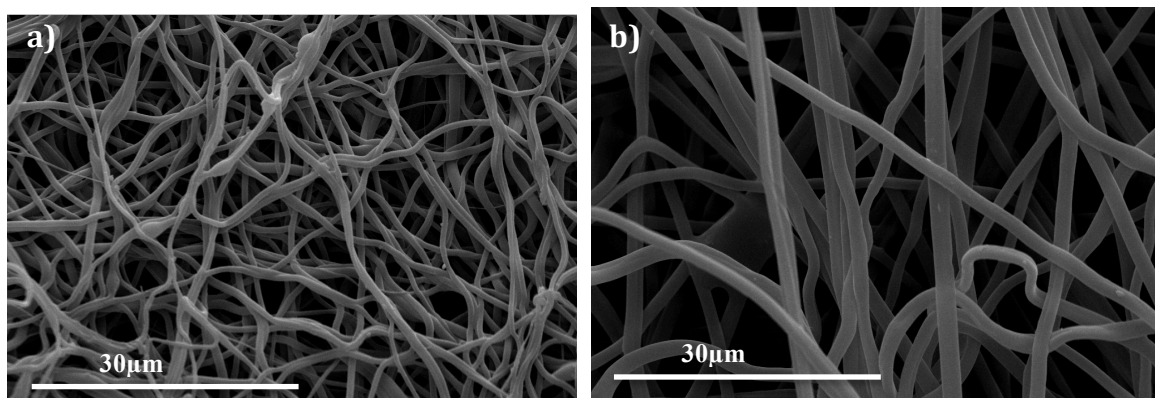


Figura 4. 9 Immagini SEM a) PVA-PAA tal quale b) PVA-PAA+3% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  Entrambi i campioni sono stati osservati dopo trattamento termico.

- *Membrana a base di PVA-PAA + % $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  in sospensione acquosa + % $\text{TiO}_2$  in sospensione alcolica*

Sono state elettrofilate due differenti membrane contenenti la stessa quantità di filler inorganico (10% di  $\text{TiO}_2$ ) e due differenti contenuti di fase attiva (1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  e 3% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ ). Sono state eseguite caratterizzazioni TGA, ATR e SEM per valutare l'effetto del filler inorganico sulle varie caratteristiche delle membrane.

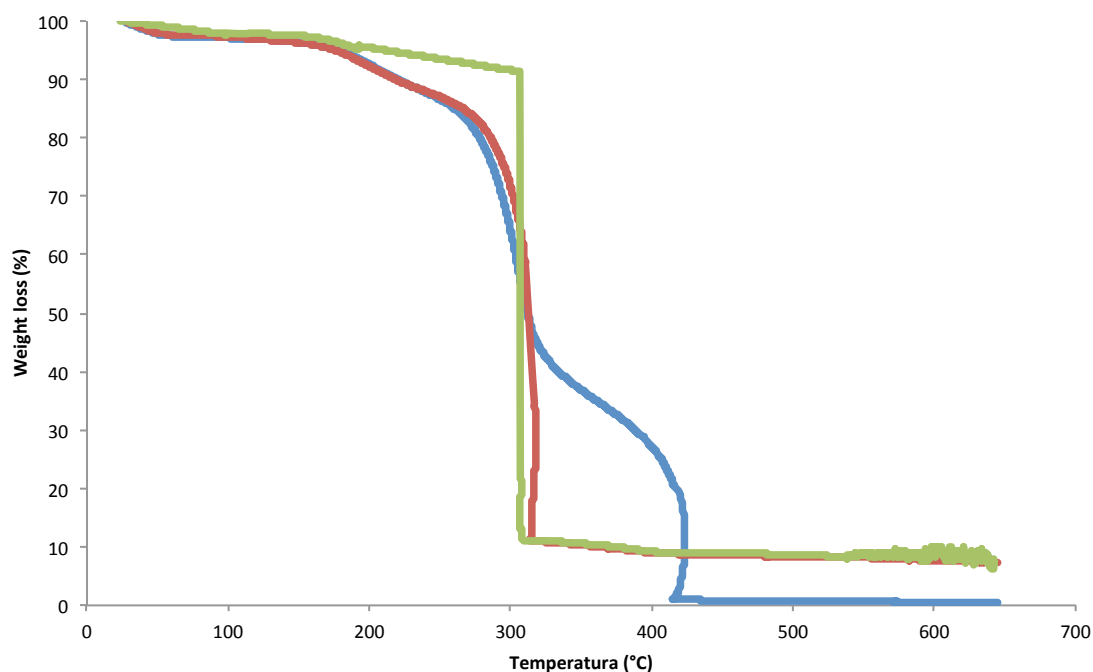


Figura 4. 10 Analisi TGA della membrana PVA-PAA con diverso contenuto di fase attiva e supporto inorganico. Entrambi i campioni sono stati analizzati dopo trattamento termico. Legenda — PVA-PAA tal quale — PVA-PAA+1.5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ +10%  $\text{TiO}_2$  — PVA-PAA + 3%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ +10%  $\text{TiO}_2$ .

La caratterizzazione termogravimetrica, in figura 4.10, dimostra che la degradazione della membrana contenente fase attiva all'1,5% e 3% di  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  e quella tal quale hanno la stessa temperatura di inizio degradazione, intorno ai  $300^\circ\text{C}$ . Inoltre, il contenuto di inorganico finale è congruo a quello inserito nella miscela polimerica per l'elettrofilatura; dimostrando che il filler inorganico è stabile nella sospensione.

L'analisi ATR, in figura 4.11, non mostra alterazioni della struttura chimica della membrana tal quale e di quella contenente fase attiva e filler inorganico.

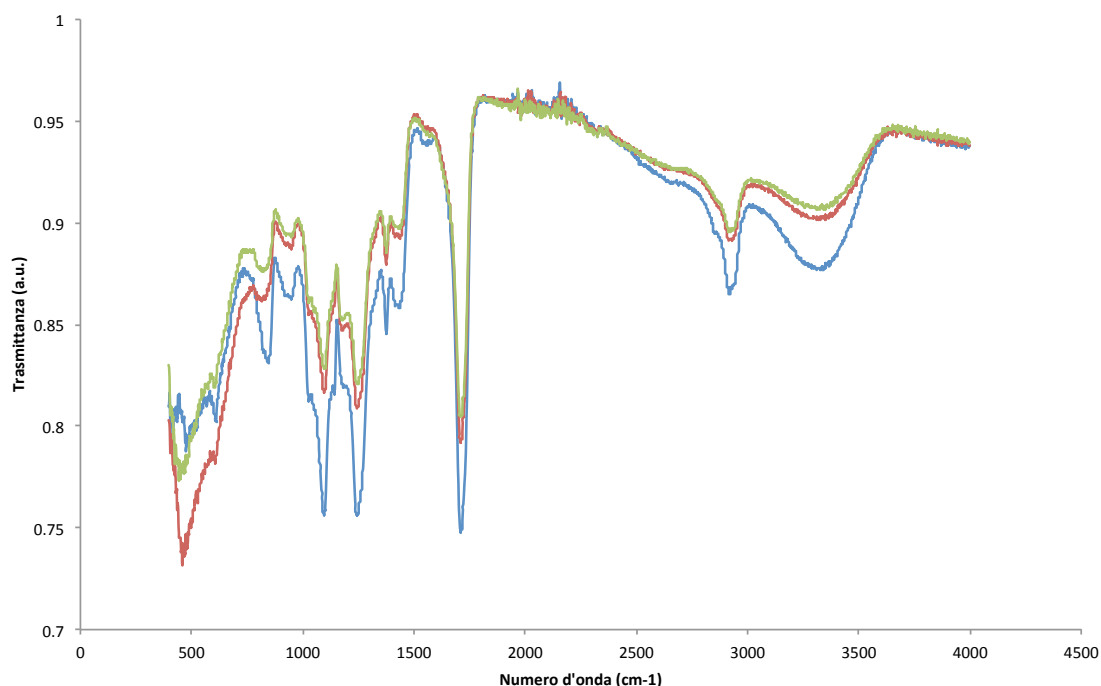


Figura 4. 11 Analisi IR della membrana PVA-PAA con diverso contenuto di  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  e di  $\text{TiO}_2$ . Entrambi i campioni sono stati analizzati dopo trattamento termico  
 Legenda — PVA-PAA tal quale — PVA-PAA+1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ +10%  $\text{TiO}_2$  — PVA-PAA+3%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ +10%  $\text{TiO}_2$ .

La caratterizzazione SEM, in figura 4.12, invece, mostra come il filler inorganico altera le proprietà morfologiche delle fibre, infatti, sono presenti degli agglomerati di  $\text{TiO}_2$  in alcune zone della fibra, in figura 4.12 b), si può notare come il filler inorganico si aggrega in alcuni punti rendendo meno omogenea la struttura fibrosa.

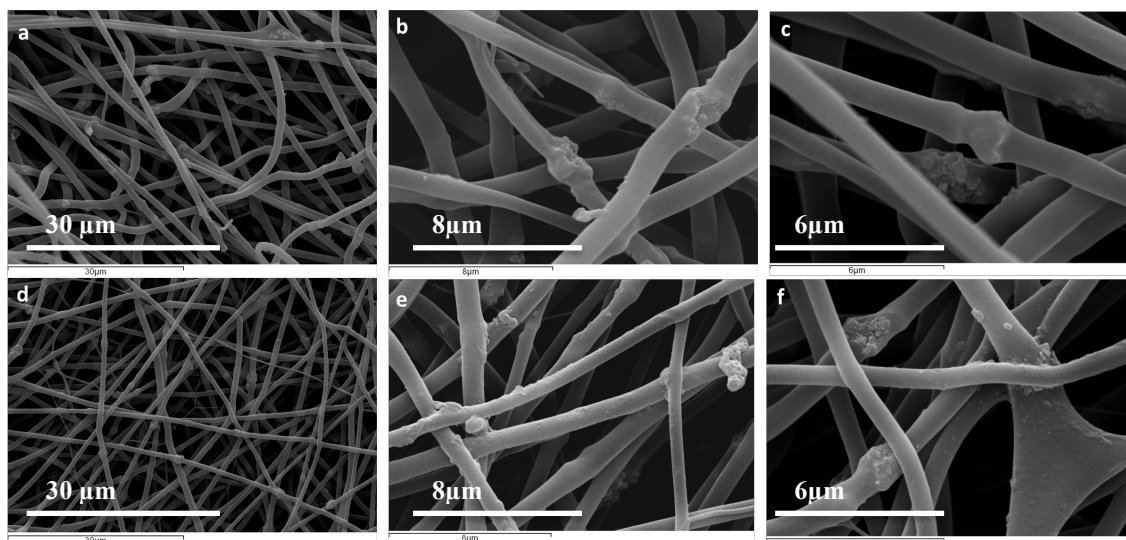


Figura 4. 12 Immagine SEM a,b,c PVA-PAA+3%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ +10% $\text{TiO}_2$ ; d,e,f PVA-PAA+1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ +10% $\text{TiO}_2$  (ingrandimento)

### Test Catalitici

Tutti i materiali sintetizzati sono stati utilizzati come catalizzatori nella reazione dell'ossidazione dell'HMF ad FDCA. Tale reazione avviene secondo il meccanismo proposto in letteratura<sup>[2]</sup> riportato in figura 4.13.

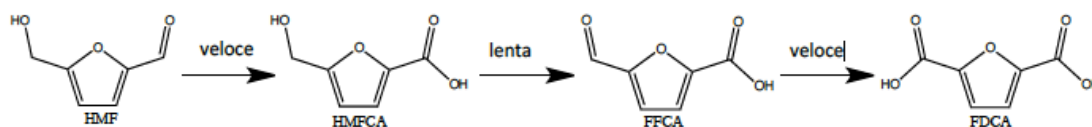


Figura 4. 13 Reazione di ossidazione dell'HMF in FDCA

La reazione di ossidazione proposta nello schema avviene attraverso la formazione di due intermedi: 5-idrossimetil-2furancarbossilico (HMFC) e l'acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA). Per quanto riguarda le condizioni operative impiegate in questo studio, si è fatto riferimento a lavori precedenti che hanno portato all'ottimizzazione dei parametri operativi per avere alte rese del prodotto desiderato (FDCA).<sup>[26,27,7,28,47]</sup>

Il primo test è stato condotto utilizzando una membrana PVA-PAA priva di fase attiva, al fine di valutare un'eventuale attività catalitica della fase polimerica delle membrane elettrofilate.

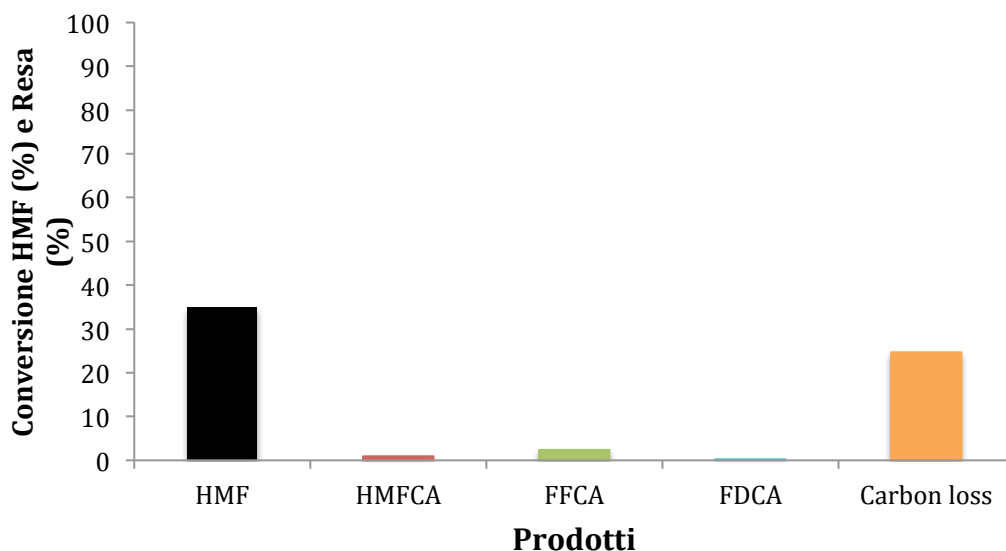


Figura 4. 14 Reazione di ossidazione dell'HMF utilizzando la membrana PVA-PAA tal quale . Condizioni di reazione: 70°C, 4 ore, O<sub>2</sub> 10 bar 600 rpm HMF:metal loading: NaOH1:0,01:2 in rapporto molare

Si è dimostrato, in figura 4.14, che la membrana è priva di attività catalitica, ottenendo una bassa conversione di HMF e un elevato carbon loss, a dimostrazione che tutto HMF reagito si degrada in ambiente basico.

- *Studio dell'effetto del contenuto di fase attiva su membrane a base di PVA-PAA*

Sono stati condotti dei test catalitici con membrana PVA-PAA contenente il catalizzatore Au/Pd e il filler inorganico TiO<sub>2</sub> focalizzandosi sulla percentuale di fase attiva inserita. Si sono mantenute le stesse condizioni di reazione del test catalitico precedente.

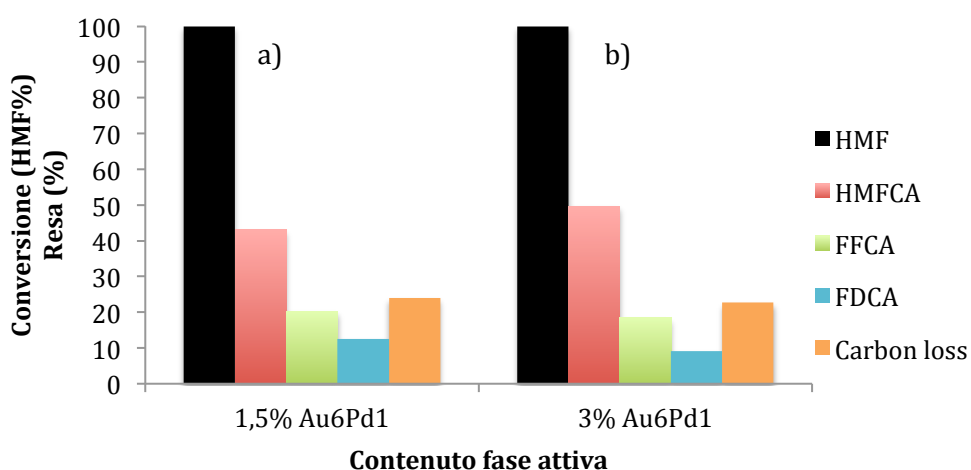


Figura 4. 15 Effetto della quantità di fase attiva sulla membrana PVA-PAA contenente 10%TiO<sub>2</sub> sull'ossidazione dell'HMF

Condizioni di reazione: 70°C, 10°C bar di ossigeno 600rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare. a) 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> b) Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> al 3%

Dai test catalitici svolti, in figura 4.15, si evince che non vi è alcun effetto della quantità di fase attiva della membrana sulla resa di reazione, in quanto la resa dei vari prodotti di ossidazione selettiva e carbon loss sono prossimi in entrambi i casi. Sono state caratterizzate le strutture morfologiche e chimiche delle membrane in cui è stato svolto il test catalitico.

Sono state caratterizzate le strutture morfologiche e chimiche delle membrane in cui è stato svolto il test catalitico.

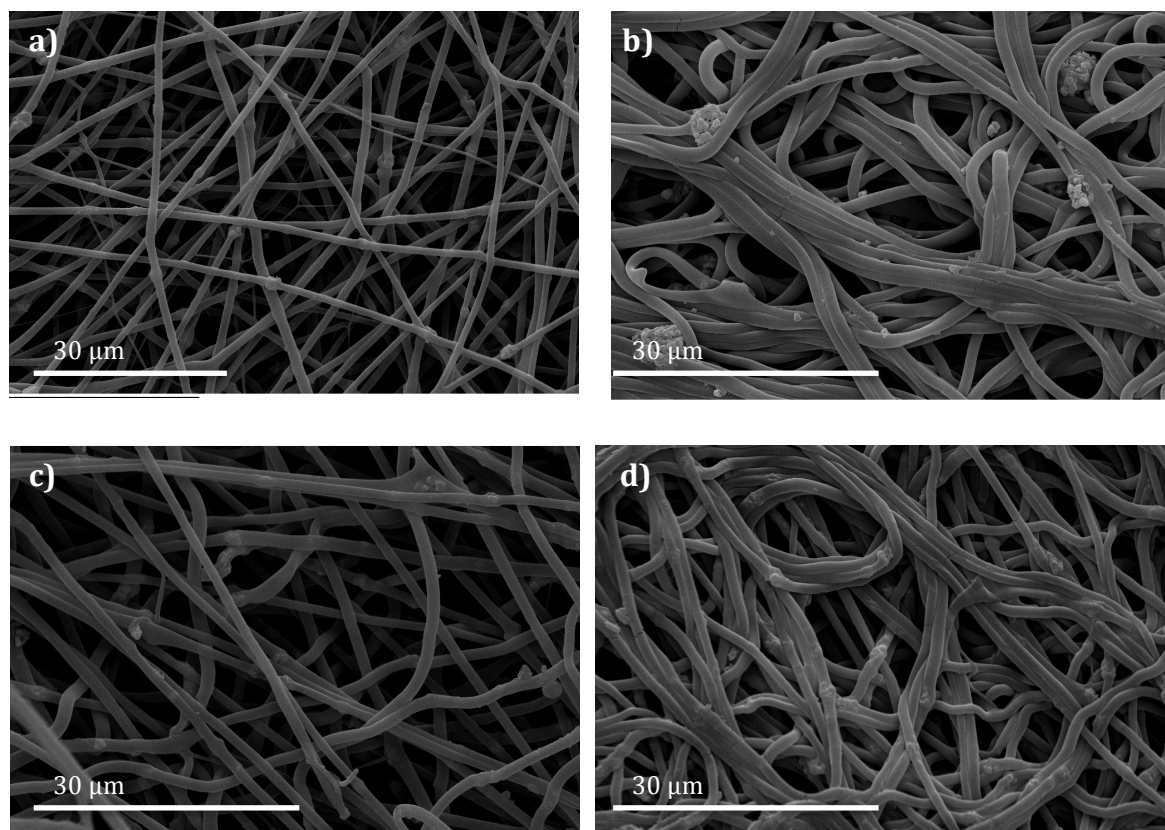


Figura 4. 16 Immagini SEM a) PVA-PAA+ 1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  +10%  $\text{TiO}_2$  tal quale b) PVA-PAA +1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  +10%  $\text{TiO}_2$  dopo reazione a 70°C c) PVA-PAA+ 3% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ +10%  $\text{TiO}_2$  tal quale d) PVA-PAA+ 3%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ +10%  $\text{TiO}_2$  dopo reazione

Da analisi SEM delle membrane prima e dopo reazione, in figura 4.16, si osserva che le fibre che sono state nell'ambiente di reazione, dopo averle asciugate in stufa a 120°C per 14h, hanno un diametro maggiore (1,4μm) rispetto alle fibre tal quali (0,73μm).

Questo fenomeno è dovuto al rigonfiamento (*swelling*) che subiscono le fibre in seguito all'evaporazione dell'acqua con un conseguente cambiamento della morfologia.

Le membrane PVA-PAA +1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ + 10%  $\text{TiO}_2$  e PVA-PAA+3% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ + 10%  $\text{TiO}_2$  dopo reazione, grazie analisi TGA, in figura 4.17 e figura 4.18, presentano una prima perdita di peso intorno a 120-150°C, questo può essere associato alla perdita di acqua, poiché come visto in precedenza, la perdita di organico inizia nell'intorno dei 300°C.

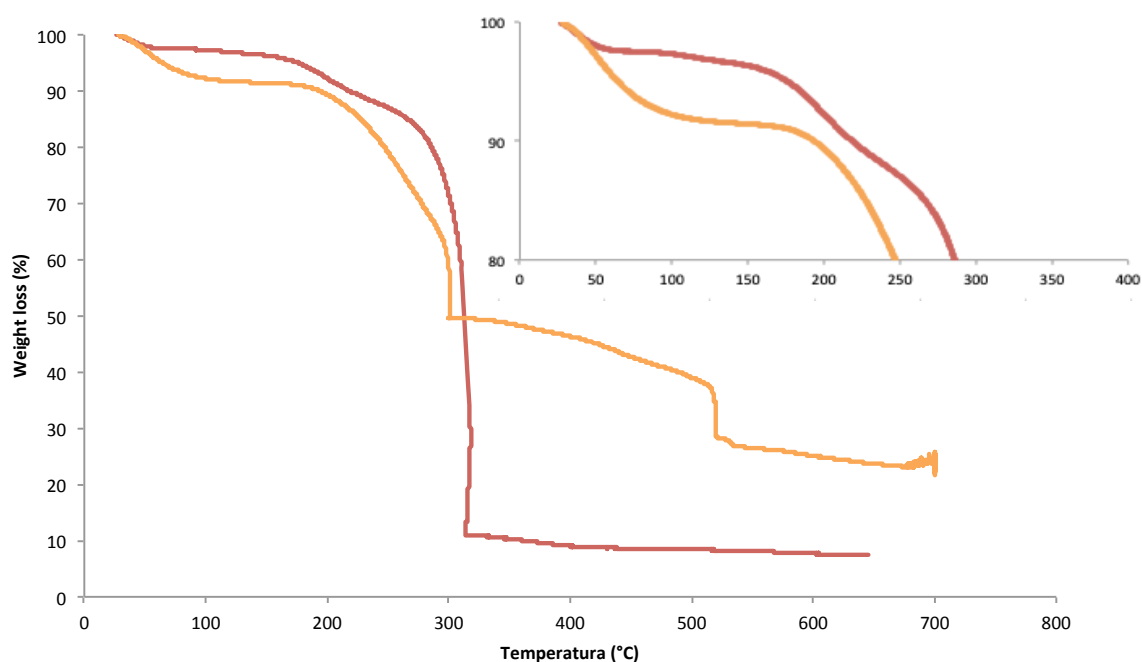


Figura 4. 17 Analisi TGA dei campioni PVA-PAA+ 1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  +10%  $\text{TiO}_2$  prima e dopo reazione.  
 Legenda — PVA-PAA+ 1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  +10%  $\text{TiO}_2$  tal quale — PVA-PAA+ 1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  +10%  $\text{TiO}_2$  dopo reazione a 70°C per 4 ore

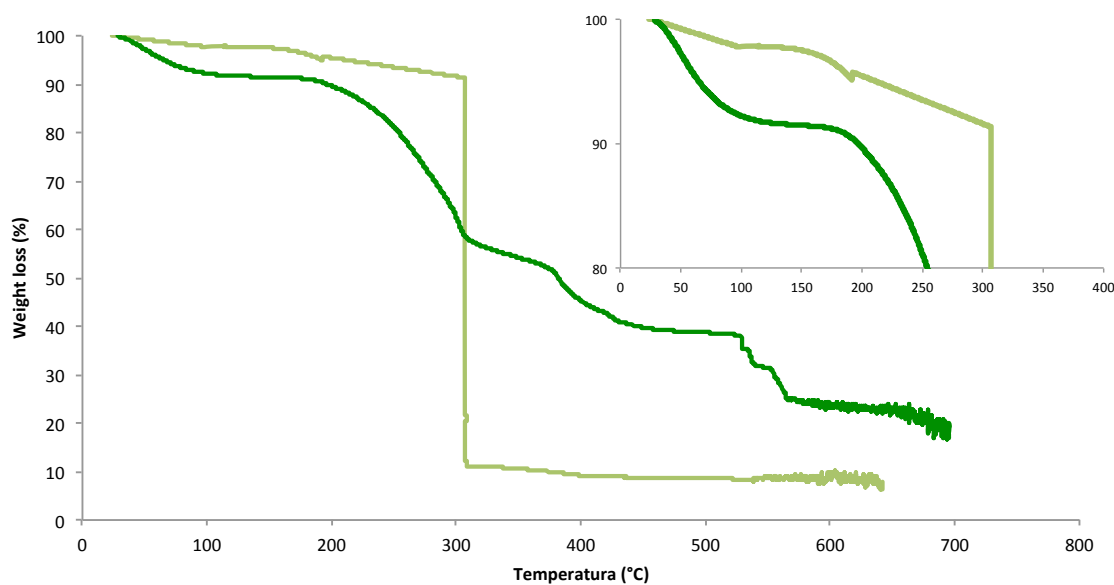


Figura 4. 18 Analisi TGA dei campioni PVA-PAA+ 3%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  +10%  $\text{TiO}_2$  prima e dopo reazione.  
 Legenda — PVA-PAA+ 3%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  +10%  $\text{TiO}_2$  tal quale — PVA-PAA+ 1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  +10%  $\text{TiO}_2$  dopo reazione a 70°C per 4 ore

La perdita di acqua a una temperatura superiore a quella di ebollizione può essere considerata un'ulteriore conferma dell'elevata affinità dei polimeri impiegati per l'ottenimento della membrana nei confronti dell'acqua stessa. Inoltre, si osserva una

forte discrepanza tra il residuo inorganico della membrana tal quale e quello relativo alla membrana recuperata al termine del test catalitico: tale fenomeno può essere attribuito alla dissoluzione del polimero durante la reazione, con conseguente aumento relativo della fase inorganica

Si è eseguita infine caratterizzazione IR al fine di osservare un'eventuale modifica chimica della membrana durante la reazione.

La perdita di acqua a temperatura maggiore di quella di evaporazione è dimostra ulteriormente l'elevata idrofilicità del polimero. Inoltre si osserva una forte discrepanza tra il residuo organico della membrana tal quale e della membrana reagita, questo può essere dovuto alla dissoluzione del polimero durante la reazione.

Si è eseguita infine caratterizzazione IR al fine di osservare un eventuale modifica chimica della membrana durante la reazione.

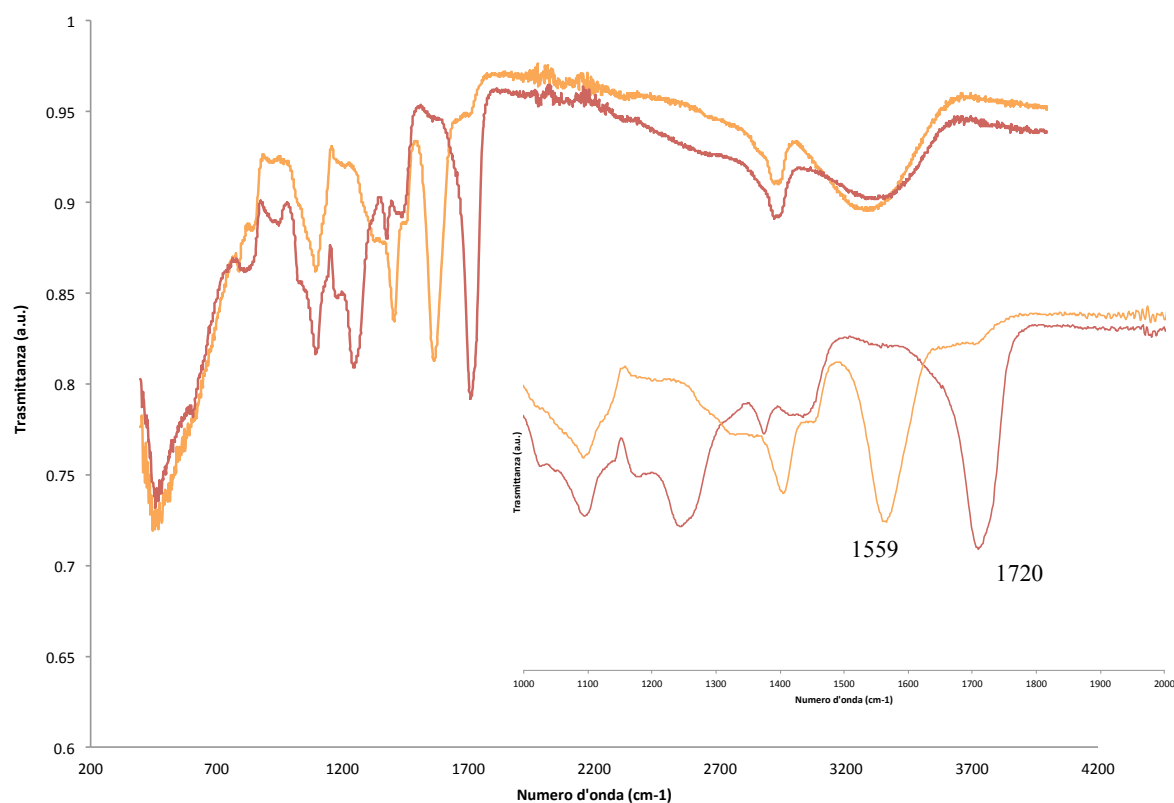


Figura 4. 19 Analisi IR del PVA-PAA+ 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> +10% TiO<sub>2</sub> prima e dopo reazione. Legenda — PVA-PAA+ 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> +10% TiO<sub>2</sub> tal quale — PVA-PAA+ 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> +10% TiO<sub>2</sub> dopo reazione a 70°C per 4 ore

Il confronto fra lo spettro IR della membrana prima e dopo la reazione, in figura 4.19, ha evidenziato che la struttura chimica della membrana cambia nel corso del test catalitico: in particolare, si osserva uno *shift* del picco a 1720cm<sup>-1</sup> del C=O a 1559cm<sup>-1</sup>, indicato in

letteratura come il picco di un acido carbossilico salificato. Questo è compatibile con la presenza della membrana di sali residui dopo la reazione, non è da escludere inoltre l'idrolisi del legame estereo ad alta temperatura, anche se non confermabile da analisi IR, perché il C=O dell'estere e del carbossile cadono nello stesso intervallo. Per quanto riguarda il test condotto sulla membrana PVA-PAA + 3% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>, non sono stati rilevati prodotti di ossidazione selettiva di HMF

- *Studio dell'effetto del tempo di reazione con membrane a base di PVA-PAA+3%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10 %TiO<sub>2</sub>*

Al fine di valutare i percorsi di reazione coinvolti nel processo di ossidazione, si è condotto uno studio sull'effetto del tempo di reazione.

Lo studio è stato effettuato sulla membrana PVA-PAA +3%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10 %TiO<sub>2</sub> a 1, 2 e 4 ore.

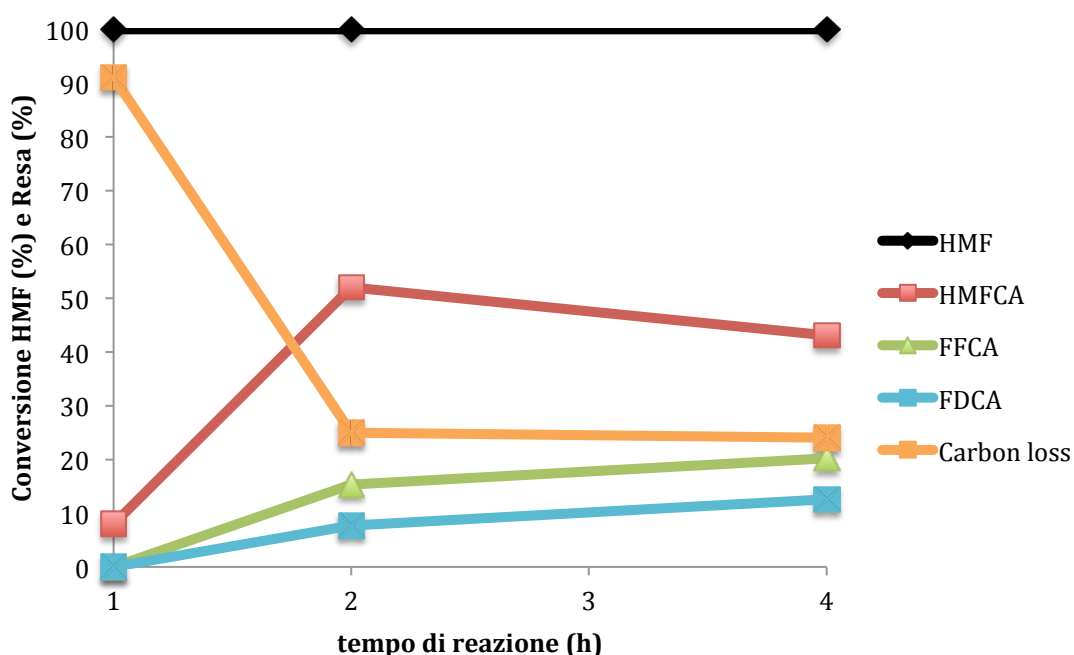


Figura 4. 20 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore PVA-PAA+3%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10%TiO<sub>2</sub>

Condizioni di reazione: 70°C, 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare.

Si può notare che la conversione di HMF, in figura 4.20, anche a breve tempo di reazione risulta subito del 100%, ma è presente un carbon loss molto alto. Questo fenomeno può essere attribuito al fatto che la degradazione dell'HMF avvenga durante il *work up* della miscela di reazione al termine del test catalitico, dove l'elevata quantità di

HMF non reagita va incontro a fenomeni degradativi. Nelle successive ore di reazione si verifica un aumento della resa di HMFCA, la quale viene convertita in FFCA e in FDCA.

La DFF non è stata riportata nel grafico perché, come citato in precedenza, in ambiente basico, questo intermedio di reazione è sfavorito.

- *Prove di stabilità della membrana a base di PVA-PAA*

Sulle membrane sono stati condotti dei test di riuso per valutarne la stabilità strutturale (meccanica e termica) e catalitica. Si sono condotti due test catalitici sulla membrana PVA-PAA+1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> +10%TiO<sub>2</sub> a 70°C 4 ore.

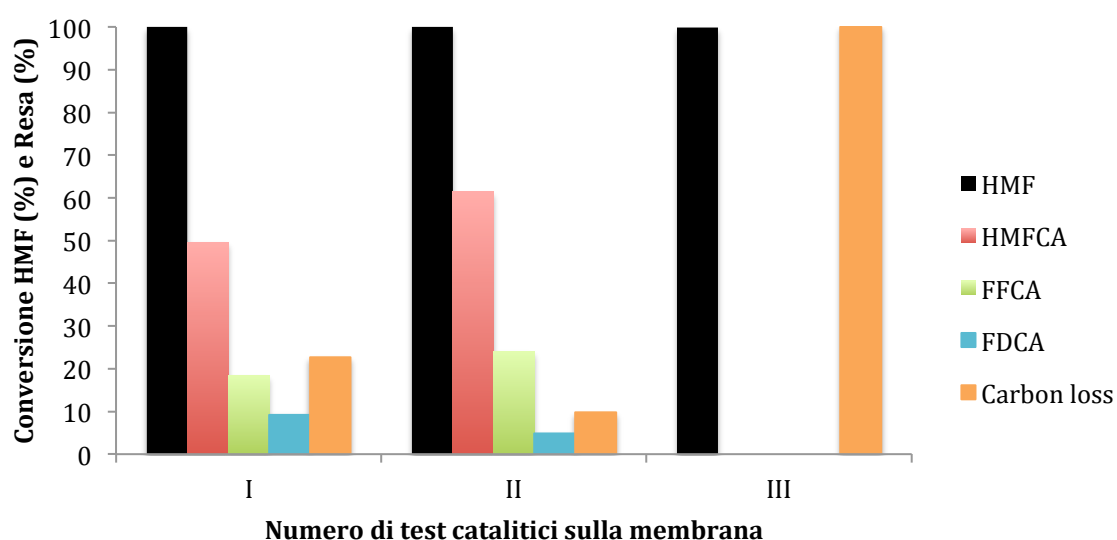


Figura 4. 21 Riutilizzo delle membrane PVA-PAA+ 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> +10%TiO<sub>2</sub> per ossidazione dell'HMF con catalizzatore. Condizioni di reazione: 70°C , 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare

Dalle analisi si dimostra che l'attività catalitica decresce nel corso dei riutilizzi, mostrati in figura 4.21; questa scarsa stabilità catalitica è da attribuire alla scarsa stabilità della membrana evidenziata in precedenza da analisi TGA: la componente polimerica che viene persa durante la reazione potrebbe portarsi dietro parte della fase attiva.

- *Studio dell'effetto della temperatura con membrane a base di PVA-PAA*

Con lo scopo di massimizzare la resa del prodotto desiderato (FDCA), sono state valutate le prestazioni catalitiche della membrana PVA-PAA a temperatura più elevata (90°C).

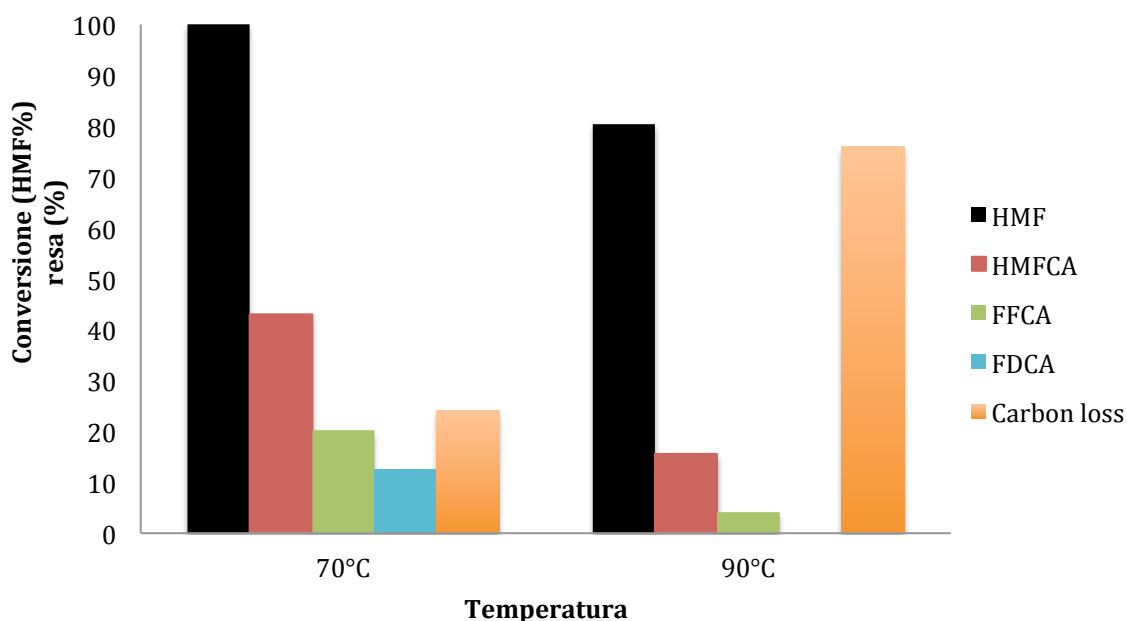


Figura 4. 22 Effetto della temperatura di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore PVA-PAA +1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10% TiO<sub>2</sub>. Condizioni di reazione: 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare

Il confronto riportato in figura 4.22, mostra come solo un aumento di 20°C abbia portato a una completa assenza di attività catalitica. Questo fenomeno è da imputare alla maggiore tendenza che il polimero subisca fenomeni di degradazione a più elevate. Tale ipotesi è stata confermata da analisi TGA, in figura 4.23, in cui si osserva che il residuo inorganico della membrana in cui la reazione è avvenuta a 90°C risulta maggiore, indice del fatto che parte della fase polimerica sia stata persa probabilmente a causa di idrolisi e successiva dissoluzione ad elevate temperature.

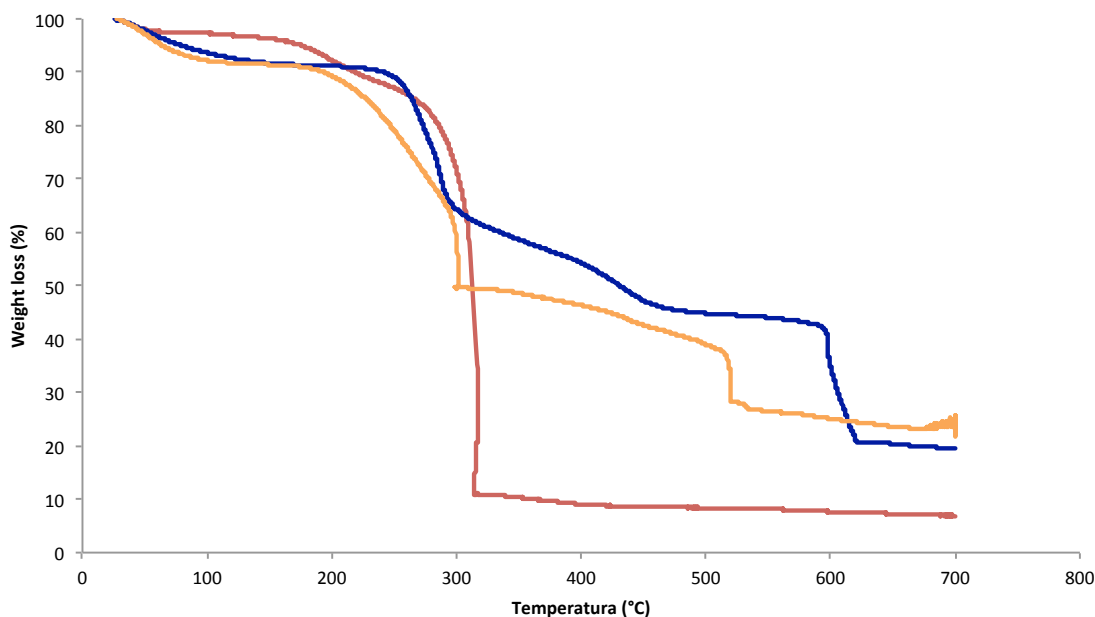


Figura 4. 23 Analisi TGA della membrana PVA-PAA+1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10%TiO<sub>2</sub> prima e dopo reazione. Legenda — PVA-PAA 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> 10%TiO<sub>2</sub> tal quale — PVA-PAA+1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10%TiO<sub>2</sub> dopo reazione a 70°C — PVA-PAA+1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> +10%TiO<sub>2</sub> dopo reazione a 90°C.

Per valutare l'eventuale perdita di fase attiva durante reazione si è condotta analisi ICP sulle miscele di reazione al termine dei test catalitici, al fine di valutare la quantità di Pd nella miscela di reazione.

Tabella 4.5 Quantità di palladio presente nel fine reazione delle membrane PVA-PAA

Sigla campione	Contenuto inorganico di TiO <sub>2</sub> (%)	Temperatura di reazione (°C)	Concentrazione in soluzione (ppm)	Fase attiva di Pd persa (%)
PVA:PAA 1,5%Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub>	10	70	0,87	34
PVA:PAA 1,5%Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub>	10	90	1,05	41

Questa analisi ha confermato che la membrana subisce una perdita della fase attiva durante la reazione, e che questo fenomeno sia direttamente correlato alla temperatura di reazione, poiché la percentuale di Pd rilasciata dalla membrana dopo la reazione a 90°C è maggiore rispetto a quella rilasciata a 70°C.

Con analisi IR, in figura 4.24, si conferma che la struttura chimica della membrana nell'ambiente di reazione viene alterata.

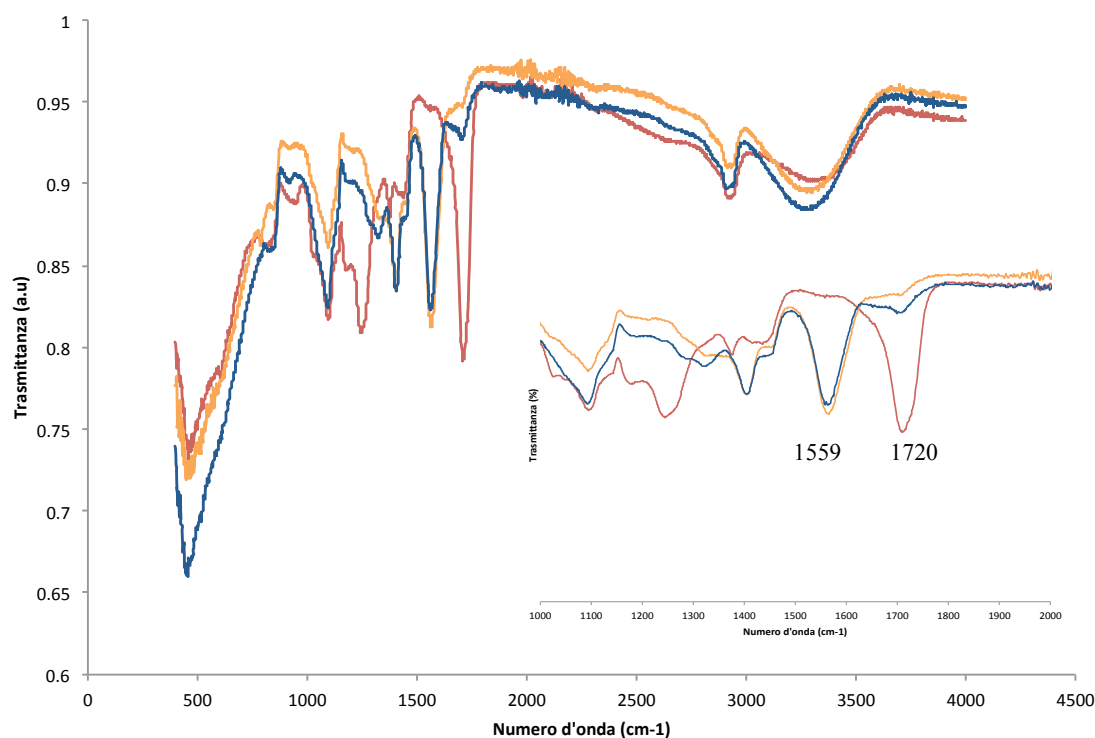


Figura 4. 24 Analisi IR della membrana PVA-PAA+1,5%+Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10%TiO<sub>2</sub> —PVA-PAA+1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10%TiO<sub>2</sub> tal quale —PVA-PAA+1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10%TiO<sub>2</sub> dopo reazione a 70°C —PVA-PAA+1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10%TiO<sub>2</sub> dopo reazione a 90°C

Infatti, si osserva, come visto in precedenza, che avviene uno shift del picco da 1700cm<sup>-1</sup> a 1550 cm<sup>-1</sup>, indice della presenza di gruppi acidi salificati.

Le immagini SEM delle fibre dopo reazione a 90°C in figura 4.25, presentano l'ingrossamento già evidenziato per le membrane usate a 70°C. In aggiunta a ciò sono stati osservati dei danneggiamenti della fibra (figura 4.25 (c) dopo reazione in un punto in cui TiO<sub>2</sub> ha formato un agglomerato.

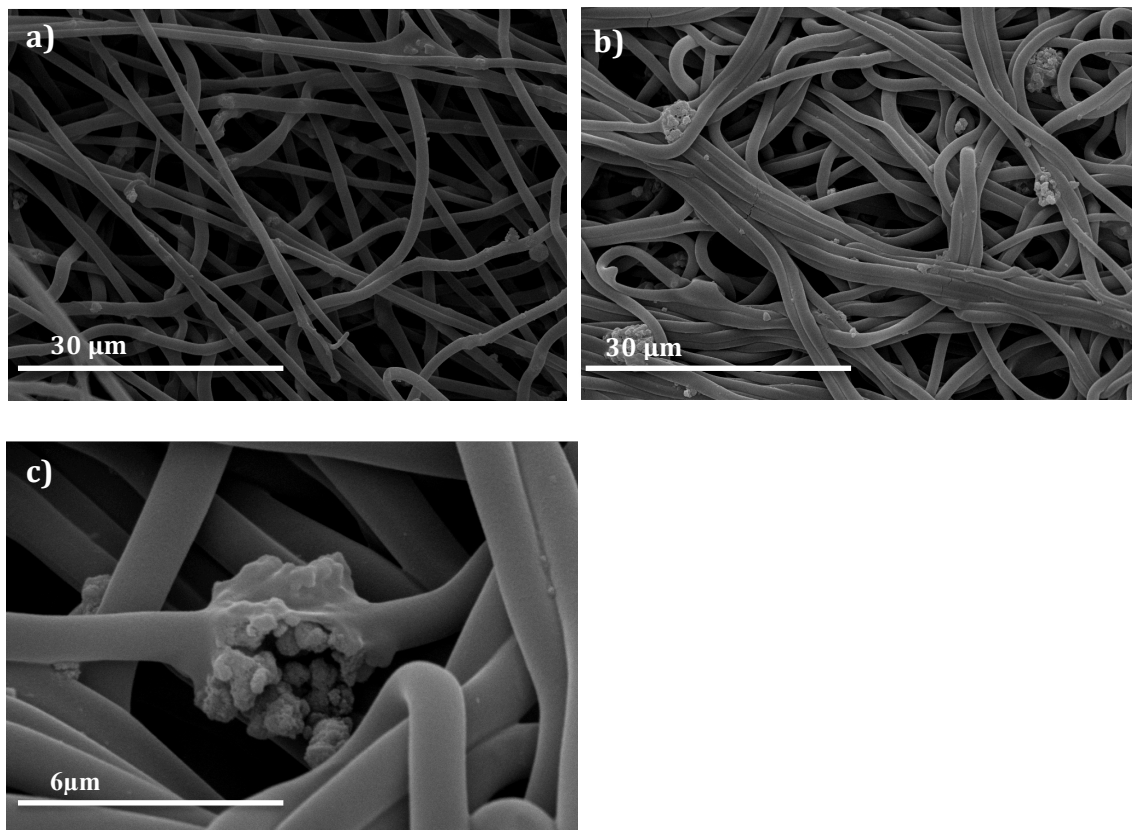


Figura 4. 25 Immagini SEM a) PVA-PAA+1,5%+Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10%TiO<sub>2</sub> tal quale b) PVA-PAA+1,5%+Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10%TiO<sub>2</sub> reagita a 90°C 4 ore c) PVA-PAA+1,5%+Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10%TiO<sub>2</sub> reagita a 90°C 4 ore

- *Studio di leaching nella membrana a base di PVA-PAA 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> 10%TiO<sub>2</sub>*

Al fine di valutare l'eventuale attività delle nanoparticelle disperse in fase omogenea nel corso della reazione, è stato effettuato un test cosiddetto “*hot filtration*”: è condotta una prova con la membrana PVA-PAA 3%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> 10% TiO<sub>2</sub> per due ore a 70°C, a seguito di queste 2 ore, la miscela di reazione è stata raffreddata, filtrata, separata dalla fase solida (cioè dalla membrana), e ricaricata in autoclave a 70°C per altre 2 ore. Il risultato di questo test (riportato in figura 4.26), ha dimostrato come la fase attiva dispersa in fase omogenea non mostra attività catalitica, dal momento che la distribuzione dei prodotti non cambia nel corso dell'ultimo passaggio del test

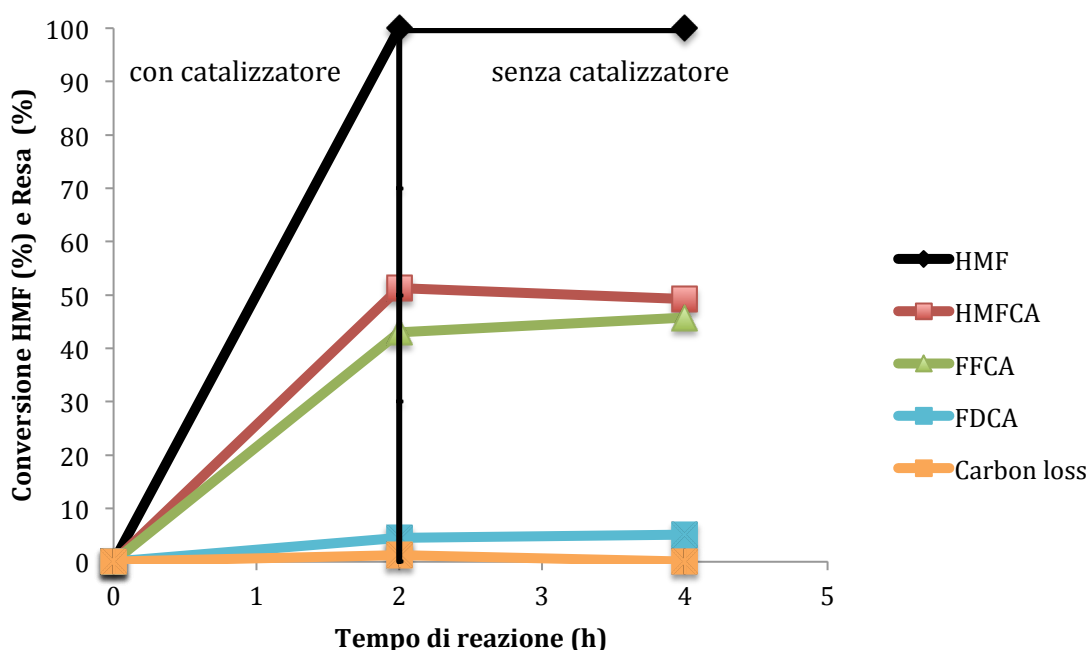


Figura 4. 26 Prova di leaching Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore PVA-PAA +3%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>+10% TiO<sub>2</sub>

Condizioni di reazione: 70°C, 2 ore con catalizzatore, le successive 2 ore senza catalizzatore 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare.

#### 4.3.3 Preparazione e caratterizzazione di membrane PVA-PAA con inserimento del catalizzatore supportato su TiO<sub>2</sub>

A causa dei problemi di rilascio della fase attiva riscontrati per le membrane PVA-PAA, è stata valutata la possibilità di introdurre nelle membrane elettrofilate le nanoparticelle supportate su TiO<sub>2</sub>, al fine di conferire maggiore stabilità al sistema catalitico.

- *Preparazione e caratterizzazione di catalizzatori supportati su TiO<sub>2</sub>*

La medesima fase attiva utilizzata nello studio precedente (cioè, nanoparticelle AuPd) è stata supportata su TiO<sub>2</sub> mediante la tecnica *Incipient Wetness Impregnation* che permette di controllare la concentrazione della fase attiva alla superficie sul supporto. La percentuale in peso depositata è del 1,5% wt, quantità che è rimasta costante in tutte le procedure di impregnazione.

Al fine di confrontare le membrane in cui la fase attiva e il filler inorganico sono state inserite in quantità diverse si è deciso di operare alle medesime condizioni operative di concentrazione dei reagenti, temperatura e tempo di reazione.

Sui materiali impregnati sono state condotte analisi di area specifica (BET) e analisi XRD.

Tabella 4.6 Risultati riguardanti la misura di area specifica tramite analisi BET

Campione	Area superficiale specifica (m <sup>2</sup> /g)	Carico di Au (%wt)	Carico di Pd (%wt)
TiO <sub>2</sub>	80	0	0
Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> /TiO <sub>2</sub>	69	1,37	0,13

La presenza di fase bimetallica sulla superficie del supporto diminuisce l'area superficiale, come osservato in tabella 4.6, le nanoparticelle e i reagenti usati per la loro sintesi si inseriscono all'interno dei pori del supporto diminuendone l'area superficiale.

L'analisi XRD del catalizzatore supportato è stata eseguita per valutare il diametro delle nanoparticelle depositate. Quest' analisi si rende necessaria poiché durante i cicli di impregnazione il supporto viene sottoposto a dei trattamenti termici per far evaporare l'acqua. Tali trattamenti potrebbero portare ad un ingrossamento delle dimensioni delle particelle, che potrebbe comportare di conseguenza una scarsa attività del materiale ottenuto. L'analisi è stata condotta facendo riferimento al picco a 44,3°2θ e, tramite l'equazione di *Scherrer*, si è calcolato il diametro dei cristalliti di Au/Pd supportati su TiO<sub>2</sub> (7 nm), dimostrando l'effettivo accrescimento durante i cicli di impregnazione (diametro delle nanoparticelle non supportate 4 nm).

- *Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA-PAA con l'inserimento del catalizzatore supportato 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub>*

Si sono elettrofilate delle membrane a base di PVA-PAA inserendo il catalizzatore in polvere a base di 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub>, il primo studio si è incentrato sulla quantità di supporto da inserire all'interno delle membrane.

Tabella 4.7 Quantità di catalizzatore inserito nelle membrane a base di PVA-PAA

Sigla membrana	Fase attiva Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> (% wt)	TiO <sub>2</sub> (% wt)
PVA-PAA-16%TiO <sub>2</sub> /Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> 1,5%	0,3	16
PVA-PAA-33%TiO <sub>2</sub> /Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> 1,5%	0,75	33
PVA-PAA-66%TiO <sub>2</sub> /Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> 1,5%	0,99	66

I parametri strumentali di elettrofilatura dipendono dalla quantità di inorganico inserita, come visto in tabella 4.8. L'elettrofilatura di una singola membrana è stata effettuata

andando a caricare pochi mL (circa 2) di soluzione per volta, andando dunque ad elettrofilare piccole aliquote di sospensione in successione, al fine di evitare l'intasamento dell'ago dovuto alla scarsa stabilità della sospensione PVA-PAA/TiO<sub>2</sub> ad elevato contenuto di fase inorganica.

Tabella 4.8 Parametri strumentali ed ambientali per l'elettrofilatura di membrane a base di PVA:PAA + 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> supportate suTiO<sub>2</sub>

Parametro	PVA:PAA- 16%TiO <sub>2</sub> /Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> 1,5%	PVA:PAA- 33%TiO <sub>2</sub> /Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> 1,5%	PVA:PAA- 66%TiO <sub>2</sub> /Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> 1,5%
Vtaggio (kV)	18,6	19	19,8
Flusso (μL/min)	6,4	5,8	0,8
Distanza (cm)	20	20	20
Temperatura (°C)	19,9	21	20,3
Umidità (%)	23,4	23,6	43,3

La struttura morfologica delle fibre della membrana PVA-PAA contenente TiO<sub>2</sub>/Au-Pd data da analisi SEM (figura 4.27) risulta essere differente dalla membrana PVA-PAA tal quale. Infatti, si può osservare come la struttura fibrosa presenti molti agglomerati di TiO<sub>2</sub> distribuiti su tutta la fibra.

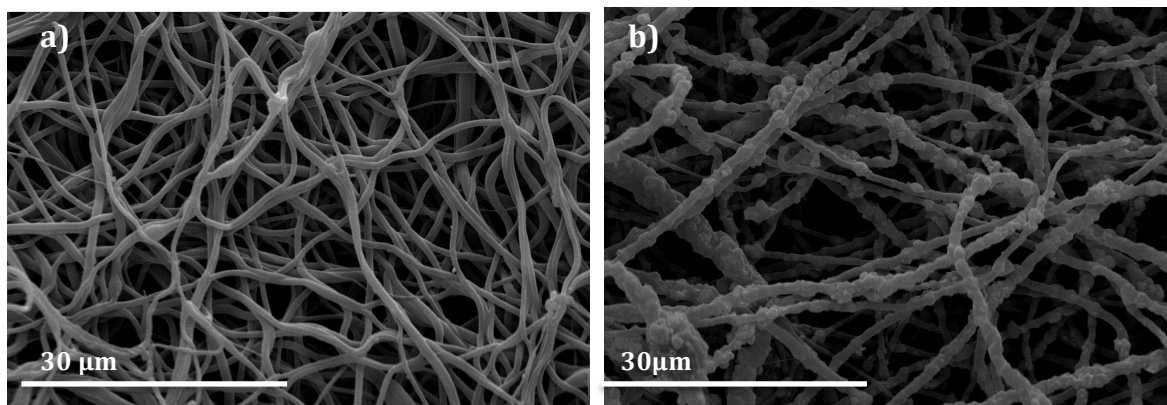


Figura 4. 27 Immagine SEM a) PVA-PAA tal quale b) PVA-PAA-66%TiO<sub>2</sub>/Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>1,5%

Con caratterizzazione IR, in figura 4.28, si è dimostrato che la struttura chimica della membrana non viene alterata quando la fase attiva è supportata su TiO<sub>2</sub>.

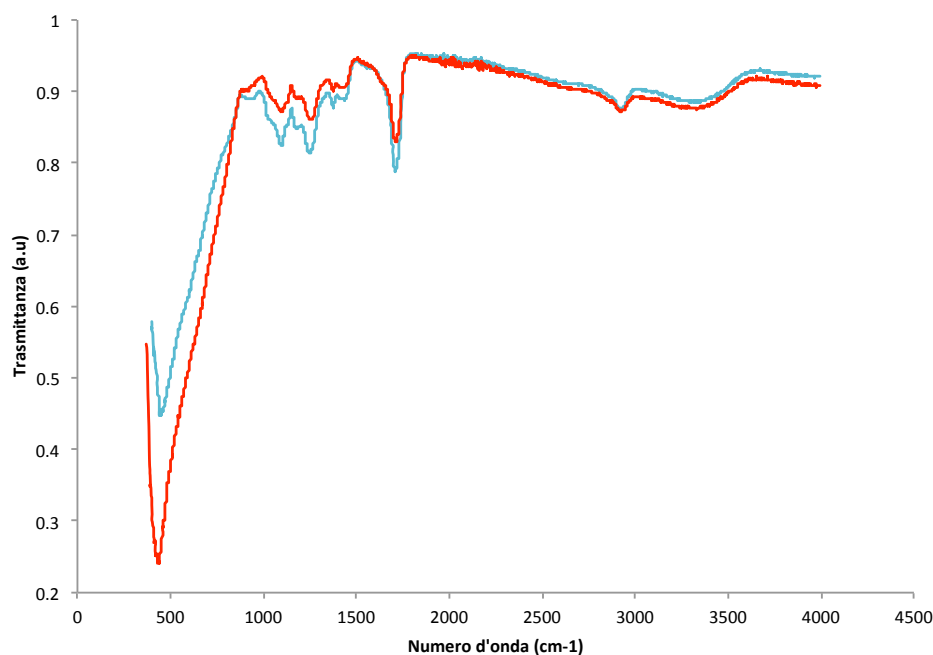


Figura 4. 28 Analisi IR della membrana PVA-PAA contenente la fase attiva  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  all'1,5% supportata su  $\text{TiO}_2$ : Legenda: — PVA:PAA-33% $\text{TiO}_2$ / $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ 1,5% — PVA:PAA-66% $\text{TiO}_2$ / $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ 1,5%

## Test catalitici

### • Effetto del contenuto di 1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ / $\text{TiO}_2$ nella membrana a base di PVA-PAA

In primo luogo, è stato effettuato lo studio della dipendenza fra contenuto di  $\text{TiO}_2$ /1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  all'interno delle membrane PVA-PAA e *performance* catalitiche delle membrane stesse a parità di condizioni operative.

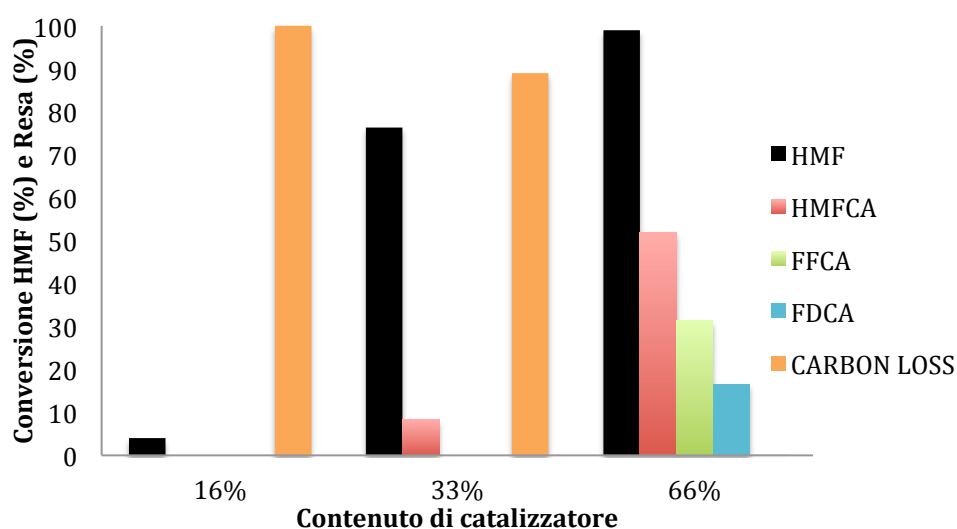


Figura 4. 29 Effetto della quantità di 1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$ / $\text{TiO}_2$  nella membrana PVA-PAA per l'ossidazione dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°C, 4 ore, 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare

Dal confronto riportato in figura 4.29, si evince come la percentuale di fase attiva inserita all'interno della membrana influisca in modo sostanziale sulla resa dei prodotti di reazione, fenomeno già evidenziato da studi condotti su membrane aventi differenti fase polimerica. Infatti, solo con un contenuto di  $\text{TiO}_2/\text{Au-Pd}$  del 66% è possibile osservare il prodotto desiderato (FDCA) e ottenere un carbon loss nullo.

L'analisi TGA condotta sul polimero utilizzato in reazione, figura 4.30, ha evidenziato come anche in questo caso la fase polimerica sia soggetta a fenomeni di dissoluzione. Pertanto, è possibile asserire che la solubilità del polimero non dipende dalla modalità di introduzione della fase attiva ma dalle caratteristiche intrinseche del polimero in esame.

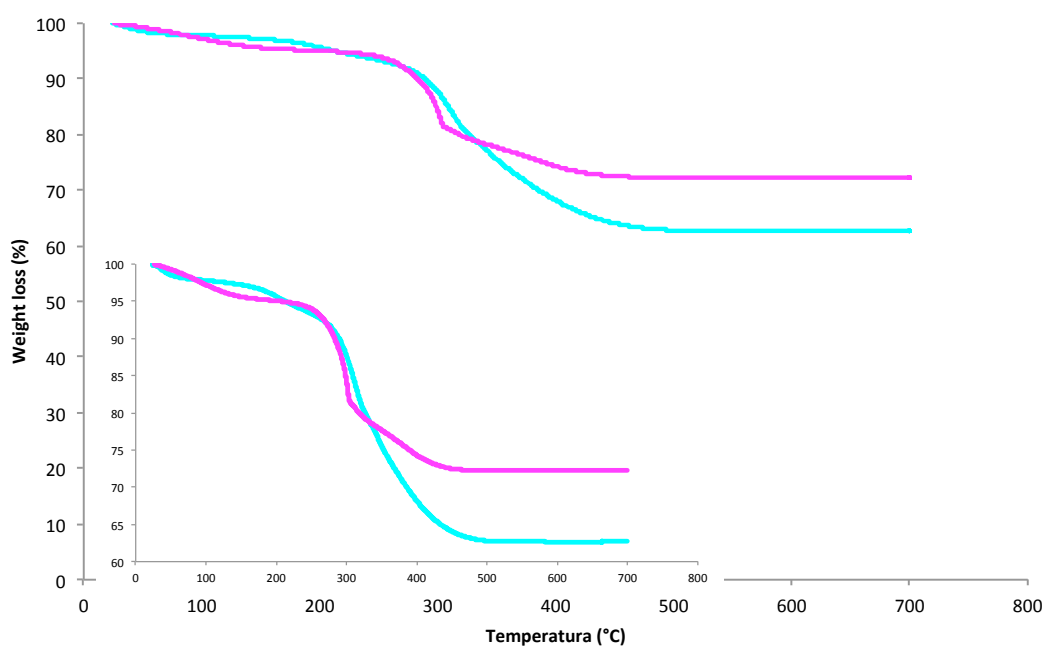


Figura 4. 30 Analisi TGA della membrana PVA-PAA 66% $\text{TiO}_2/\text{Au}_6\text{Pd}_{1,5\%}$ .

Legenda: — PVA-PAA66% $\text{TiO}_2/\text{Au}_6\text{Pd}_{1,5\%}$  tal quale, — PVA:PAA-66% $\text{TiO}_2/\text{Au}_6\text{Pd}_{1,5\%}$  dopo reazione a 70°C.

Tramite analisi IR, in figura 4.31, anche in questo caso la membrana dopo reazione subisce alterazioni chimiche, come, infatti, è presente lo shift del picco a  $1700\text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , a causa dell'ambiente basico di reazione.

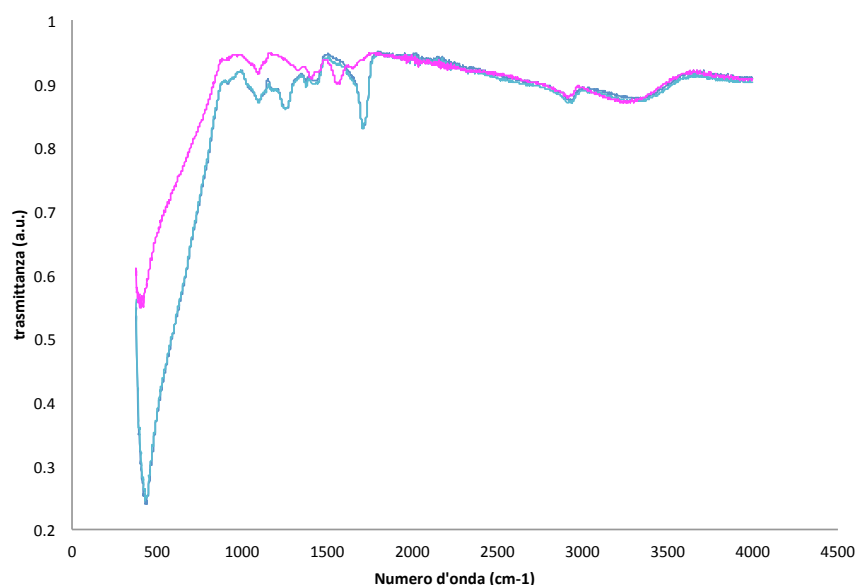


Figura 4. 31 Analisi ATR della membrana PVA-PAA+66%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>.

Legenda — PVA-PAA +66%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> tal quale — PVA-PAA +66%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> reagita a 70°C.

A causa delle problematiche riscontrate con il polimero PVA-PAA, (in primis, scarsa stabilità chimica e meccanica), si è deciso di proseguire lo studio utilizzando come polimero da elettrofilare l'Hytrel<sup>®</sup> G4777, il quale presenta migliori proprietà meccaniche e maggiore stabilità chimica, pur avendo una buona affinità con l'ambiente di reazione (acqua).

#### 4.4 Preparazione e caratterizzazione della membrana a base di Hytrel<sup>®</sup> G4777

Alla luce delle problematiche riscontrate con il sistema PVA-PAA, si è studiata la possibilità di utilizzare come polimero di riferimento l'Hytrel<sup>®</sup> G4777 (DuPont). Tale copolimero a blocchi è formato da segmenti polieterei, costituenti principali della fase amorfa che presenta una T<sub>g</sub> = -57°C, e da segmenti di polibutilentereftalato che in parte cristallizzano a formare una fase cristallina con T<sub>m</sub> = 206°C.

Per preparare la miscela polimerica da elettrofilare i *pellets* di Hytrel<sup>®</sup> vengono solubilizzati in esafluoroisopropanolo a una concentrazione del 6,7% wt rispetto al solvente. Si sono preparate due tipi di membrana:

- Hytrel<sup>®</sup> tal quale
- Hytrel<sup>®</sup> + catalizzatore supportato a base di %TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>

In questo caso non è stata effettuata la filatura di un sistema in cui le nanoparticelle non supportate sono elettrofilate col polimero, poiché il solvente utilizzato per la solubilizzazione del polimero e la sua elettrofilatura (esafluoroisopropanolo) non presenta un'elevata compatibilità col solvente di sintesi delle nanoparticelle (acqua), portando alla formazione di un sistema bifasico non elettrofilabile.

#### 4.4.1 Preparazione e caratterizzazione della membrana a base di Hytrel® G4777 tal quale

In primo luogo si è filata la membrana Hytrel® tal quale, al fine di ottimizzare i parametri di elettrofilatura, riportati in tabella 4.9.

Tabella 4.9 Condizioni di elettrofilatura della membrana a base di Hytrel® G4777.

Parametro	Hytrel®
Voltaggio (kV)	16
Flusso (μL/min)	20
Distanza ago-collettore (cm)	15
Temperatura (°C)	20,4
Umidità (%)	43,4

#### Caratterizzazione

La caratterizzazione SEM, figura 4.32, dimostra che la struttura fibrosa presenta del *beads*, indice che i parametri di elettrofilatura non sono ancora ottimizzati, il diametro medio delle fibre risulta 0,25μm.

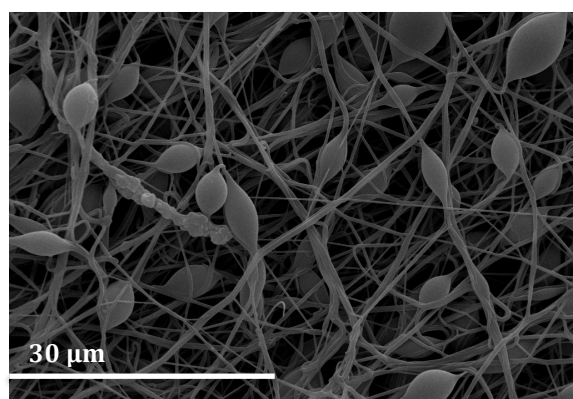


Figura 4. 32 Immagine SEM a) Hytrel® 4777

L'analisi TGA della membrana Hytrel® G4777 ha permesso di valutare la stabilità ad alte temperature, in figura 4.33, si osserva che la temperatura di degradazione è 320°C, maggiore rispetto alla membrana a base di PVA-PAA.

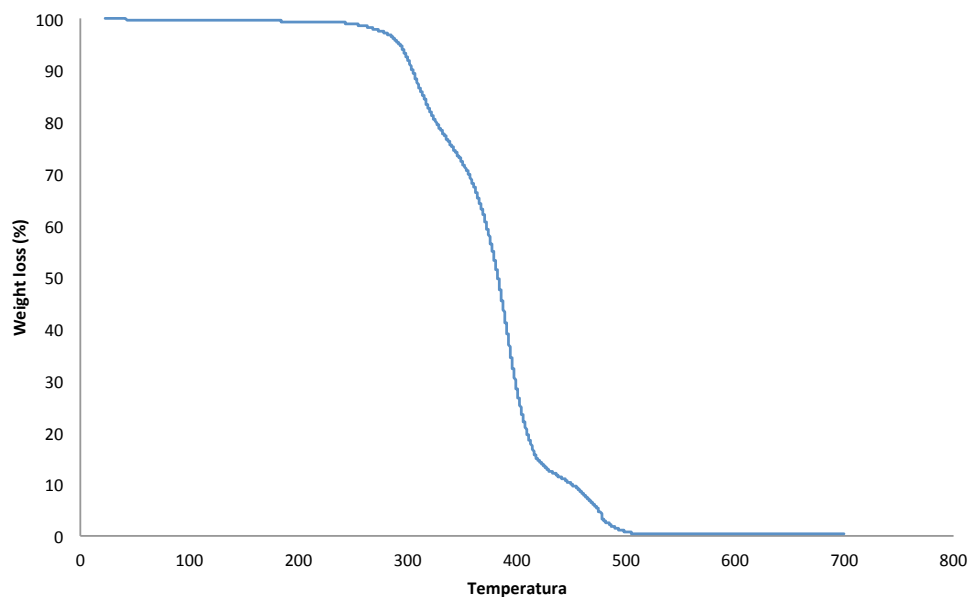


Figura 4. 33 Analisi TGA del polimero —Hytrel® G4777 tal quale.

Con caratterizzazione IR, in figura 4.32, si sono individuati i gruppi funzionali principali del copolimero. S'individua il picco a  $1692\text{cm}^{-1}$  corrispondente al C=O del carbonile del polibutilentereftalato, e i picchi a  $800\text{ cm}^{-1}$  indicano la sostituzione in para sull'anello aromatico. S'individua un picco intorno ai  $1000\text{cm}^{-1}$  dato dallo stretching del C-O del glicole.

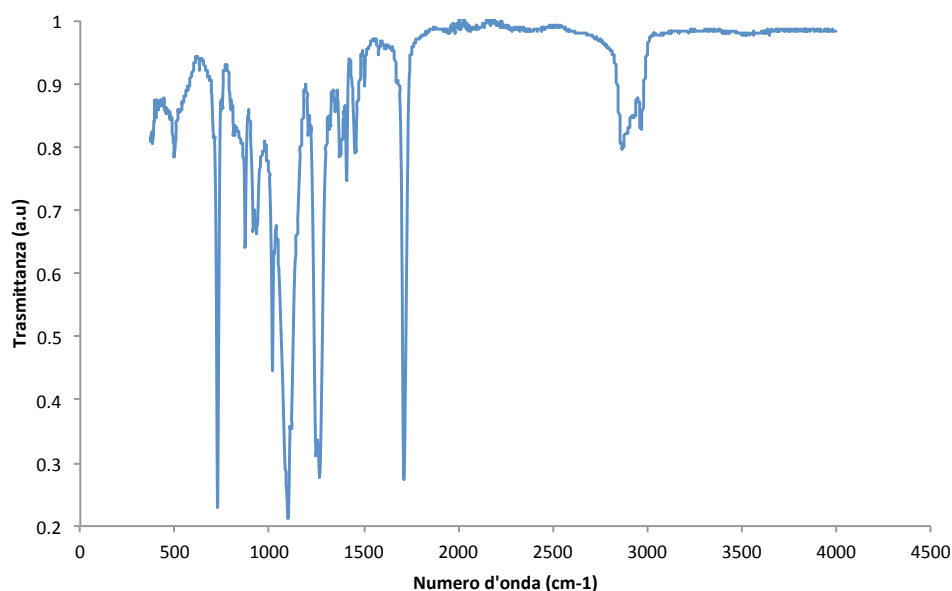


Figura 4. 34 Analisi IR della membrana —Hytrel

#### 4.4.2 Preparazione e caratterizzazione della membrana Hytrel® con catalizzatore supportato su TiO<sub>2</sub>

Al termine della procedura di ottimizzazione dei parametri di elettrofilatura è stato effettuato uno studio sulla possibilità di introdurre AuPd/TiO<sub>2</sub> a diverso carico nella sospensione polimerica e l'effettiva elettrofilabilità. Dunque, i sistemi AuPd/TiO<sub>2</sub> ottenuti per *Incipient Wetness Impregnation* sono stati aggiunti alla sospensione da elettrofilare a diverso rapporto polimero/inorganico, come riportato in tabella 4.10.

Tabella 4.10 Quantità di fase attiva e di inorganico inserito nella membrana a base di Hytrel®

Sigla membrana	Fase attiva Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub> (% wt)	TiO <sub>2</sub> (% wt)	Area Superficiale (m <sup>2</sup> /g)
Hytrel® +33%TiO <sub>2</sub> /1,5% Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub>	0,75	33	20
Hytrel® +66%TiO <sub>2</sub> /1,5% Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub>	0,99	66	20

Tabella 4.11 Parametri di elettrofilatura per il polimero Hytrel®

Parametro	Hytrel®	Hytrel®+33%TiO <sub>2</sub> / 1,5%Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub>	Hytrel®+66%TiO <sub>2</sub> / 1,5%Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub>
Voltaggio (kV)	16	16	20
Flusso (μL/min)	20	20	16
Distanza (cm)	15	20	20
Temperatura (°C)	20,3	22,4	22,4
Umidità (%)	43,3	32,8	32,8

Come visto in precedenza, i parametri per l'elettrofilatura riportati in tabella 4.11, sono differenti secondo la quantità d'inorganico inserito nel polimero.

Per verificare che la percentuale di AuPd/TiO<sub>2</sub> effettivamente introdotta all'interno della membrana durante il processo di elettrofilatura coincida con la percentuale teorica sono state condotte analisi termogravimetriche sulle diverse membrane elettrofilate.

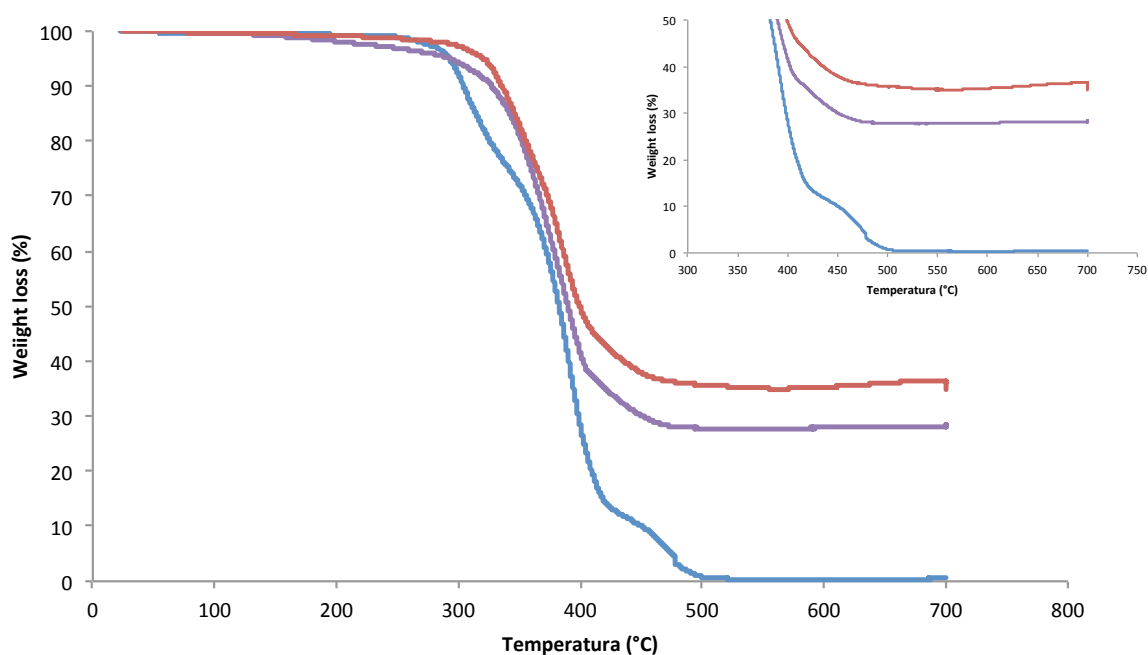


Figura 4. 35 Analisi TGA su membrana Hytrel<sup>®</sup> a diverso contenuto di titania con nanoparticelle Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> supportate. Legenda —Hytrel<sup>®</sup> tal quale —Hytrel<sup>®</sup> +33%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> —Hytrel<sup>®</sup> +40%TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>.

Dalle analisi riportate in figura 4.35, per quanto riguarda la membrana in cui è stato caricato il 33% d'inorganico, non si ha una grossa discrepanza fra il valore teorico e l'effettivo residuo inorganico. Discorso diverso è da effettuare per la membrana il cui contenuto teorico di AuPd/TiO<sub>2</sub> è del 66%: è stata infatti registrata una forte discrepanza fra il valore teorico (66%) e quello effettivamente misurato (40%). Tale fenomeno è stato imputato alla scarsa stabilità della fase inorganica all'interno della sospensione durante il processo di elettrofilatura. Nelle successive preparazioni di questa tipologia di membrana è stato riscontrato che la percentuale massima di AuPd/TiO<sub>2</sub> introducibile in una membrana a base di Hytrel<sup>®</sup> G4777 è del 40%.

Nell'analisi ATR mostrata in figura 4.36, il contenuto di inorganico non influisce sulla struttura chimica della membrana.

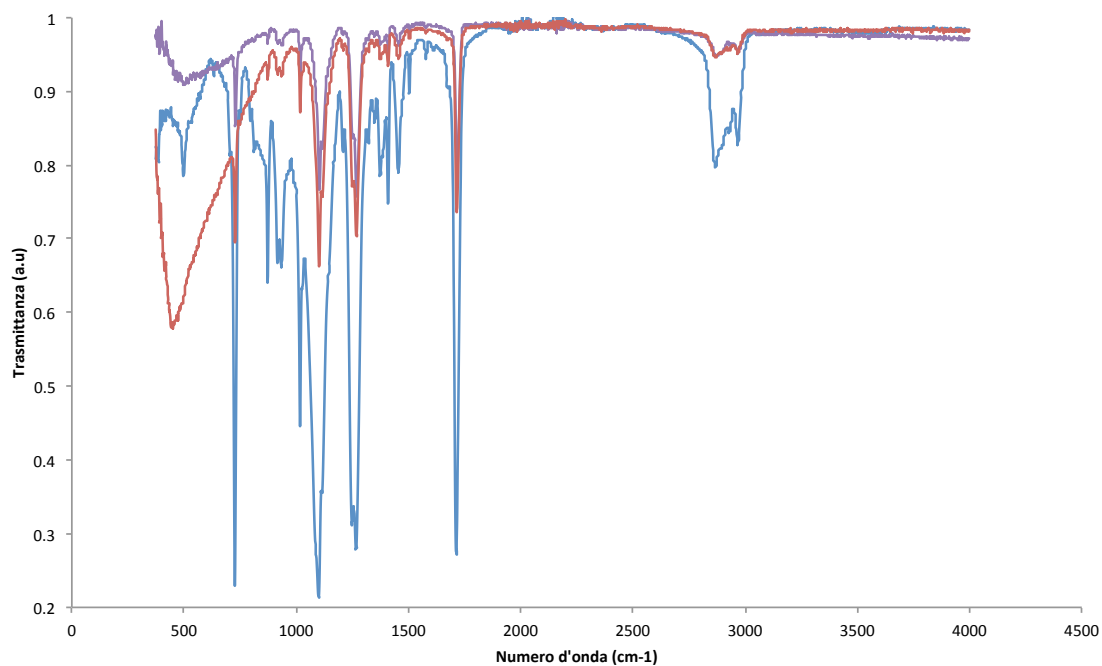


Figura 4. 36 Analisi IR su membrana Hytrel<sup>®</sup> a diverso contenuto di titania con nanoparticelle Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> supportate. Legenda —Hytrel<sup>®</sup> tal quale — Hytrel<sup>®</sup> +33%TiO<sub>2</sub>/1,5% di Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> — Hytrel<sup>®</sup> +33%TiO<sub>2</sub>/1,5% di Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>

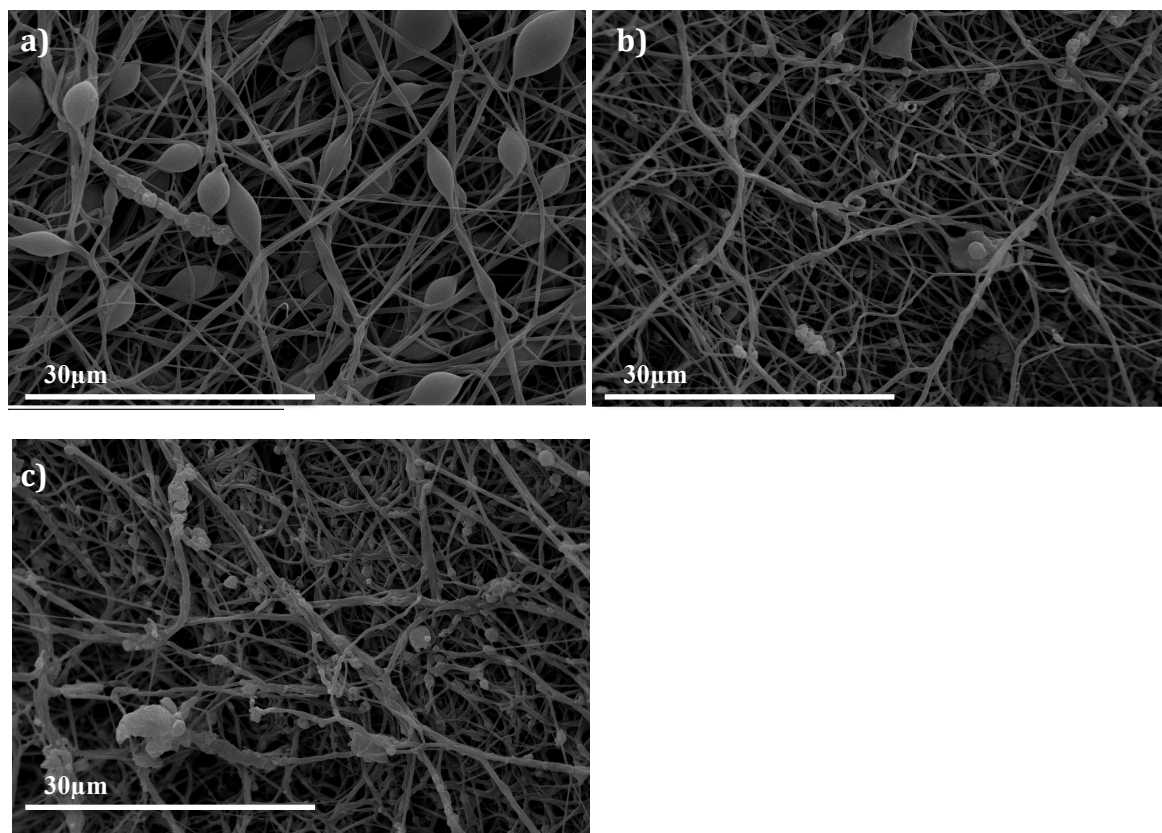


Figura 4. 37 immagini SEM a) Hytrel<sup>®</sup> tal quale b) Hytrel<sup>®</sup> +33% TiO<sub>2</sub> /1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> c) Hytrel<sup>®</sup> +66% TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>

Le fibre polimeriche contenenti  $\text{TiO}_2/\text{AuPd}$  non presentano *beads*, come visto dalle immagini SEM in figura 4.37, indice che i parametri di elettrofilatura sono ottimali; la  $\text{TiO}_2$  tende a formare degli agglomerati più grandi nel polimero Hytrel<sup>®</sup> rispetto a quelli osservati nelle membrane a base di PVA-PAA, questo fenomeno può essere dovuto al fatto che il diametro delle fibre Hytrel<sup>®</sup> è più piccolo e quindi la  $\text{TiO}_2$  non riesce a inserirsi all'interno del polimero in modo omogeneo.

### Test catalitici

Per osservare il comportamento catalitico delle membrane a base di Hytrel<sup>®</sup> sintetizzate si sono svolti dei test catalitici in funzione della temperatura e del tempo di reazione come indicato in tabella 4.12.

Tabella 4.12 Test catalitici con membrana Hytrel<sup>®</sup>

Sigla membrana	Temperatura (°C)	Tempo di reazione (h)	Riuso
Hytrel <sup>®</sup>	70	4	No
Hytrel <sup>®</sup> +33% $\text{TiO}_2$ /1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$	70	4	No
Hytrel <sup>®</sup> +40% $\text{TiO}_2$ /1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$	70	4	No
Hytrel <sup>®</sup> +40% $\text{TiO}_2$ /1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$	90	4	Si
Hytrel <sup>®</sup> +40% $\text{TiO}_2$ /1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$	110	4	Si
Hytrel <sup>®</sup> +40% $\text{TiO}_2$ /1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$	40	1	No
Hytrel <sup>®</sup> +40% $\text{TiO}_2$ /1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$	40	2	No
Hytrel <sup>®</sup> +40% $\text{TiO}_2$ /1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$	40	4	No

- *Test catalitici con membrana a base di Hytrel<sup>®</sup> tal quale*

Per verificare la stabilità strutturale e l'eventuale attività catalitica della fase polimerica delle membrane a base di Hytrel, è stato condotto un test catalitico utilizzando una membrana priva di fase attiva.

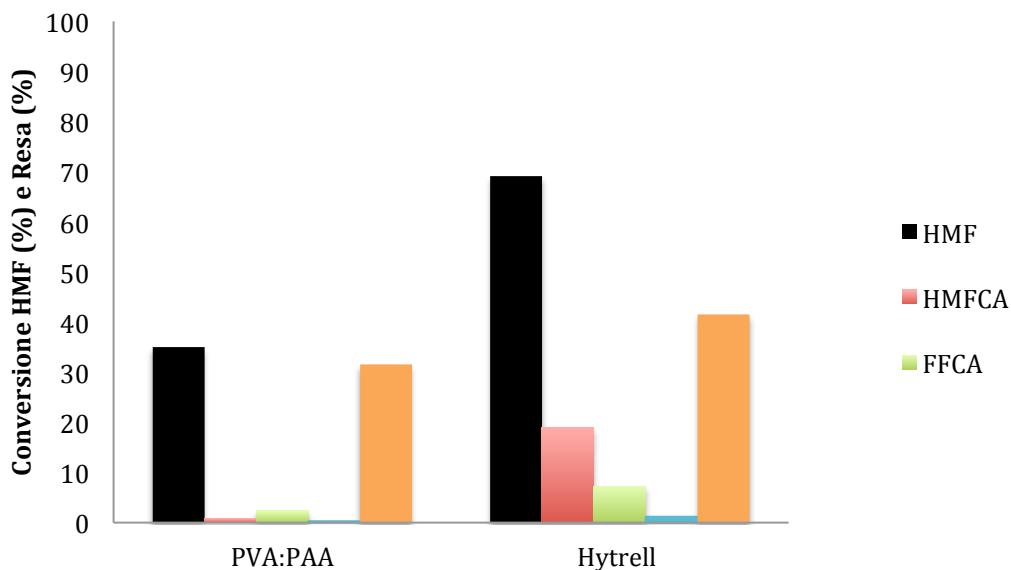


Figura 4. 38 Effetto delle diverse membrane tal quali sull'ossidazione dell'HMF

Condizioni di reazione: 70°C, 4 ore 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare

Dal test catalitico, (riportato in figura 4.38) condotto si osserva che utilizzando Hytrel, si abbia una conversione più elevata di HMF rispetto a quanto visto per il polimero PVA-PAA nelle medesime condizioni operative. Tuttavia, anche in questo caso, la quasi totalità della HMF convertita subisce degradazione, come evidenziato dall'alto carbon loss, indicando che la membrana priva di fase attiva non mostra alcuna sostanziale attività catalitica.

Il confronto fra lo spettro IR dell'Hytrel registrato prima e dopo la reattività (figura 4.39) ha evidenziato come non vi siano modificazioni della struttura chimica del polimero indotte dalle condizioni di reazione, indicando che tale polimero possiede una stabilità chimica più marcata rispetto al PVA-PAA.

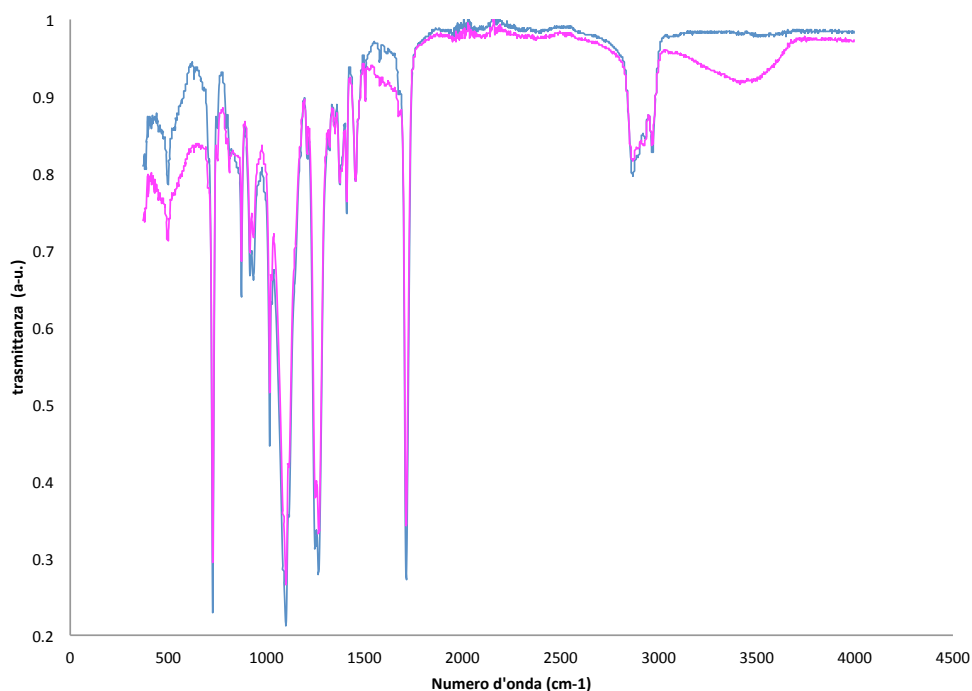


Figura 4. 39 Analisi IR dei campioni di membrana Hytrel®. Legenda — Hytrel® tal quale — Hytrel® dopo reazione a 70°C per 4 ore.

Grazie alla caratterizzazione SEM si verificano eventuali cambiamenti morfologici della membrana durante reazione.

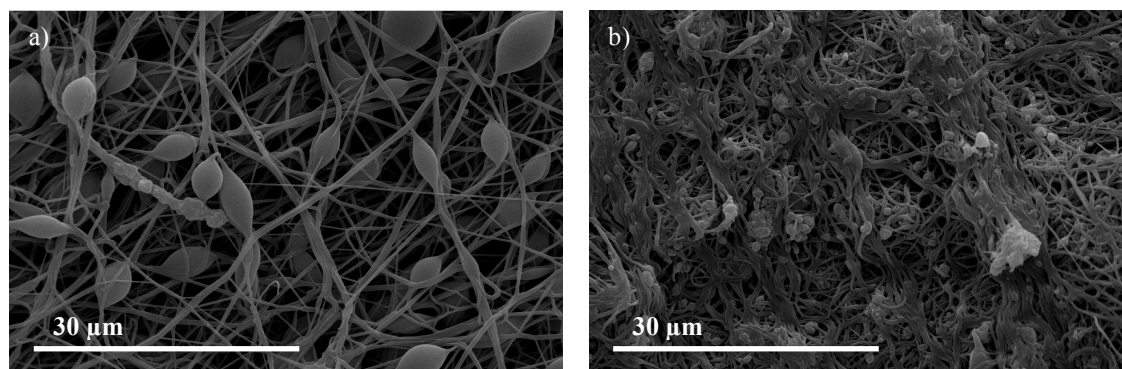


Figura 4. 40 Immagini SEM a) Hytrel® tal quale b) Hytrel® dopo reazione a 70°C

La membrana Hytrel® dopo reazione a 70°C cambia la sua morfologia, come visto in figura 4.40, le fibre al termine della reazione risultano ingrossate a causa della loro buona affinità con l'acqua che tende a rigonfiarle.

Il polimero Hytrel®, dopo le caratterizzazioni IR e SEM, risulta avere caratteristiche strutturali più performanti del PVA-PAA anche se le fibre dopo reazione risultano ingrossate; per questo motivo è risultato idoneo per condurre dei test catalitici per l'ossidazione dell'HMF.

- *Effetto dell'introduzione della fase attiva nella membrana Hytrel<sup>®</sup>*

Al fine di comprendere come la quantità di fase attiva influisca sull'attività delle membrane a base di Hytrel, sono stati fatti test catalitici utilizzando membrane a differente carico inorganico (33% e 40%) e mantenendo il rapporto molare substrato: metallo attivo costante (100:1). Tale confronto, riportato in figura 4.41, ha mostrato come anche una minima differenza in composizione (7%) abbia un effetto non irrilevante sulle prestazioni catalitiche delle membrane. Infatti, la membrana in cui è presente il 40%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> mostra un carbon loss del 30% più basso e una resa di HMFCa più alta del 40%.

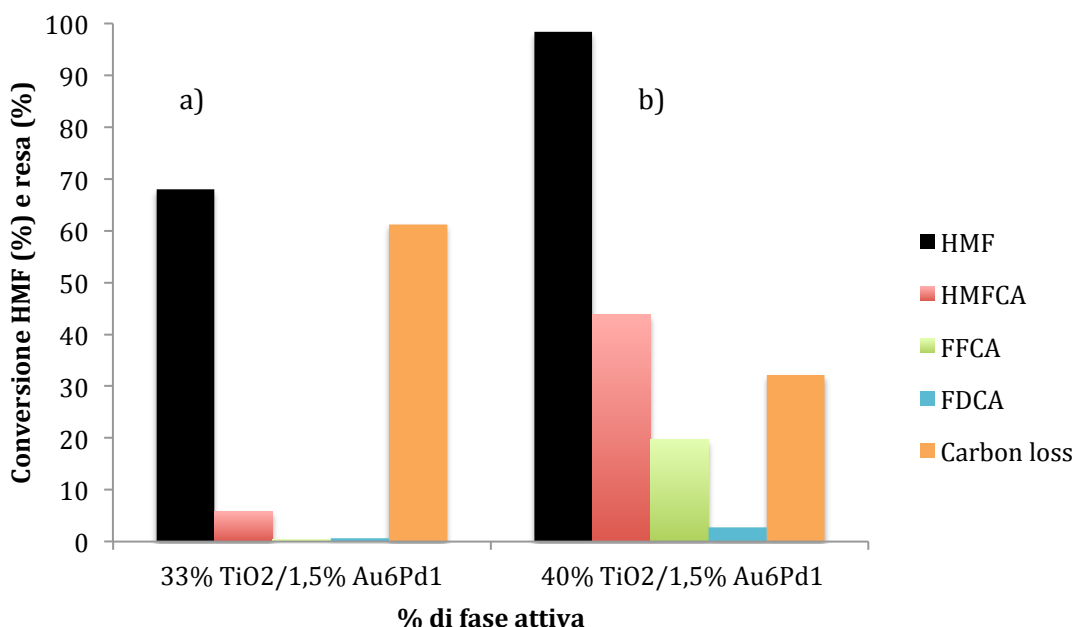


Figura 4. 41 Effetto del contenuto di 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub> nella membrana Hytrel<sup>®</sup> sull'ossidazione dell'HMF

Condizioni di reazione: 70°C, 4 ore, 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare.

Alla luce delle migliori prestazioni della membrana contenente il 40% di AuPd/TiO<sub>2</sub> gli studi successivi sono stati condotti su tale materiale.

- *Effetto della temperatura con membrana a base di Hytrel<sup>®</sup> +40%TiO<sub>2</sub>/1,5%*

Si è valutata l'opportunità di migliorare la resa della reazione in FDCA aumentando la temperatura di reazione, portandola da 70 a 90 e, successivamente, a 110°C

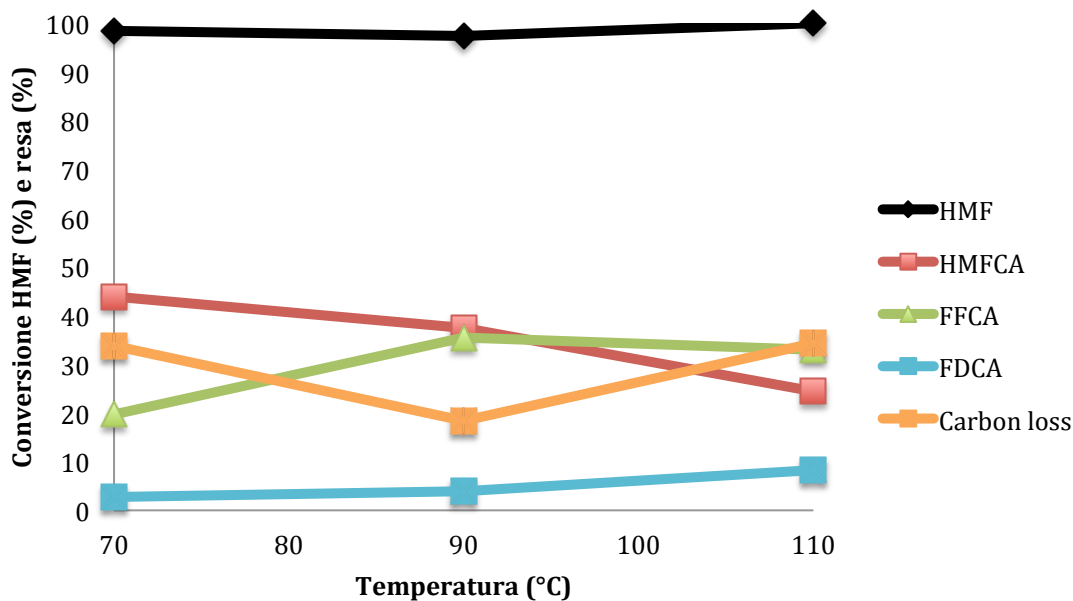


Figura 4. 42 Effetto della temperatura di reazione sull'ossidazione dell'HMF

Condizioni di reazione: 4 ore, 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare.

Aumentando la temperatura di reazione (figura 4.42) si nota come la resa di HMFCFA diminuisca in favore dell'FFCA e FDCA, anche se tale variazione non risulta essere marcata, probabilmente a causa dei limiti diffusivi che si verificano all'interfaccia sito attivo/soluzione di reazione.

L'analisi IR (figura 4.43) della membrana utilizzata per condurre la reazione ha dimostrato che la struttura chimica del polimero non subisce alcuna modifica nel corso della reazione indipendentemente dalla temperatura di reazione, a riprova dell'elevata stabilità della membrana nelle condizioni operative riportate.

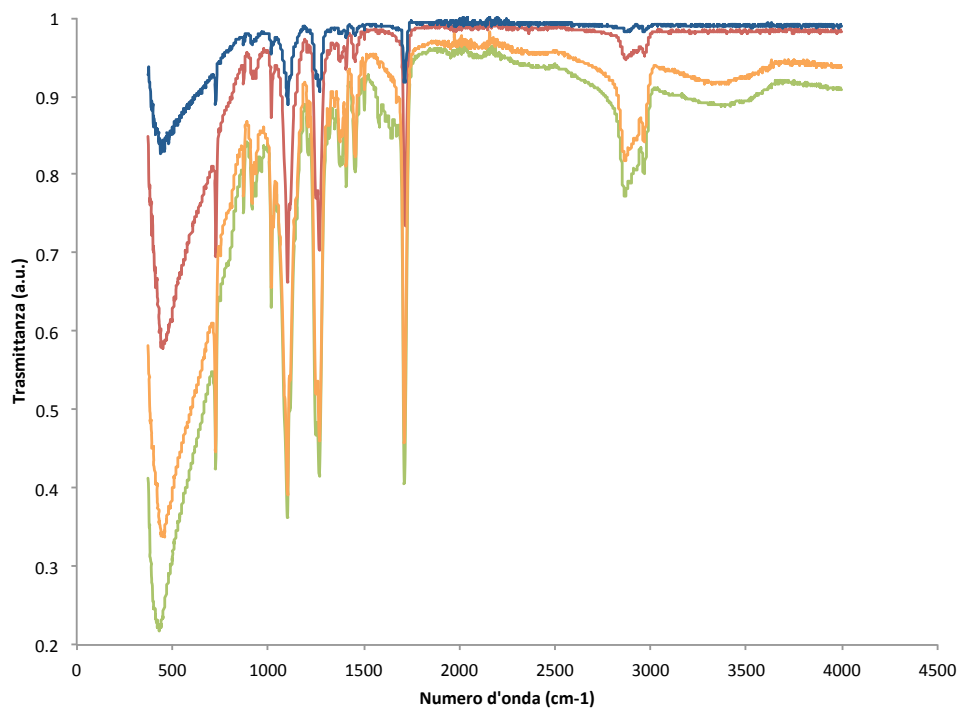


Figura 4. 43 Analisi IR della membrana Hytrel<sup>®</sup> + 40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>.

Legenda — Hytrel<sup>®</sup> + 40% TiO<sub>2</sub> /1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> tal quale — Hytrel<sup>®</sup> +40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> a 70°C  
 — Hytrel<sup>®</sup> +40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> a 90°C — Hytrel<sup>®</sup> +40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> a 110°C

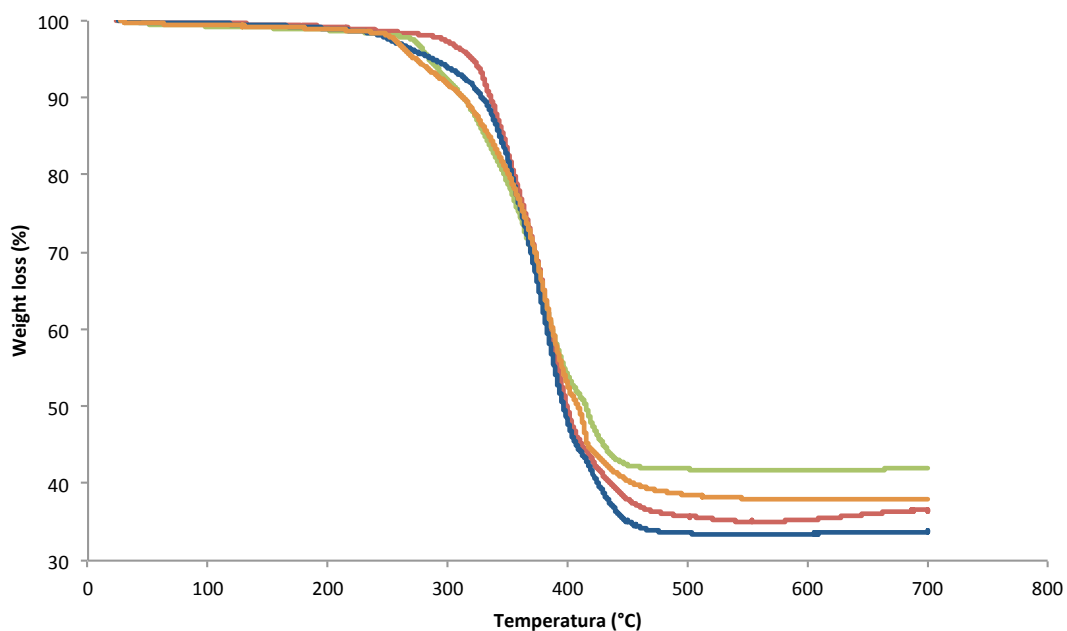


Figura 4. 44 Analisi TGA del campione Hytrel<sup>®</sup> +40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>. Legenda —Hytrel<sup>®</sup> con il 40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> tal quale —Hytrel<sup>®</sup> + 40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> dopo reazione a 70°C —Hytrel<sup>®</sup> + 40% TiO<sub>2</sub> 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> dopo reazione a 90°C —Hytrel<sup>®</sup> +40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> dopo reazione a 110°C.

Da analisi TGA, in figura 4.44, si conferma la stabilità strutturale della membrana ad elevate temperature; le membrane presentano un residuo inorganico finale diverso che può essere attribuito alla sedimentazione di  $\text{TiO}_2$  durante il processo di filatura. Percentuale di residuo diverso può essere attribuito a batch di membrana differente usata durante la reazione.

A conferma della stabilità termica della membrana, la struttura fibrosa rimane inalterata come mostrato in figura 4.45. Nell'immagine figura 4.45 b) si nota che le fibre sono ingrossate a causa dell'affinità con l'acqua che tende a rigonfiarle.

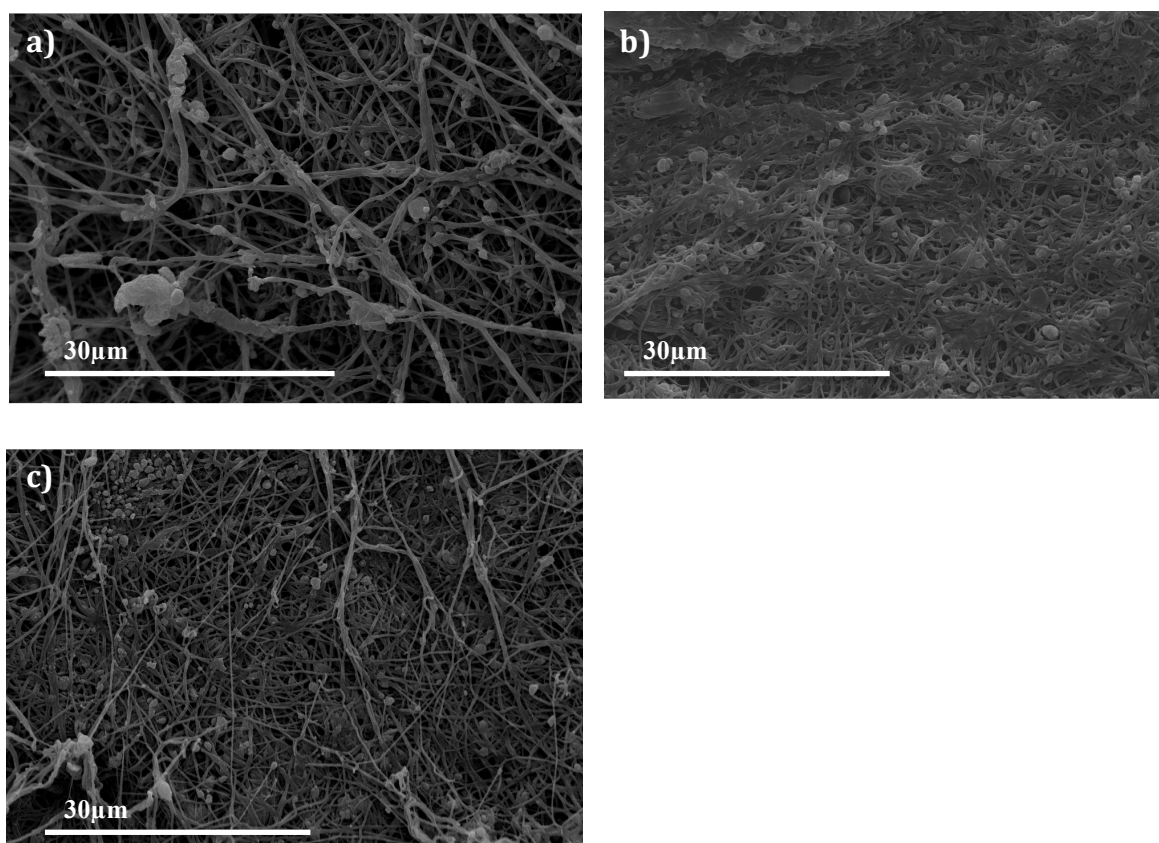


Figura 4. 45 immagini SEM a) Hytrel<sup>®</sup>+ 40% $\text{TiO}_2$ /1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  tal quale b) Hytrel<sup>®</sup>+40% $\text{TiO}_2$  /1,5% di  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  dopo reazione a 70°C c) Hytrel<sup>®</sup>+ 40% $\text{TiO}_2$ /1,5% di  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  dopo reazione a 90°C

- *Prove di stabilità della membrana a base di Hytrel<sup>®</sup> +40%  $\text{TiO}_2$ /1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$*

Gli studi precedenti hanno dimostrato come la membrana non subisca alcuna modifica sostanziale nel corso dei test catalitici. Pertanto, ne è stata studiata la riusabilità a varie temperature. Il primo test è stato condotto a temperatura di 90°C.

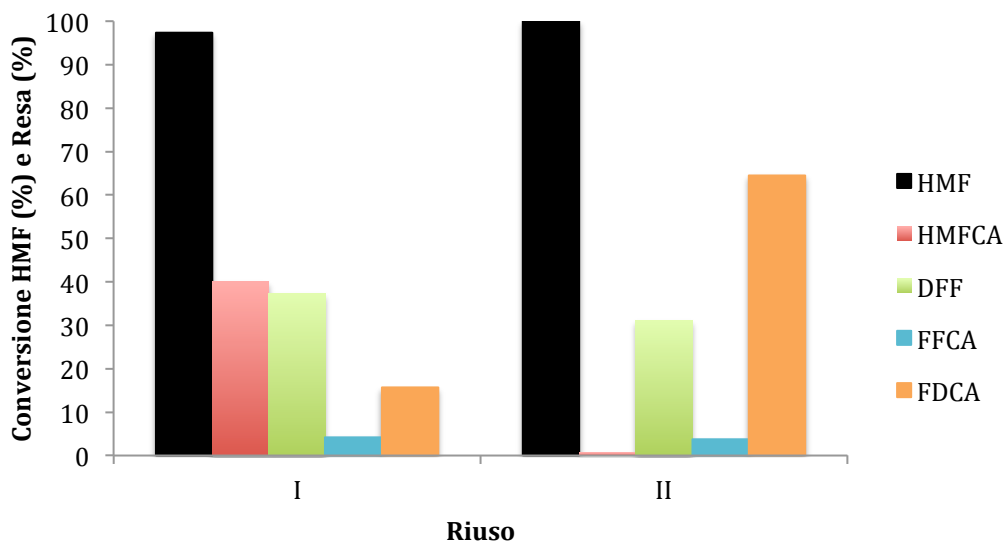


Figura 4. 46 Riuso della membrana Hytrel® +40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> per l'ossidazione dell'HMF  
 Condizioni di reazione: 90°C, 4 ore, 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare.

Il secondo uso della membrana, in figura 4.46 ha evidenziato come le prestazioni catalitiche abbiano un deterioramento evidente, dato che il carbon loss passa da 18% al 64%. Inoltre, al termine di questo secondo uso non è stato possibile recuperare una quantità di membrana tale da poter effettuare un terzo test catalitico. Un comportamento simile è stato rilevato anche a 110°C, in figura 4.47, anche se in questo caso l'ammancio al bilancio al carbonio risulta essere ancora più elevato al termine del secondo uso. Questo lascia ipotizzare che, seppure in maniera non rilevabile dalle tecniche analitiche utilizzate, la membrana vada incontro a fenomeni di deterioramento che ne compromettono la riusabilità, e che tali fenomeni risultano essere più marcati ad elevate temperature, visto il più marcato peggioramento della membrana al termine del riuso a 110°C.

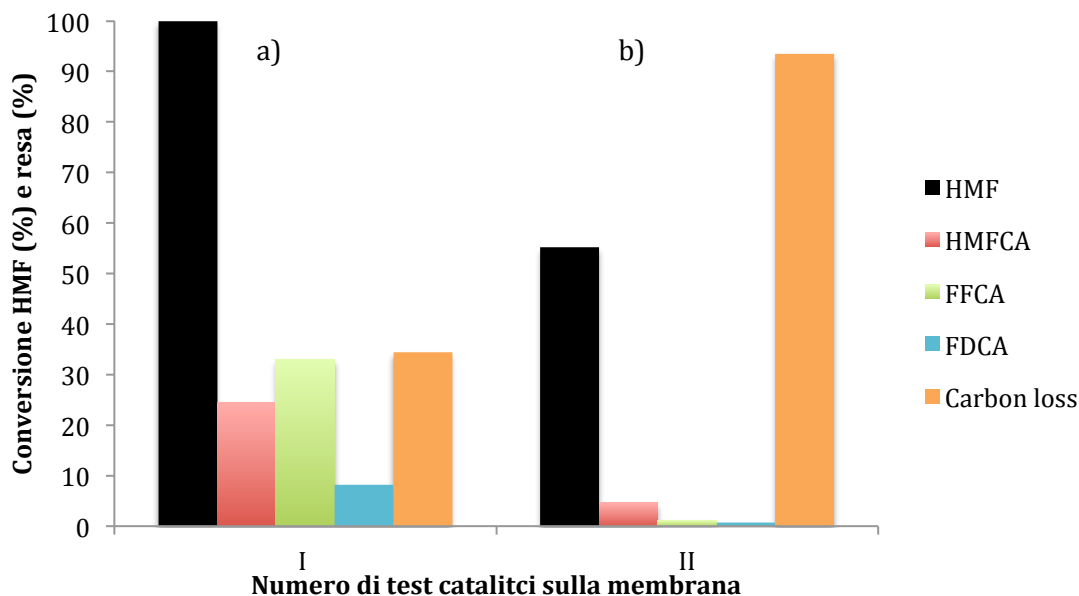


Figura 4. 47 Riutilizzo della membrana Hytrel<sup>®</sup>+40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> per l'ossidazione dell'HMF  
Condizioni di reazione: 110°C, 4 ore, 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare

- *Studio della reazione di ossidazione dell'HMF a bassa temperatura con membrana a base di Hytrel<sup>®</sup>+40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>*

Dato che l'aumento di temperatura non ha portato ai risultati catalitici sperati e che la membrana apparentemente soffre di fenomeni degradativi che ne compromettono la stabilità all'aumentare della temperatura, si è deciso di testare la membrana a basse temperature (40°C).

Da questi studi si è dimostrato, in figura 4.48, che la membrana a diversi tempi di reazione presenta un carbon loss nullo; al termine delle 4 ore si ha un'alta resa del primo intermedio di reazione e la presenza di FFCA e FDCA; a brevi tempi di reazione, come dimostrato nello studio precedente, l'HMF non ha il tempo necessario per formare i prodotti di ossidazione e il tempo di essere convertito completamente.

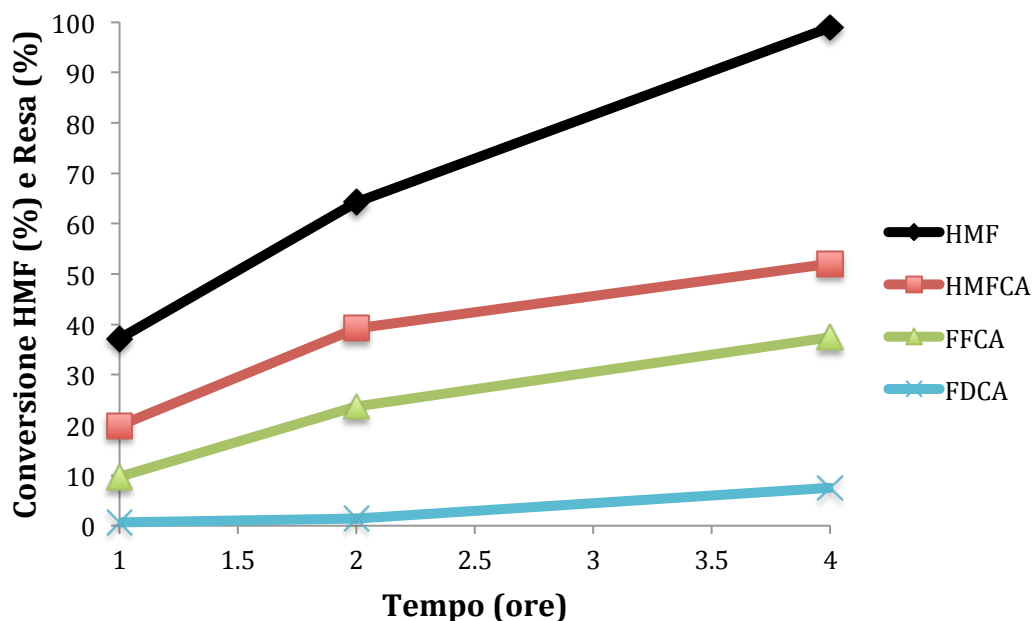


Figura 4. 48 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore Hytrel<sup>®</sup> +40% TiO<sub>2</sub> con 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>. Condizioni di reazione: 40°C, 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare.

In conclusione la membrana Hytrel<sup>®</sup> presenta un'elevata stabilità strutturale nell'ambiente di reazione e ha prestazioni catalitiche migliori a tempi lunghi, 4 ore e a bassa temperatura 40°C, ottenendo quasi un 50% del primo intermedio di reazione HMFA.

#### 4.5 Test catalitici con acqua ossigenata per l'ossidazione dell'HMF

Alle luce delle potenziali difficoltà di gestione di un processo in continuo gas-liquido per l'ossidazione di HMF, si è deciso di condurre uno studio sulla reazione in esame usando un agente ossidante liquido, come ad esempio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il quale è usato a livello industriale in reazioni come la Bayer-Villiger, ossidazione di alcol, idrossilazione di fenolo e ossidazione di cicloesano<sup>[45]</sup>.

Nell'ambito della conversione di biomasse, l'acqua ossigenata è stata utilizzata con successo in diverse reazioni, come ad esempio per la produzione di acido gluconico da glucosio, di acido succinico da acido levulinico e di acido maleico e acido fumarico da furfurale<sup>[45]</sup>.

Da un punto di vista catalitico, l'uso di acqua ossigenata in luogo di ossigeno molecolare come specie ossidante, è noto per diminuire la resistenza al trasferimento di massa. Tuttavia, bisogna considerare che le specie ossidanti formate durante il processo di decomposizione dell'acqua ossigenata possiedono una più marcata reattività andando a

determinare una minore selettività nei processi di ossidazione non completa di substrati organici rispetto a quanto avviene per le stesse reazioni in cui si usa ossigeno molecolare<sup>[45]</sup>. Dunque, durante il design e lo sviluppo di processi ossidativi con acqua ossigenata, è necessario mantenere una concentrazione non eccessiva di ossidante, al fine di non incorrere in fenomeni di ossidazione completa dei substrati.

Ad esempio, nel caso dell'ossidazione selettiva di HMF, è riportato in letteratura come sia possibile condurre tale reazione aggiungendo goccia a goccia l'agente ossidante in condizioni basiche, ottenute mediante aggiunta di NaOH, e utilizzando un catalizzatore metalli nobili su carbone come RuPt/AC o CoPt/AC<sup>[45]</sup>.

Avendo come riferimento il lavoro citato in precedenza, è stato messo a punto un sistema che potesse permettere di effettuare uno studio sull'attività catalitica di sistemi già studiati in precedenza per l'ossidazione di HMF in presenza di O<sub>2</sub>, ovvero i sistemi a base di Au/Pd già descritti in questa tesi.

In particolare, è stato studiato il comportamento del catalizzatore in polvere è 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub> ottenuto mediante la tecnica dell'*Incipient Wetness Impregnation*, (descritto nel capitolo 3.4) e poi con la membrana Hytrel<sup>®</sup>+40%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> (descritto nel paragrafo 3.5.5). La reazione è stata condotta in un pallone a tre colli, cui sono stati collegati con refrigerante, un termometro, l'alimentazione dell'acqua ossigenata. Quest'ultima è stata alimentata in continuo (0,02 mL/min) mediante una pompa peristaltica e, durante la sua alimentazione, è stata mantenuta a bassa temperatura al fine di minimizzare eventuali fenomeni di decomposizione dell'agente ossidante indotti a temperatura ambiente. La reazione è stata condotta a diversi tempi e a diverse temperature al fine di comprendere il comportamento dell'agente ossidante in varie condizioni operative, avendo come obiettivo la minimizzazione dei prodotti di ossidazione non selettiva e/o sottoprodotti di polimerizzazione del substrato (umine). Alternativamente, è stato valutato il comportamento di catalizzatori a base di nanoparticelle monometalliche Au supportate su due differenti ossidi: TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>. Questi due ossidi presentano proprietà diverse per quanto riguarda l'interazione con la fase attiva: in particolare l'ossido di cerio è un supporto redox eccezionale a causa dell'elevato numero di siti liberi di ossigeno e della facile transizione redox Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> con significativa mobilità dell'ossigeno e capacità di immagazzinamento di esso<sup>[7]</sup>. L'ossido di titanio invece ha un'elevata stabilità termica e resistenza all'ambiente di reazione. Per questi motivi sia CeO<sub>2</sub> che TiO<sub>2</sub> sono usati ampiamente come supporti catalitici. Tuttavia, il raggio ionico di Ti<sup>4+</sup> è minore del raggio Ce<sup>4+</sup><sup>[46]</sup>, per questo motivo

l'ossido di cerio ha un'interazione con l'ossigeno maggiore rispetto a  $\text{TiO}_2$ ; infatti, per catalizzatori supportati su  $\text{TiO}_2$  l'attività catalitica dipende fortemente dalla natura delle nanoparticelle, al contrario l'attività di sistemi supportati su  $\text{CeO}_2$  è influenzata dall'interazione tra la fase attiva e l'ossido<sup>[7]</sup>.

Un altro studio è stato condotto sull'effetto dell'uso di differenti basi inorganiche nella definizione delle proprietà catalitiche del sistema AuPd supportato su  $\text{TiO}_2$ . Un riassunto delle prove effettuate è riportato in Tabella 4.13

Tabella 4.13 reattività con agente ossidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Temperatura (°C)	Base	Catalizzatore	Tempo di reazione (minuti)
Ambiente	NaOH	-	60
			5
			10
			15
			30
Ambiente	NaOH	1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$	60
			120
			60
			30
			15
70	NaOH	-	60
70	NaOH	1,5% $\text{Au}/\text{CeO}_2$	60
70	NaOH	1,5% $\text{Au}/\text{TiO}_2$	60
70	NaOH	1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$	15
			30
			60
			360
70	-	1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$	60
Ambiente	$\text{NaCO}_3$	1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$	10
			15
			30
			60
			60
70	$\text{NaCO}_3$	1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$	60
Ambiente	$\text{NaHCO}_3$	1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$	30
			60

#### 4.5.1 Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle

La sintesi dei sistemi nanoparticellari utilizzati in questo studio è stata effettuata come descritto in paragrafo 3.3 ma andando a modificare i rapporti tra i vari reagenti, come riportato in tabella 4.14.

Tabella 4.14 rapporti molari tra reagenti e metallo

Sospensioni	mol $[\text{Au}^{3+}]$	mol $[\text{Pd}^{2+}]$	$[\text{PVP}]$ $/[\text{Au}^{3+}][\text{Pd}^{2+}]$	$[\text{NaOH}]/$ $[\text{Au}^{3+}][\text{Pd}^{2+}]$	$[\text{glucosio}]/[\text{Au}^{3+}][\text{Pd}^{2+}]$
	(%)	(%)	(mol/mol)	(mol/mol)	(mol/mol)
Au	100	-	2,75	8,00	2,00
$\text{Au}_6\text{Pd}_1$	86	14	3,14	8,00	3,28

Da un' analisi DLS preliminare si valuta l'efficienza della sintesi.

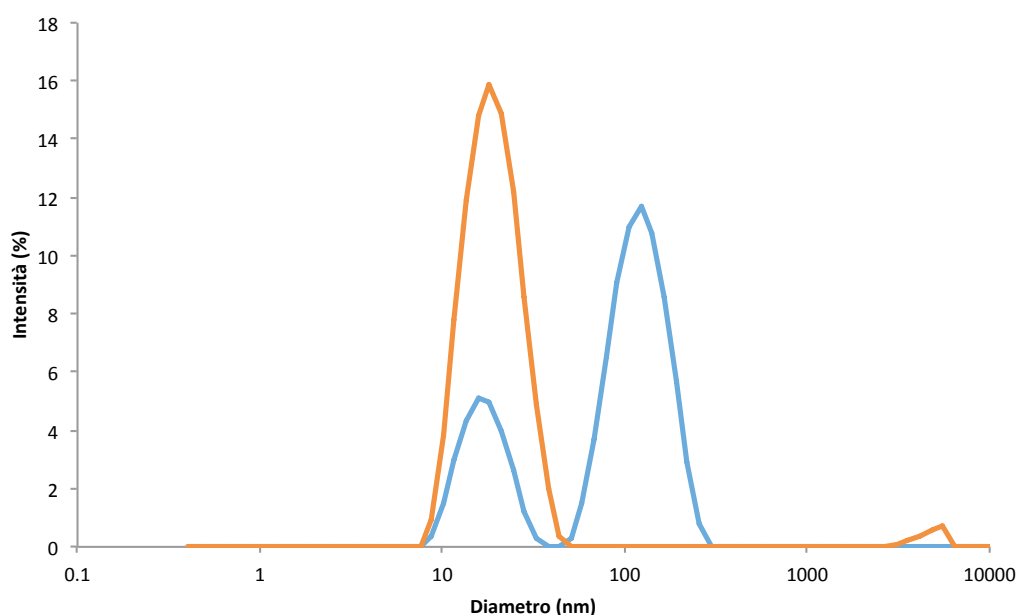


Figura 4. 49 Analisi DLS della sintesi di nanoparticelle Legenda — Au —  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$

Da analisi DLS, in figura 4.49, si evince che la sintesi di nanoparticelle d'oro ha una distribuzione dei diametri idrodinamici bimodale; da tesi precedenti si è visto che un secondo picco intorno ai 100 nm può essere dovuto ad agglomerati di PVP che non hanno reagito durante la sintesi, il diametro idrodinamico delle nanoparticelle di Au è di 15 nm prossimo al valore riportato in letteratura. Le nanoparticelle di  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  hanno una dispersione monomodale, come descritto nel capitolo precedente, a conferma dell'efficacia della sintesi.

Tabella 4.15 Risultati dell'analisi DLS delle sospensioni nanoparticellari. In parentesi i valori dei picchi secondari.

Sospensioni	Diametro medio (nm)	PDI
Au	15 (122)	0,306
$\text{Au}_6\text{Pd}_1$	18	0,205

Gli indici di polidispersione (PDI), riportati in tabella 4.15, delle due sospensioni sono molto diversi; in particolare l'oro ha dei picchi della distribuzione delle dimensioni meno intensi e più allargati, per questo motivo ha un PDI alto, al contrario la lega bimetallica Au/Pd ha un PDI basso e i picchi sono molto intensi.

#### **4.5.2 Test catalitici con catalizzatori supportati per l'ossidazione dell'HMF con $H_2O_2$ .**

I test preliminari con l'uso di  $H_2O_2$  sono stati condotti i catalizzatori sintetizzati nel paragrafo precedente al fine di poter individuare la fase attiva e il supporto ideale per poter condurre la reazione di ossidazione selettiva di HMF. Una volta trovato il catalizzatore con le performance desiderate, si è studiato l'effetto della base inorganica nella reazione.

- *Effetto della fase attiva e del supporto per l'ossidazione dell'HMF con  $H_2O_2$*

Lo studio preliminare sul tipo di fase attiva e del supporto da utilizzare per la reazione di ossidazione dell'HMF con  $H_2O_2$  è stato condotto su tre tipologie di catalizzatore: 1,5%Au/TiO<sub>2</sub>, 1,5%Au/CeO<sub>2</sub> e 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub>. Le cui sintesi e caratterizzazioni sono state descritte nel paragrafo 4.5.1. Le condizioni di reazione utilizzate per condurre questo primo screening sono state ricavate da quanto riportato in letteratura. Si è lavorato con una concentrazione di 0,22M di HMF con un volume di 13,5 mL di acqua. I rapporti molari utilizzati sono HMF:base 2:1 e HMF:metallo 50:1, il flusso di  $H_2O_2$  impostato è di 0,1 mL/min; le condizioni operative utilizzate per testare l'effetto della fase attiva per questa tipologia di reazione sono quelle riportate in letteratura, 70°C per 60 minuti<sup>[45]</sup>.

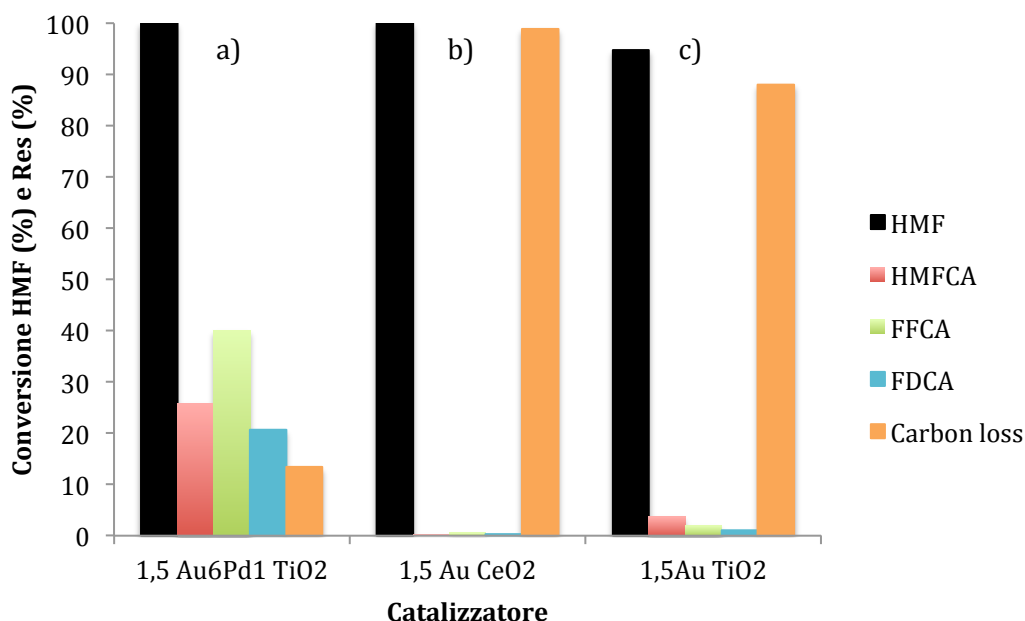


Figura 4. 50 Effetto del tipo di catalizzatore per l'ossidazione dell'HMF con catalizzatore in polvere a base di a) 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> b) 1,5% Au su CeO<sub>2</sub> c) 1,5% Au su TiO<sub>2</sub>  
Condizioni di reazione, 70°C, 60 minuti, in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare

Dai test catalitici riportati in figura 4.50, il catalizzatore migliore per l'ossidazione con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, è 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> supportato su TiO<sub>2</sub>, dato che l'utilizzo di questa fase attiva permette di avere la formazione di tutti i prodotti di ossidazione e un basso carbon loss. Invece, nelle prove condotte con i catalizzatori a base di Au non si ottiene nessun prodotto di ossidazione selettiva ed è possibile ipotizzare che questa fase attiva porti a una completa mineralizzazione del substrato organico. Alla luce di tali risultati catalitici si è deciso di utilizzare per le prove con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> il catalizzatore 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub>.

- *Effetto del catalizzatore per l'ossidazione dell'HMF con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.*

Al fine di verificare se la reazione di ossidazione dell'HMF con ossidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, potesse avvenire anche senza l'uso del catalizzatore, si è condotto uno studio per verificarne l'effetto, sia a temperatura ambiente che a 70°C

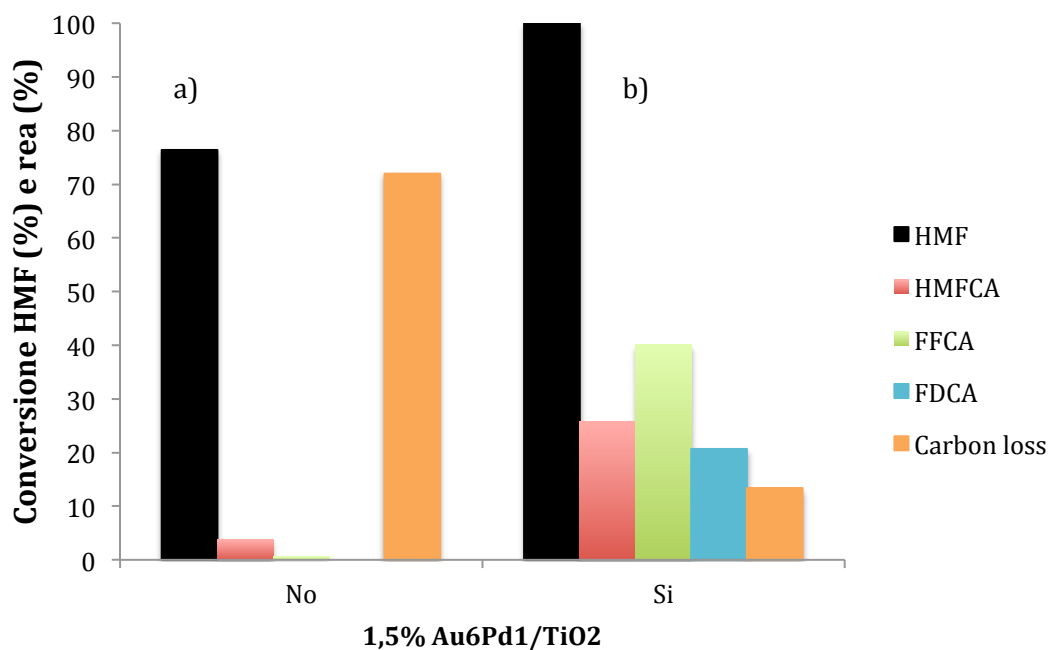


Figura 4. 51 Effetto del catalizzatore per l'ossidazione dell'HMF con catalizzatore 1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$  in polvere. Condizioni di reazione: temperatura ambiente, 60 minuti, in  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare

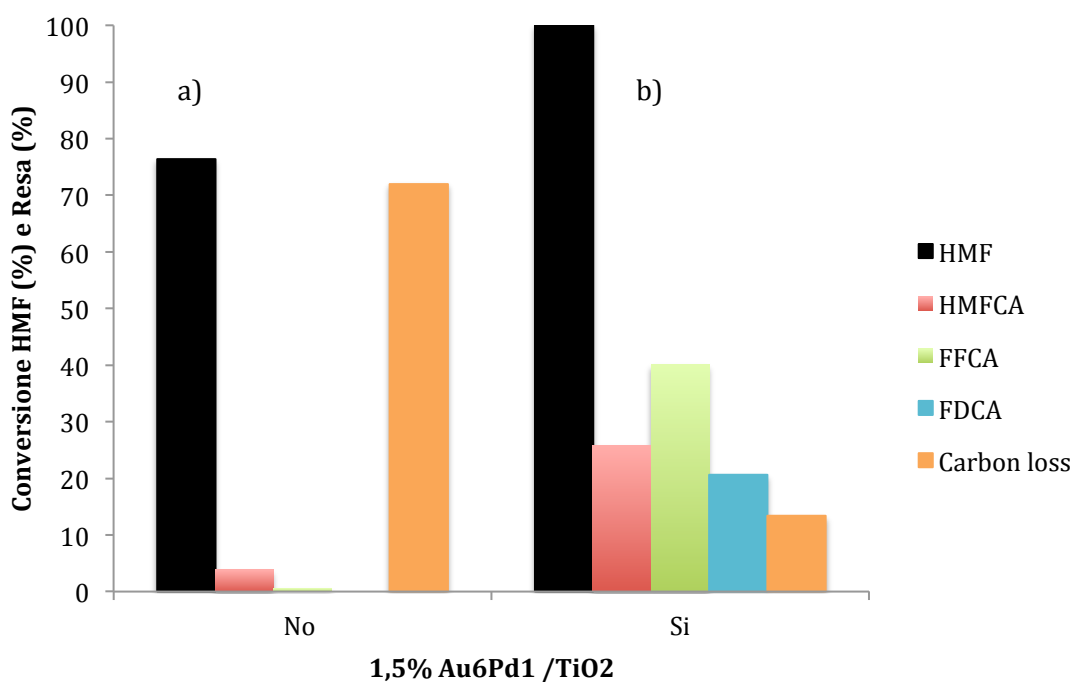


Figura 4. 52 Effetto del catalizzatore per l'ossidazione dell'HMF con catalizzatore 1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$  in polvere. Condizioni di reazione: 70°C, 60 minuti, in  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare

Dai test condotti, in figura 4.51 e in figura 4.52, si osserva che l'assenza del catalizzatore non porta a una conversione dell'HMF del 100%, e a nessun prodotto di reazione, ragion per cui l'uso del catalizzatore nella reazione risulta essenziale ai fini del nostro studio.

- *Effetto della base per l'ossidazione dell'HMF in  $H_2O_2$*

In letteratura è riportato che l'uso di basi diverse può influire sul decorso della reazione di ossidazione dell'HMF con ossidante  $H_2O_2$ . Infatti, la forza basica permette di prediligere un prodotto di reazione rispetto ad un altro<sup>[46]</sup>.

Innanzitutto si è verificato se la reazione di ossidazione dell'HMF avviene senza l'uso di base.

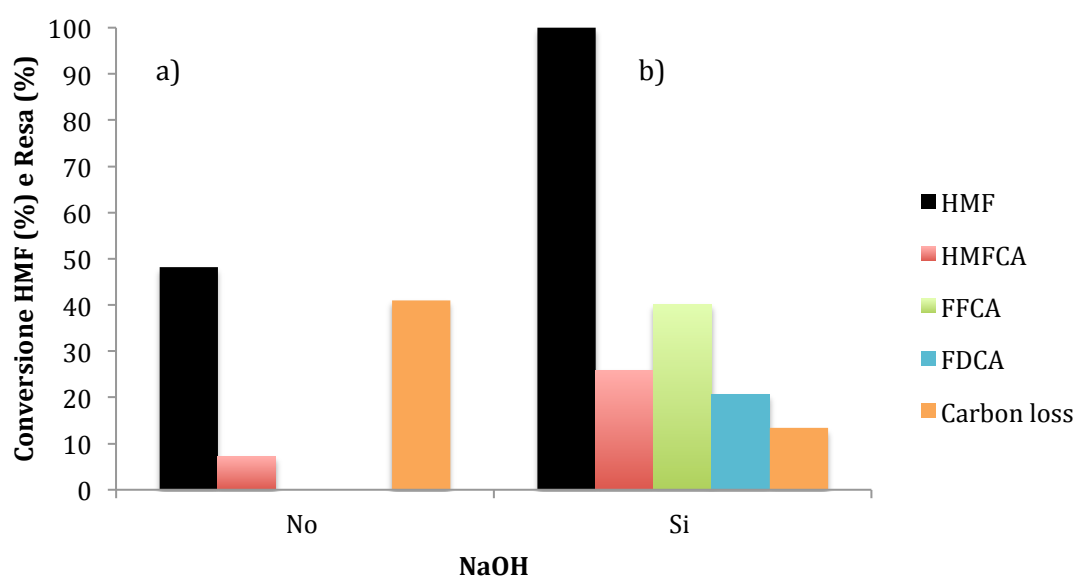


Figura 4. 53 Effetto della base sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore 1,5% $Au_6Pd_1/TiO_2$  in polvere. Condizioni di reazione: 70°C, 60 minuti, in  $H_2O_2$  30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare

L'uso della base nella reazione è essenziale sia per raggiungere una conversione dell'HMF del 100% e sia per ottenere i prodotti di ossidazione desiderati, come mostrato in figura 4.53.

Si sono condotti in seguito dei test catalitici per l'ossidazione dell'HMF in  $H_2O_2$  con basi diverse: NaOH,  $Na_2CO_3$  e  $NaHCO_3$ . Si è scelto l'uso di queste basi perché in letteratura è stato dimostrato che la forza basica influisce sulla resa di uno dei prodotti intermedi<sup>[45]</sup>. I test sono stati condotti sia a temperatura ambiente che a 70°C per un ora.

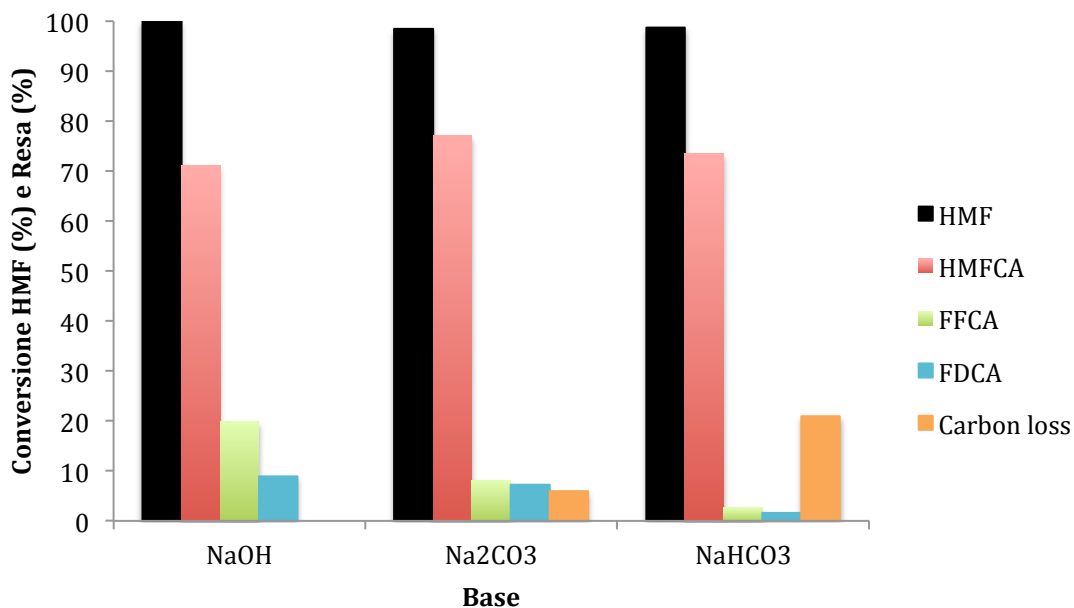


Figura 4. 54 Effetto della base sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>/ TiO<sub>2</sub> in polvere. Condizioni di reazione: temperatura ambiente, 60 minuti, in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%wt HMF: metal loading : base 1:0,02:2 in rapporto molare

L'uso di base diversa a temperatura ambiente, come mostrato in figura 4.54, influenza in primo luogo il carbon loss, infatti, l'uso di una base più forte come NaOH permette di avere carbon loss nullo, mentre usando NaHCO<sub>3</sub> si arriva fino al 25%. Tutte e tre le basi a temperatura ambiente portano principalmente alla formazione di HMFCFA.

Si sono condotte le stesse prove a 70°C.

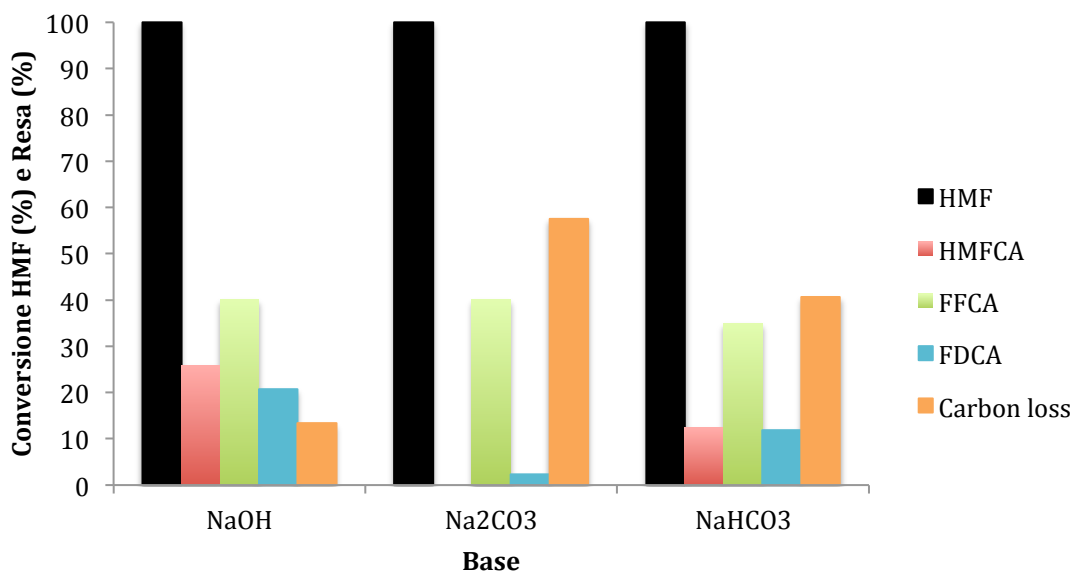


Figura 4. 55 Effetto della base sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>/ TiO<sub>2</sub> Condizioni di reazione: 70°C, 60 minuti, in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%wt HMF: metal loading : base 1:0,02:2 in rapporto molare.

Come dimostrato, in figura 4.55, anche a temperature più elevate, la base gioca un effetto determinante nella definizione delle proprietà catalitiche del sistema e di conseguenza nella distribuzione dei prodotti di reazione, in particolare una base forte permette di avere minor carbon loss rispetto a basi più deboli e il prodotto principale ottenuto è il secondo intermedio di reazione dell'ossidazione dell'HMF, cioè FFCA. In conclusione la resa del primo o del secondo intermedio di reazione dipende dalla temperatura alla quale la reazione avviene e dal tipo di base utilizzata.

- *Effetto sul tempo di reazione per l'ossidazione dell'HMF con  $H_2O_2$  con base  $Na_2CO_3$  e  $NaHCO_3$*

Dimostrato che l'uso di una base diversa nei confronti della reazione dell'ossidazione dell'HMF con  $H_2O_2$  determina rese diverse dei prodotti, si è voluto testare il comportamento catalitico dei sistemi AuPd/TiO<sub>2</sub> in presenza di  $Na_2CO_3$  e  $NaHCO_3$  in funzione del tempo di reazione a temperatura ambiente

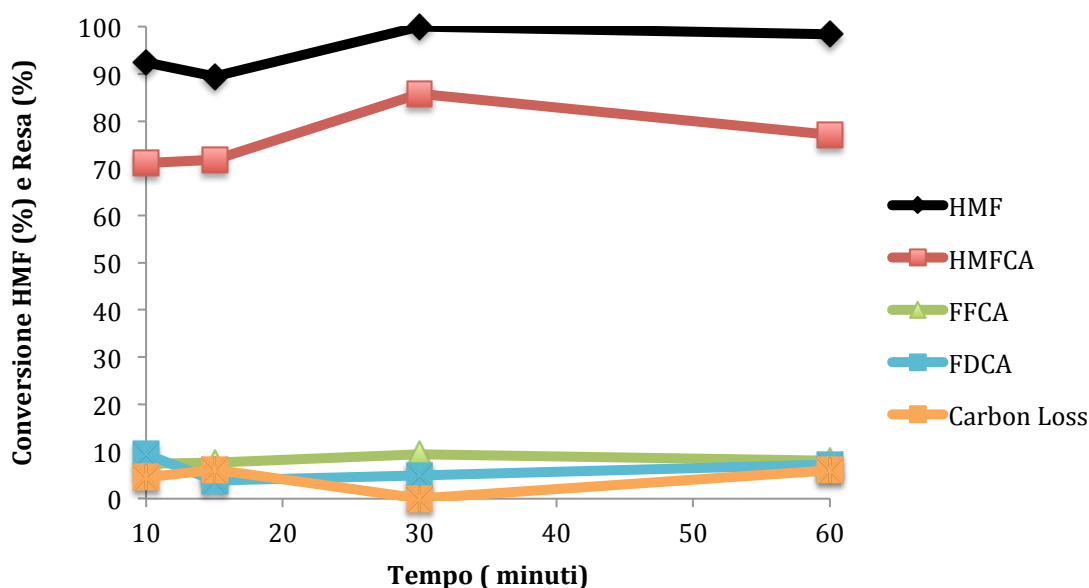


Figura 4. 56 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore catalizzatore 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub> in polvere. Condizioni di reazione: temperatura ambiente, in  $H_2O_2$  30%wt HMF:metal loading: $Na_2CO_3$  1:0,02:2 in rapporto molare

Il test condotto con  $Na_2CO_3$  ha dimostrato che la conversione è pressoché totale di HMF nei prodotti di ossidazione selettiva, principalmente HMFCFA (resa 70%), avvenga nei primi 10 minuti di reazione, superati tale finestra temporale non avviene alcuna modifica

sostanziale nella distribuzione dei prodotti, indicando che possibilmente il catalizzatore subisce una disattivazione irreversibile nell'arco dei primi minuti di reazione, in figura 4.56.

Conducendo un simile studio ma andando a cambiare la base  $\text{NaHCO}_3$ , anche in questo caso si è evidenziato come a bassi tempi di reazione e a basse temperature il prodotto di reazione principale sia HMFCa 82% dopo 30 minuti, mostrato in figura 4.57. Tuttavia, l'aumento del tempo di reazione ha portato ad un aumento del carbon loss dal 4% al 20% dovuta a una degradazione dell'HMFCa poiché la sua resa si abbassa dall'82% al 73%. In conclusione l'uso della base a temperatura ambiente non influisce sulla selettività dell'intermedio di reazione.

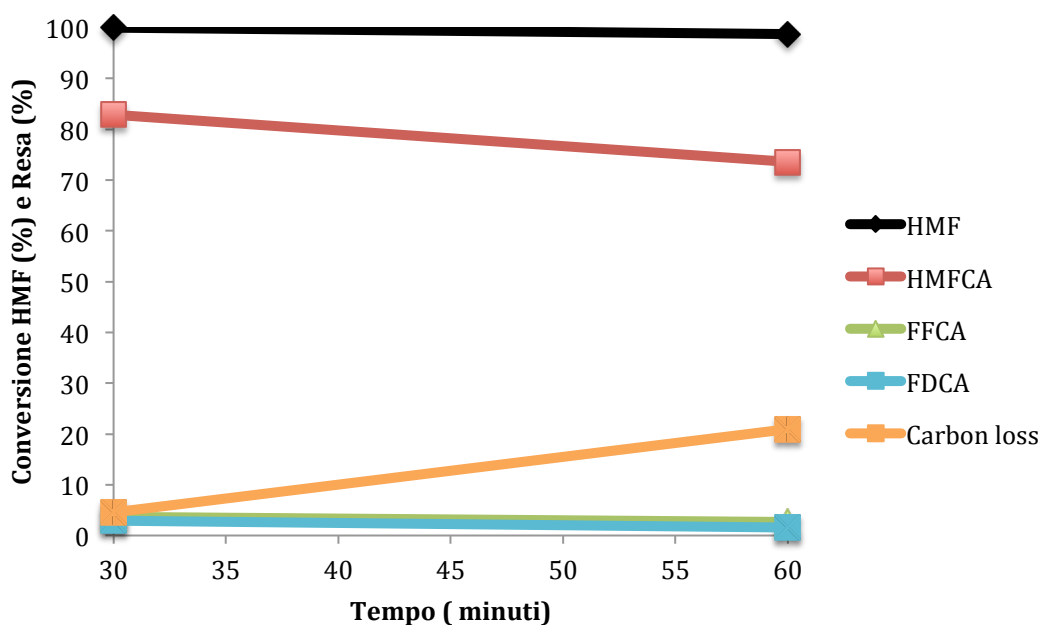


Figura 4. 57 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore 1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  su  $\text{TiO}_2$  in polvere. Condizioni di reazione: temperatura ambiente, in  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%wt HMF: metal loading :  $\text{NaHCO}_3$  1:0,02:2 in rapporto molare

- *Effetto della temperatura per l'ossidazione dell'HMF in  $\text{H}_2\text{O}_2$ .*

Al fine di ottimizzare la resa del nostro prodotto di reazione (FDCA) si è deciso di condurre uno studio sulla temperatura di reazione. Le prove condotte sono state eseguite a temperatura ambiente,  $40^\circ\text{C}$  e  $70^\circ\text{C}$ , per un tempo di reazione di un'ora.

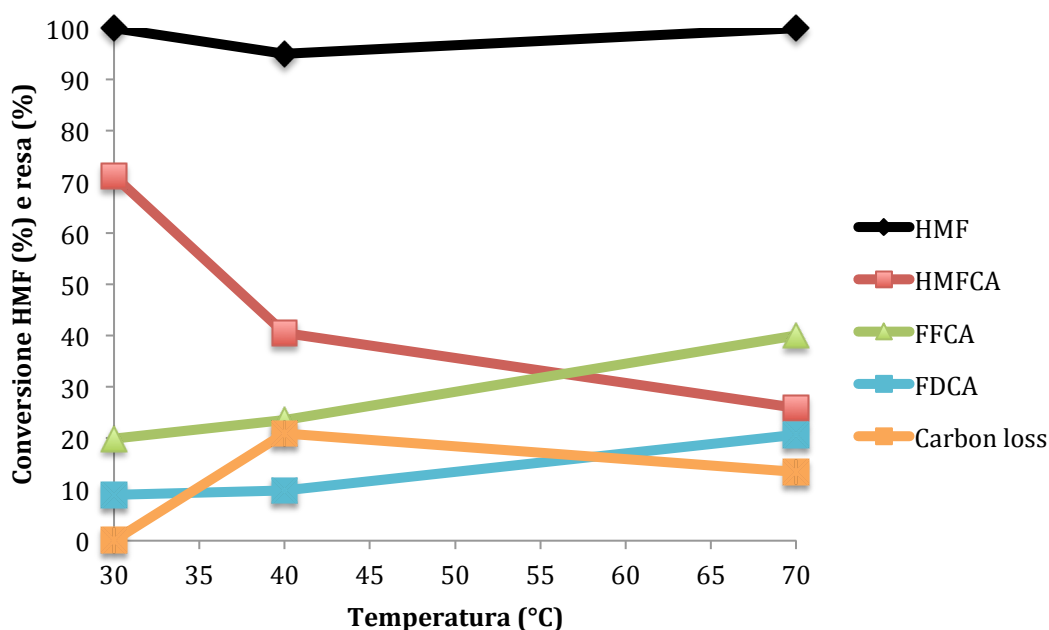


Figura 4. 58 Effetto della temperatura di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore 1,5% $\text{Au}_6\text{Pd}_1$  su  $\text{TiO}_2$ . Condizioni di reazione: 60 minuti, in  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare

La temperatura di reazione influenza sulla resa del prodotto. Infatti, a bassa temperatura, come mostrato in figura 4.58, si ha la formazione predominante del primo intermedio di reazione l'HMFCFA e all'aumentare della temperatura si abbassa la resa dell'HMFCFA formandosi FFCA e in FDCA. Il carbon loss presenta un leggero aumento all'aumentare della temperatura.

- *Effetto del tempo per l'ossidazione di HMF in  $\text{H}_2\text{O}_2$  con NaOH*

Come visto in precedenza il tempo di reazione influisce sul decorso della reazione, e, al fine di verificare se questo avviene anche con l'uso di NaOH come base, si è effettuato lo studio dell'effetto del tempo di reazione anche a brevi tempi reazione in presenza di questo promotore inorganico. Tale studio è stato condotto sia a temperatura ambiente che a 70°C.

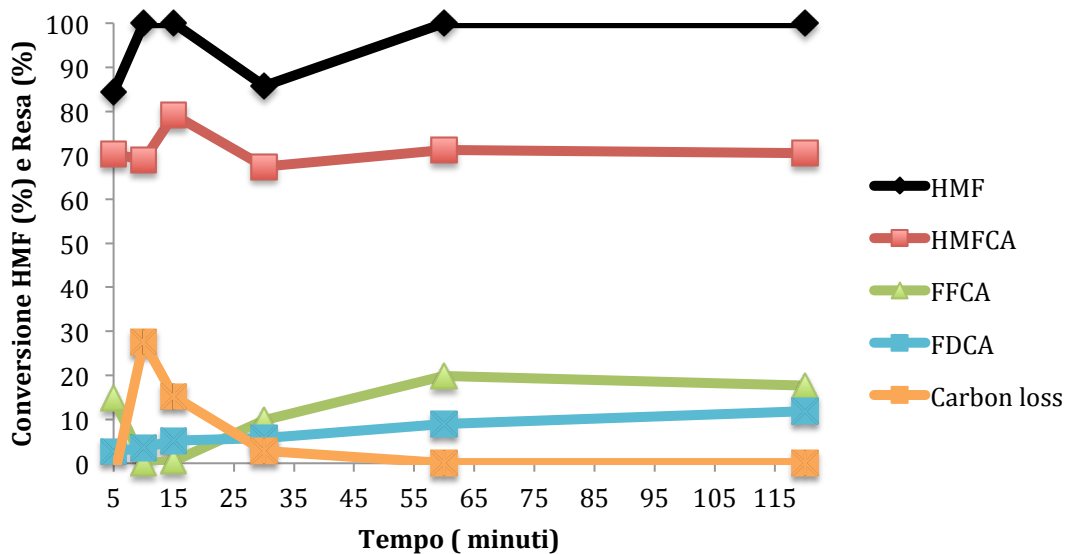


Figura 4. 59 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>/ TiO<sub>2</sub>. Condizioni di reazione: temperatura ambiente, in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare.

Si osserva, in figura 4.59, come già a bassi tempi di reazione (5 minuti) vi sia un'elevata conversione di HMF e un altrettanto elevata resa di HMFCFA (70%) la quale resta stabile per tutta la durata del test catalitico (120 min). Per quanto riguarda gli altri prodotti di reazione, si nota come la resa in FDCA aumenti all'aumentare del tempo di reazione, fino al 15%. Lo studio è stato condotto anche a 70°C.

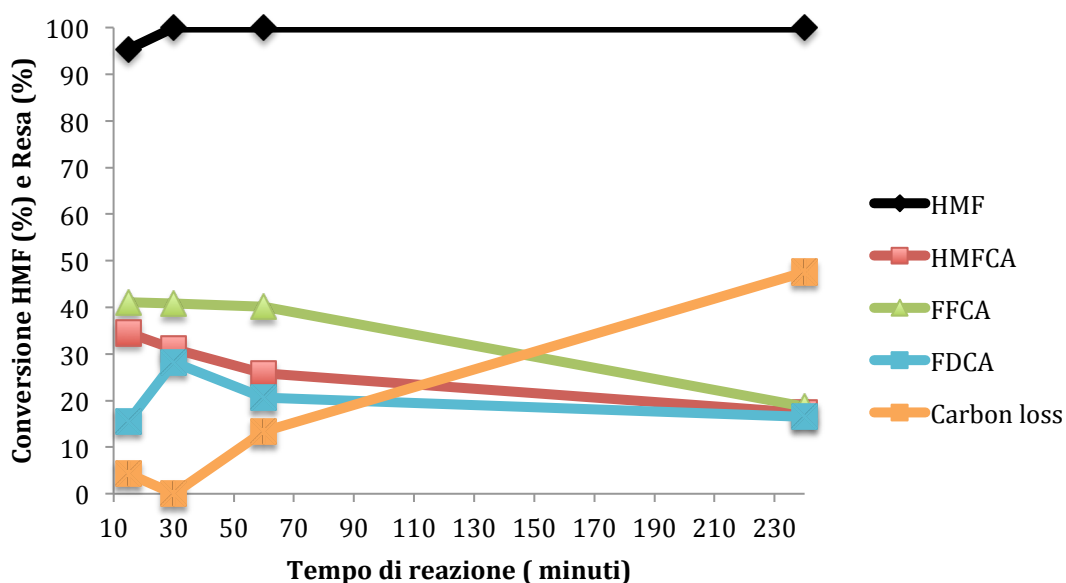


Figura 4. 60 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>/ TiO<sub>2</sub>. Condizioni di reazione: 70°C, in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare.

Anche in questo caso, come mostrato in figura 4.60, la conversione dell'HMF raggiunge valori elevati (>90%) nei primissimi minuti di reazione, ma, a differenza di quanto avviene a basse temperature, il principale prodotto di reazione risulta essere FFCA. All'aumentare del tempo di reazione, aumenta il carbon loss a scapito dei prodotti di reazione, indice del fatto che un'elevata temperatura di reazione porta alla mineralizzazione progressiva dei componenti organici presenti nella miscela di reazione. Tali risultati, indicano chiaramente come nella reazione di ossidazione di HMF usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> come agente ossidante, sia necessario operare in blande condizioni operative al fine di minimizzare la mineralizzazione dei substrati organici.

#### 4.5.3 Test catalitici con le membrane Hytrel<sup>®</sup> 40% TiO<sub>2</sub> 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> per l'ossidazione dell'HMF con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Alla luce dell'ottimizzazione effettuata sui parametri operativi descritti nei paragrafi operativi, è stato eseguito uno studio sulle proprietà catalitiche della membrana Hytrel<sup>®</sup> + 40%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> nella reazione di ossidazione di HMF utilizzando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. I test effettuati sono riassunti in tabella 4.16.

Tabella 4.16 Test catalitici con membrana a base di Hytrel<sup>®</sup> + 40%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> con agente ossidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Temperatura (°C)	Base	Catalizzatore	Tempo di reazione (minuti)
Ambiente	NaOH	Hytrel <sup>®</sup> + 40%TiO <sub>2</sub> /1,5%Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub>	10
			30
70°C	NaOH	Hytrel <sup>®</sup> + 40%TiO <sub>2</sub> /1,5%Au <sub>6</sub> Pd <sub>1</sub>	30

- *Confronto tra catalizzatore 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub> e membrana a base di Hytrel<sup>®</sup> 40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>*

Si è compiuto un confronto tra la polvere di 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> e la membrana Hytrel<sup>®</sup> 40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>, al fine di osservare eventuali differenze nel comportamento catalitici fra i due catalizzatori. Questo studio è stato effettuato a 30 minuti ed è stato eseguito sia a temperatura ambiente che a 70°C.

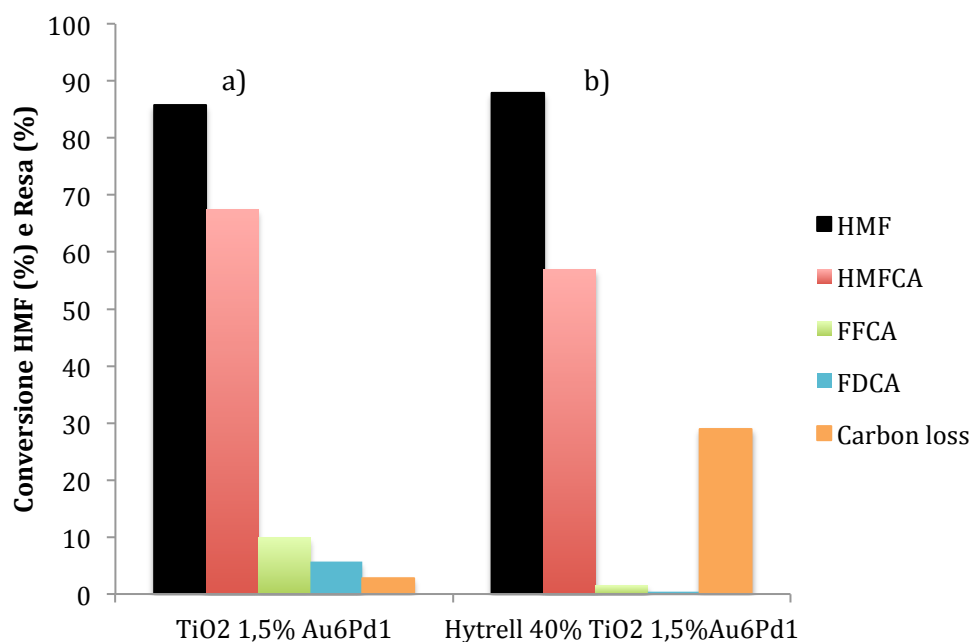


Figura 4. 61. Effetto della tipologia di catalizzatore per l'ossidazione dell'HMF  
Condizioni di reazione: temperatura ambiente, 30 minuti, in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare

A temperatura ambiente, come mostrato in figura 4.61, anche con l'uso della membrana a base di Hytrel<sup>®</sup> 40% TiO<sub>2</sub> /1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> si ha come prodotto principale l'intermedio HMFCFA, ma un carbon loss molto più alto rispetto al catalizzatore in polvere 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub>.

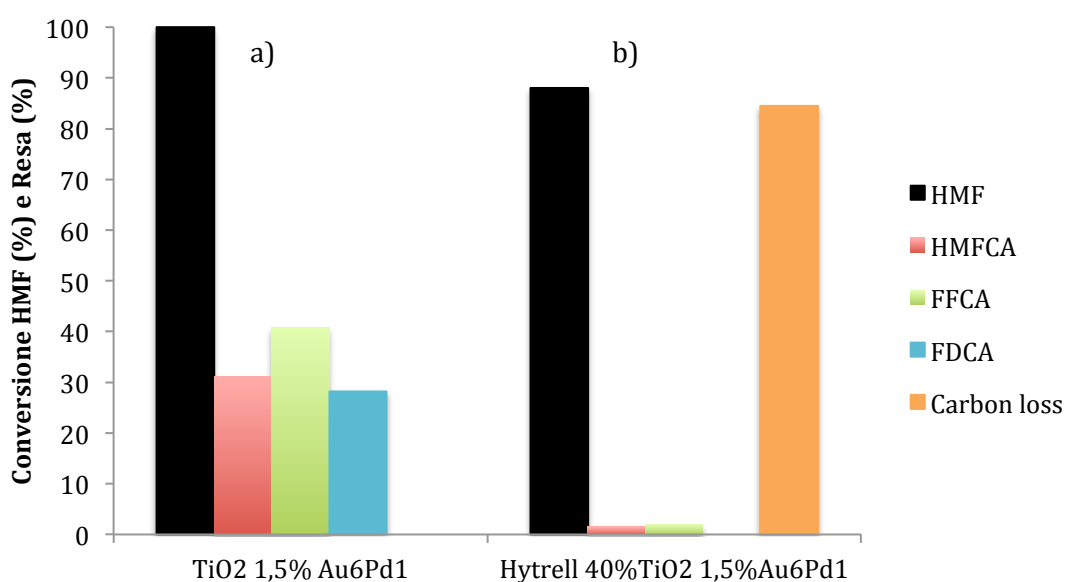


Figura 4. 62 Effetto della tipologia di catalizzatore per l'ossidazione dell'HMF  
Condizioni di reazione: 70°C, 30 minuti, in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare.

A temperatura più alta, come mostrato in figura 4.62, la differenza fra i due sistemi catalitici risulta essere più marcata. Infatti, il carbon loss è estremamente più alto laddove è stata utilizzata la membrana di Hytrel® 40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> rispetto al catalizzatore in polvere 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub>. A causa del così elevato carbon loss, la resa negli intermedi di ossidazione selettiva (HMFA e FFCA) risultano essere estremamente basse (<5%) e non è stata rilevata alcuna traccia di FDCA.

Dati i test catalitici svolti, la temperatura ottimale alla quale condurre la reazione di ossidazione con membrana Hytrel® 40% TiO<sub>2</sub>/1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> è risultata quella ambiente, per questo motivo i successivi test saranno condotti a questa temperatura.

In aggiunta a ciò, si è osservato che durante la reazione le membrane si rigonfiano e una volta filtrato il prodotto di reazione è necessario pressare le membrane per far uscire il contenuto al loro interno. Con analisi IR si è verificato che non rimanesse alcun prodotto di reazione all'interno della membrana quando accade questo fenomeno.

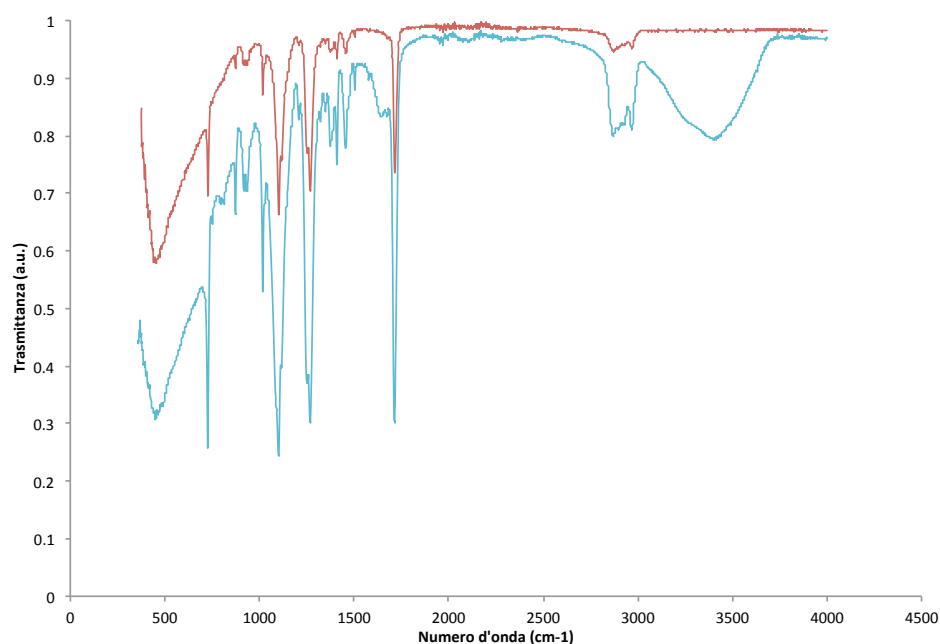


Figura 4. 63 Analisi IR del campione Hytrel 40%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>. Legenda — Hytrel 40%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> tal quale — Hytrel 40%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>dopo reazione a temperatura ambiente 1 ora

Dall'analisi IR in figura 4.63 si dimostra che la membrana usata per la reazione non trattiene al suo interno del prodotto una volta che viene lavata con acqua, infatti i due spettri IR sono identici.

- *Effetto del tempo di reazione con membrane Hytrel<sup>®</sup> 40% TiO<sub>2</sub> 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> per l'ossidazione dell'HMF con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.*

Si è osservato con il catalizzatore 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub> che la reazione di ossidazione selettiva dell'HMF avviene anche a tempi brevi; per questo motivo si è deciso di condurre uno studio sul tempo di reazione anche per la membrana Hytrel<sup>®</sup> 40% TiO<sub>2</sub> 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>. Lo studio è stato condotto a temperatura ambiente

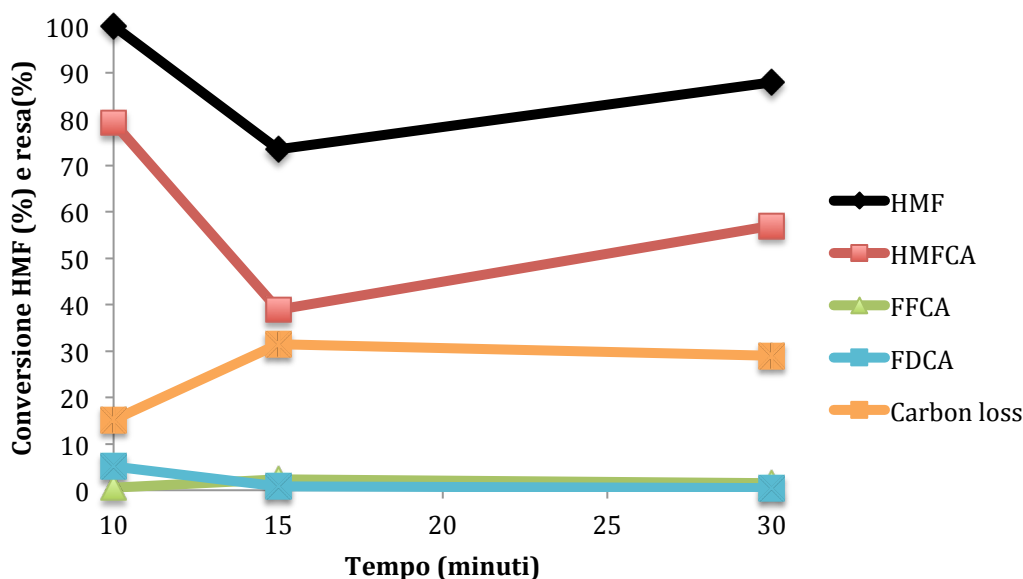


Figura 4. 64 . Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore Hytrel<sup>®</sup> 40% TiO<sub>2</sub> 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>

Condizioni di reazione: temperatura ambiente, in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare.

Come visto nel test condotto con la polvere 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub>, anche con la membrana Hytrel<sup>®</sup> 40% TiO<sub>2</sub> 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>, anche a brevi tempi di reazione si ha una elevata conversione dell'HMF a brevi tempi di reazione, e il prodotto principale è HMFCFA (figura 4.64). All'aumentare del tempo di reazione non si ha un aumento della resa dei prodotti di ossidazione consecutiva dell'HMFCFA.

#### 4.5.4 Test catalitici per l'ossidazione selettiva dell'HMF con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con due step di reazione

Si è condotto uno studio per l'ossidazione selettiva dell'HMF in FDCA a due step di reazione, come riportato in letteratura<sup>[45]</sup>, per ottenere una resa di FDCA più alta rispetto ai precedenti test catalitici mostrati nel paragrafo precedente.

Il primo step serve per ottimizzare la resa da 5-idrossimetilfurfurale ad acido 5-formil-2-furancarbossilico, utilizzando, una base più blanda, in questo lavoro per un primo test catalitico è stato utilizzato  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e in un altro test  $\text{NaHCO}_3$ . Le condizioni operative come tempo e temperatura sono quelle riportate in letteratura:  $75^\circ\text{C}$  per un'ora.

Al termine del primo step il catalizzatore viene rimosso e prima di procedere con il secondo step di reazione, si inserisce nel pallone di reazione il medesimo catalizzatore fresco. Il secondo step di reazione, prevede l'uso di una base più forte come  $\text{NaOH}$  per ottenere FDCA da FFCA conducendo la reazione a  $75^\circ\text{C}$  per 2 ore<sup>[45]</sup>.

Il primo test è stato condotto con un rapporto HMF: catalizzatore 50:1 e rapporto HMF: base 2:1, si è utilizzata come base per il primo step  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e per il secondo  $\text{NaOH}$ , il catalizzatore usato è  $1,5\%\text{Au}_6\text{Pd}_1$  su  $\text{TiO}_2$ .

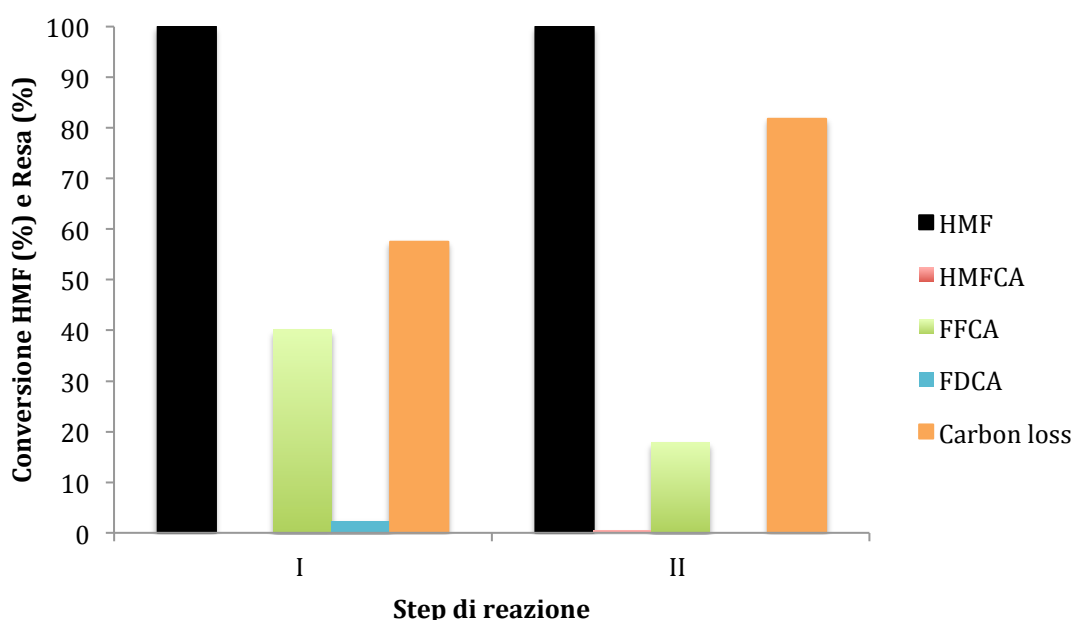


Figura 4. 65 Test catalitico a due step di reazione per l'ossidazione dell'HMF. Condizioni di reazione: catalizzatore  $1,5\% \text{Au}_6\text{Pd}_1$  su  $\text{TiO}_2$ , condotto a  $75^\circ\text{C}$ , in  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%wt HMF: metal loading : base 1:0,02:2 in rapporto molare. I) catalizzatore, con base  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , per 1 ora a  $75^\circ\text{C}$  II) catalizzatore  $1,5\% \text{Au}_6\text{Pd}_1$  su  $\text{TiO}_2$ , con base  $\text{NaOH}$ , per 2 ore a  $75^\circ\text{C}$ .

L'uso di una base debole per il primo step di reazione, come mostrato in figura 4.65, ad alta temperatura ha permesso di ottenere come prodotto principale FFCA, come descritto in letteratura. Il secondo step di reazione però non ha portato ai risultati previsti, determinando un più elevato carbon loss, probabilmente dovuto alla mineralizzazione degli intermedi di reazioni ottenuti nel primo step di reazione.

Il secondo test è stato condotto utilizzando per il primo step di reazione  $\text{NaHCO}_3$  e per il secondo step  $\text{NaOH}$ , nelle stesse condizioni operative descritte in precedenza.

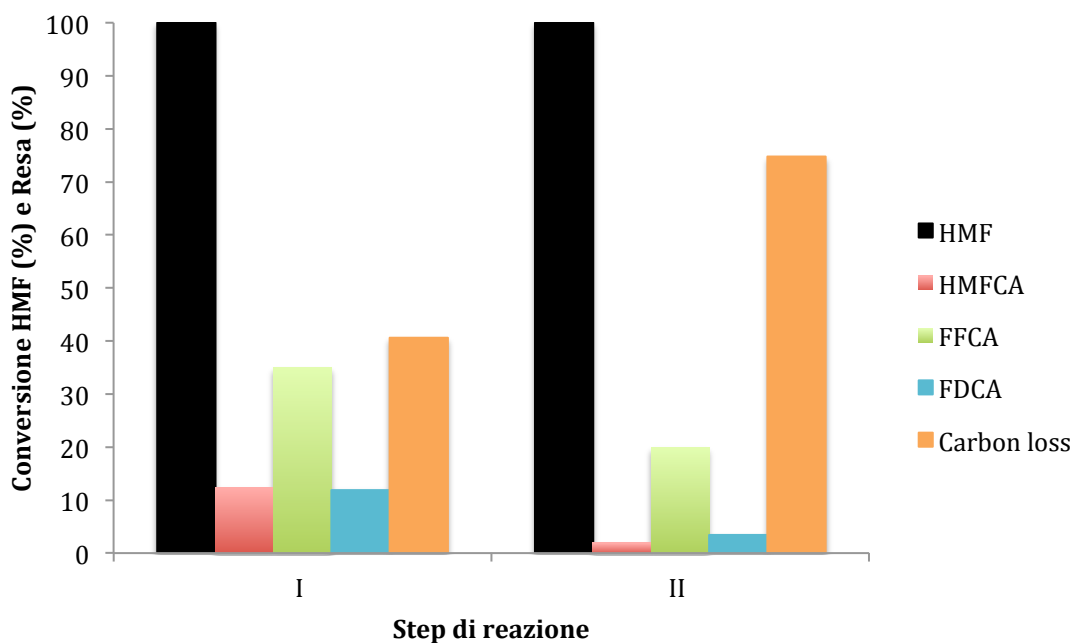


Figura 4. 66 Test catalitico effettuato in due step Test catalitico a due step di reazione per l'ossidazione dell'HMF. Condizioni di reazione: catalizzatore 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub>, condotto a 75°C, in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%wt HMF: metal loading : base 1:0,02:2 in rapporto molare. I I) catalizzatore 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub>, con base NaHCO<sub>3</sub>, per 1 ora a 75°C II) catalizzatore 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> su TiO<sub>2</sub>, con base NaOH, per 2 ore a 75°C.

L'uso di una base ancora più debole ha portato per il primo step di reazione come prodotto principale FFCA e un 15% di FDCA, come mostrato in figura 4.66, nel secondo step di reazione come visto in precedenza si è ottenuto un elevato carbon loss. Questi test catalitici hanno mostrato come l'uso di un catalizzatore diverso da quello riportato in letteratura, necessita di condizioni operative diverse, per tanto è richiesto un ulteriore approfondimento delle proprietà catalitiche di tale sistema al fine di ottimizzare le rese nel prodotto desiderato.

## CAPITOLO 5

### CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata ottimizzata la preparazione di membrane polimeriche catalitiche ottenute tramite elettrofilatura, a base di nanoparticelle di Au/Pd ed è stata studiata l'attività catalitica di questi sistemi nella reazione di ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). Le prove catalitiche si sono svolte utilizzando prima un ossidante gassoso  $O_2$  in un reattore batch e in seguito un ossidante liquido  $H_2O_2$  in un reattore semicontinuo, si è utilizzata acqua come solvente per questa reazione.

La prima parte di questo lavoro è stata incentrata sulla sintesi e la caratterizzazione delle sospensioni nanoparticellari di  $Au_6Pd_1$ . I rapporti molari usati nella sintesi dei *sols* impiegati sono stati ottimizzati in tesi precedenti<sup>[7]</sup>.

I rapporti molari scelti ha permesso di ottenere una distribuzione monomodale dei diametri idrodinamici con dimensione di 17nm.

Sono state poi preparate le membrane a base di PVA-PAA in cui è stata inserita la fase attiva in sospensione acquosa al 1,5% e al 3% e un filler inorganico (10% di  $TiO_2$ ) con la tecnica dell'elettrofilatura. Una volta che la membrana è stata filata, per renderla insolubile in acqua, è stata sottoposta a trattamento termico (130°C in stufa *overnight*).

Lo studio della reattività di questi sistemi ha mostrato che la membrana è attiva per l'ossidazione dell'HMF, portando principalmente a HMFCa e FDCA, ma poco stabile nell'ambiente di reazione, in particolare passando da 70°C a 90°C come temperatura di reazione si è evidenziato una perdita significativa della fase attiva nella membrana. A tal proposito si è svolta analisi ICP sul prodotto di reazione per osservare la quantità di palladio persa dalla membrana PVA-PAA durante la prova catalitica.

Tabella 5.1 Analisi ICP sulla soluzione di fine reazione utilizzando la membrana PVA:PAA 1,5% $Au_6Pd_1$

Sigla campione	Contenuto inorganico di $TiO_2$ (%)	Temperatura di reazione (°C)	Concentrazione in soluzione (ppm)	Fase attiva di Pd persa (%)
PVA:PAA 1,5% $Au_6Pd_1$	10	70	0,87	34
PVA:PAA 1,5% $Au_6Pd_1$	10	90	1,05	41

Dai risultati ottenuti, in tabella 5.1, si evince che all'aumentare della temperatura la quantità di fase attiva persa all'interno della membrana è maggiore. Per valutare la possibilità di aumentare la stabilità della fase attiva all'interno della matrice polimerica le nanoparticelle metalliche sono state supportate su  $TiO_2$  con la tecnica dell'*Incipient*

*Wetness Impregnation.* Si sono filate delle membrane a base di PVA-PAA in cui sono state inserite diverse percentuali del catalizzatore  $\text{TiO}_2/1,5\%\text{Au}_6\text{Pd}_1$ . I test catalitici condotti a  $70^\circ\text{C}$  per 4 ore hanno evidenziato prestazioni interessanti nel sistema con il 66% di  $1,5\% \text{Au}_6\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$ . Come mostrato in figura 5.1 questo materiale porta a prestazioni catalitiche superiori a quelle osservate nel sistema sintetizzato utilizzando nanoparticelle + titania senza supportazione.

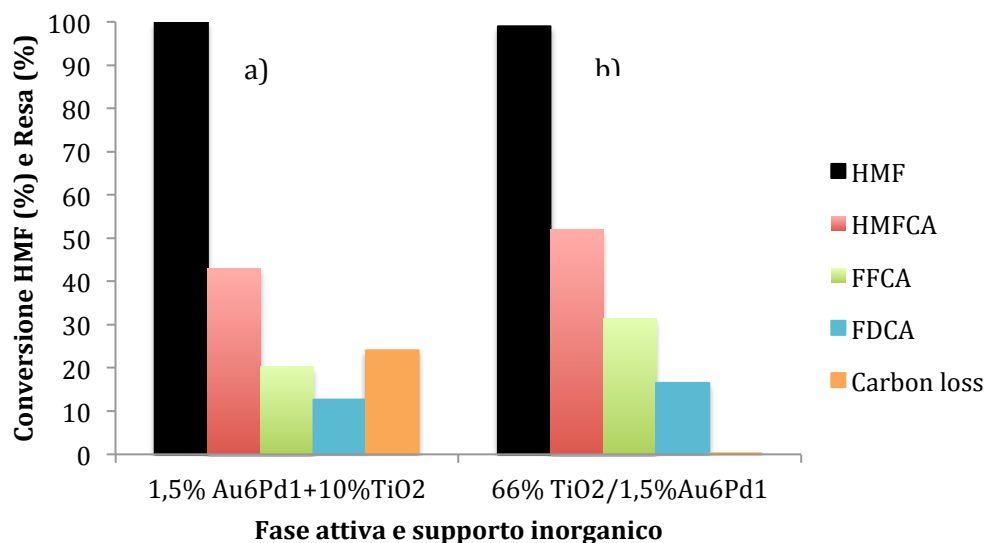


Figura 5. 1 Effetto del diverso inserimento di fase attiva all'interno della membrana. per l'ossidazione dell'HMF. Condizioni di reazione:  $70^\circ\text{C}$ , 4 ore,  $10^\circ\text{C}$  bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare. Legenda a) PVA-PAA a) PVA-PAA+ $1,5\%\text{Au}_6\text{Pd}_1$ + 10%TiO<sub>2</sub> b) PVA-PAA+66%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>

Si è osservato, tuttavia, che anche queste membrane sono soggette a fenomeni di dissoluzione, infatti, dalle analisi TGA si è evidenziato un incremento del residuo inorganico presente nel materiale dopo reazione rispetto alla membrana tal quale figura 5.2.

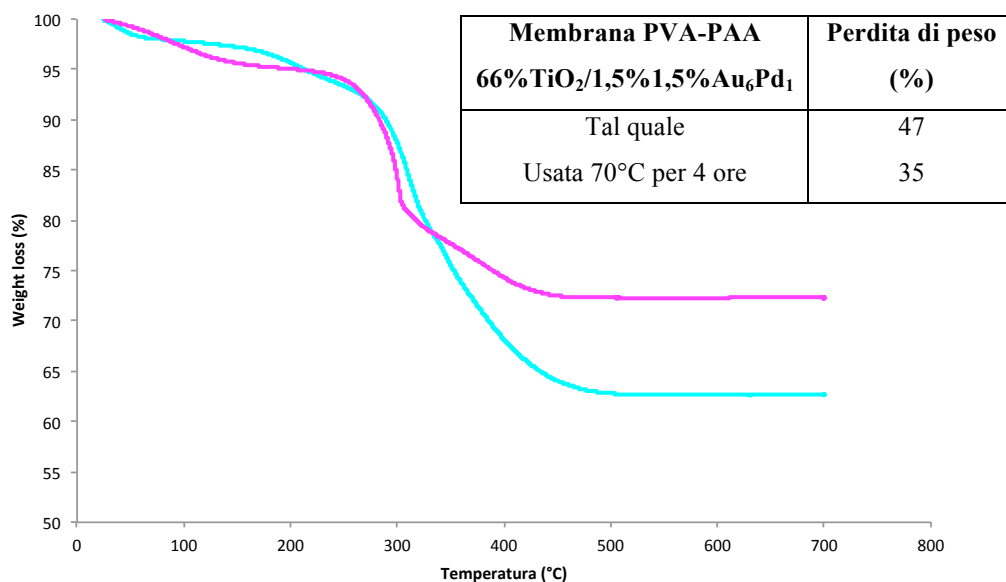


Figura 5. 2 Analisi TGA della membrana PVA-PAA 66%TiO<sub>2</sub>/Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>1,5% . Legenda: — PVA-PAA66%TiO<sub>2</sub>/Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>1,5% tal quale, — PVA:PAA-66%TiO<sub>2</sub>/Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>1,5% dopo reazione a 70°C.

A causa delle problematiche riscontrate con le membrane PVA-PAA si è deciso di lavorare con un altro polimero che presenta buona affinità con il solvente acquoso ma con caratteristiche meccaniche e termiche migliori. Il polimero utilizzato è un copolimero commerciale della DuPont (Hytrel<sup>®</sup> G4777) a base di polietilenossido e polibutilentereftalato. La fase attiva (Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>) è stata supportata su TiO<sub>2</sub> e la percentuale di fase inorganica inserita è stata del 40% a causa di problemi di stabilità della sospensione utilizzata in elettrofilatura. Si è condotto uno studio sull'effetto della temperatura a 4 ore di reazione.

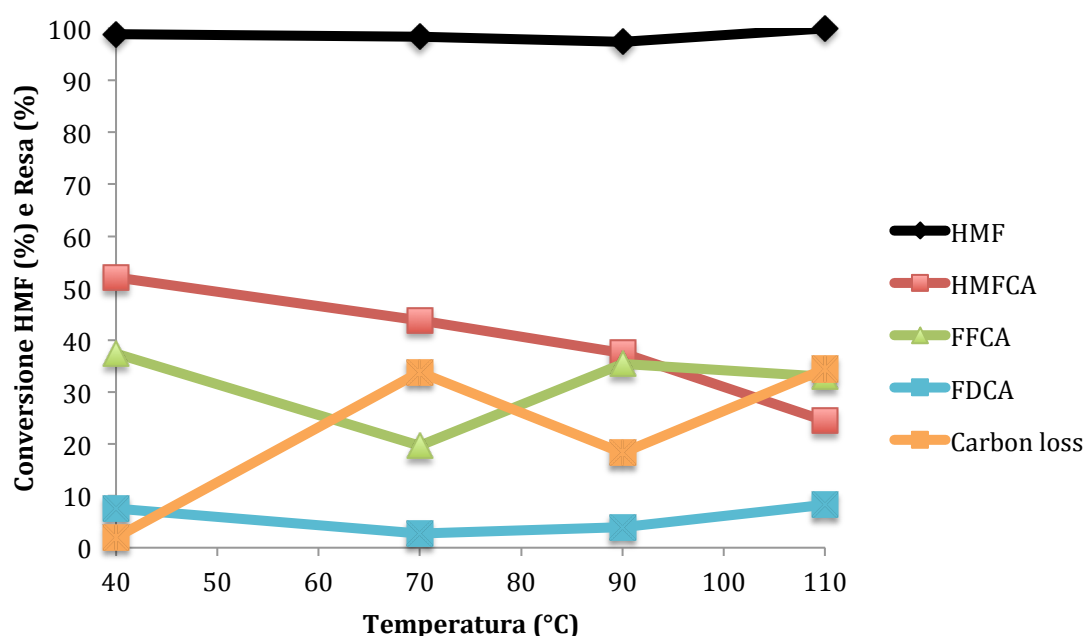


Figura 5. 3 Effetto della temperatura di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore Hytrel<sup>®</sup> + 40% TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>. Condizioni di reazione: 4 ore, 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare.

A temperatura prossima a quell'ambiente si ottiene un'alta resa di HMFCA e un carbon loss pressoché nullo, come mostrato in figura 5.3, mentre, a temperature più elevate, si ha un aumento della resa dei prodotti di degradazione con conseguente abbassamento dei prodotti di ossidazione. Un confronto della reattività di questa membrana con sistemi simili ottenuti con PVA/PAA, figura 5.4, mostrano però risultati sostanzialmente simili.

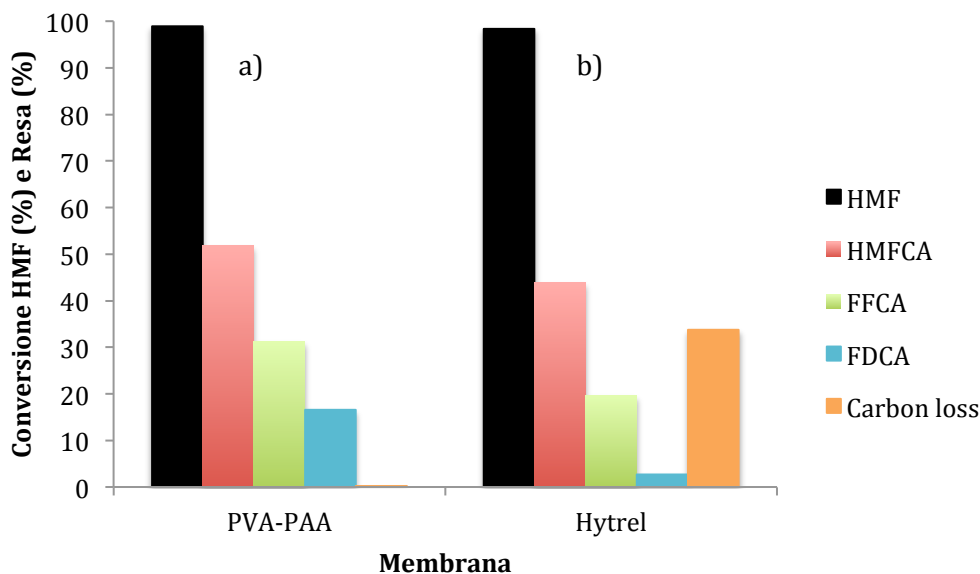


Figura 5. 4 Effetto della membrana nella reazione dell'ossidazione dell'HMF Condizioni di reazione: 70°C, 4 ore, 10°C bar di ossigeno, 600 rpm HMF: metal loading : NaOH 1:0,01:2 in rapporto molare. Legenda a) PVA-PAA+66%TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> b) Hytrel<sup>®</sup>+40% TiO<sub>2</sub>/1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>

Questi risultati fanno pensare ad un possibile controllo diffusivo sulla reazione dovuto alla scarsa disponibilità dell'ossigeno nel sistema. Si è quindi valutata la possibilità di operare con un agente ossidante liquido come H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, che dovrebbe presentare minori problemi diffusivi in forma liquida e inoltre permettere un set up operativo più semplice. Inizialmente si è testata l'efficacia dei catalizzatori supportati a base di 1,5%Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub> in polvere per l'ossidazione dell'HMF con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a temperature diverse (30°C e 70°C). I test condotti a 30°C (figura 5.5) mostrano che la reazione di ossidazione avviene già a bassi tempi di reazione con una conversione del 70% di HMFCFA.

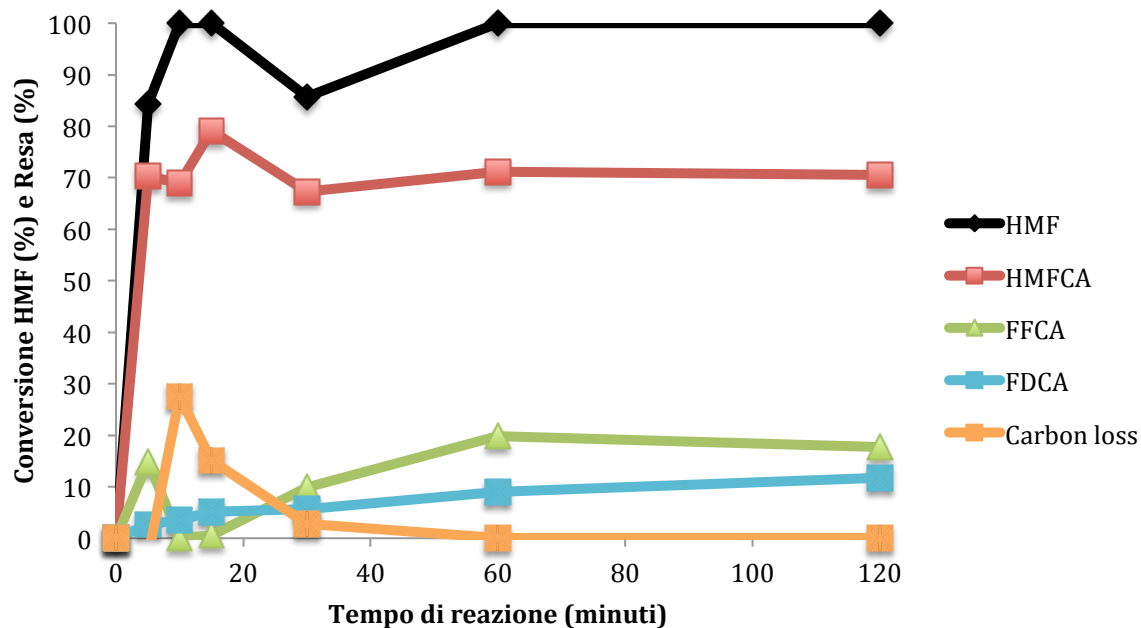


Figura 5. 5 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore 1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$ . Condizioni di reazione: 30°C, in  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare.

L'aumento della temperatura di reazione a 70°C (figura 5.6) aumenta in maniera significativa la trasformazione dell'HMFCFA in FFCA (resa del 40% vs il 19 %) e porta alla produzione di una quantità significativa di FDCA dopo soli 30 minuti di reazione. A tempi più lunghi però, questa temperatura favorisce la decomposizione dei prodotti portando ad un ottenendo elevato carbon loss.

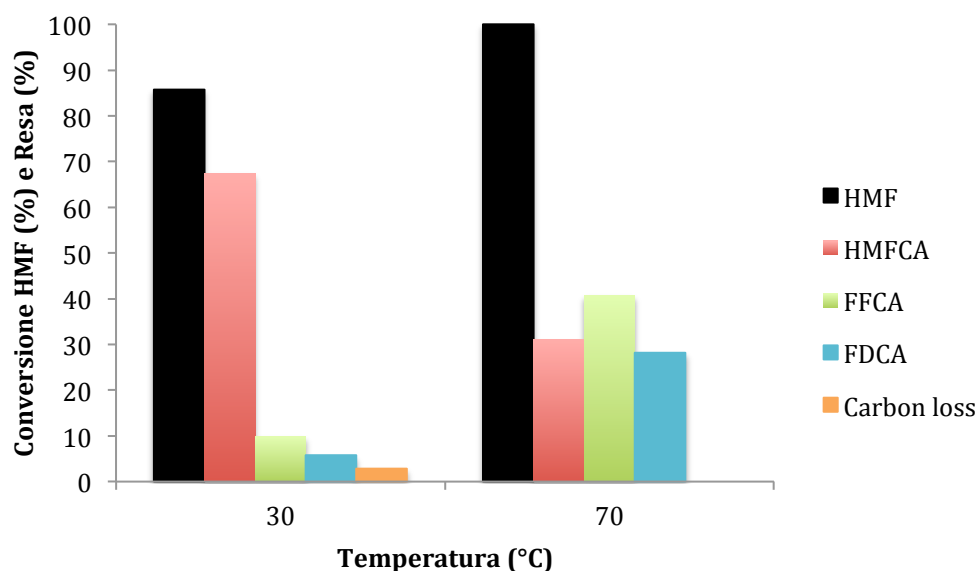


Figura 5. 6 Effetto della temperatura di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore 1,5%  $\text{Au}_6\text{Pd}_1/\text{TiO}_2$  in polvere . Condizioni di reazione: 30 minuti,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare.

I test catalitici con  $\text{H}_2\text{O}_2$  sono stati successivamente condotti sulle membrane elettrofilate a base di Hytrel<sup>®</sup>. Confrontando i risultati ottenuti con lo stesso catalizzatore in polvere  $\text{TiO}_2/1,5\%\text{Au}_6\text{Pd}_1$  tal quale o disperso nella membrana Hytrel<sup>®</sup> (figura 5.7) si osserva che con la membrana si ottiene prevalentemente il primo intermedio di reazione ed un maggior carbon loss. I risultati sono comunque interessanti e permettono di ipotizzare un utilizzo della membrana, in fase acquosa e a temperatura ambiente, per la rapida ossidazione dell'HMF (molecola particolarmente instabile e facilmente decomponibili) in HMFCa, composto molto più stabile.

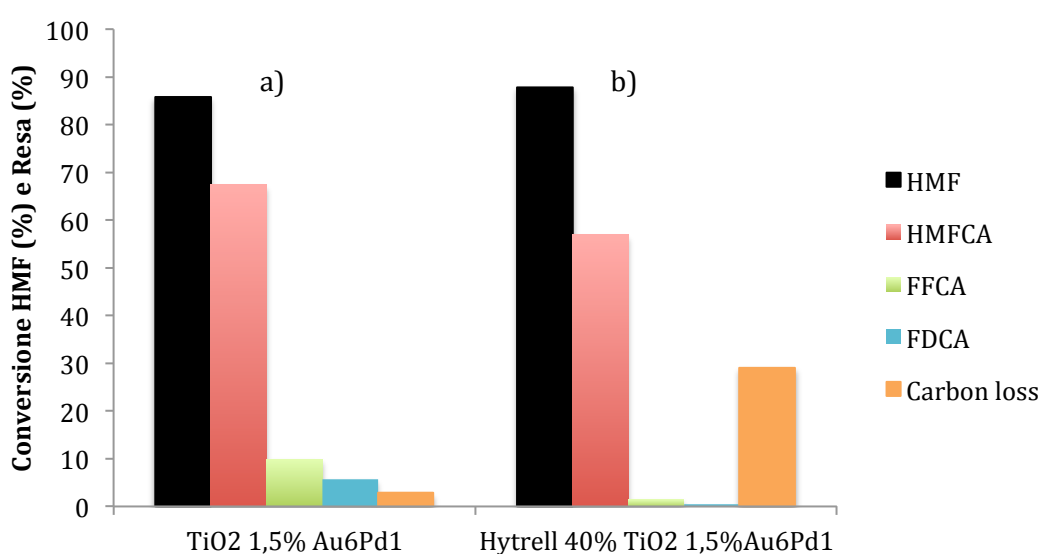


Figura 5. 7 Effetto del tipo di catalizzatore per la reazione di ossidazione dell'HMF. . Condizioni di reazione: 30 minuti,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare. Legenda a) polvere  $\text{TiO}_2/1,5\%\text{Au}_6\text{Pd}_1$  b) membrane a base di Hytrel<sup>®</sup> 40%  $\text{TiO}_2/1,5\%\text{Au}_6\text{Pd}_1$

L'aumento della temperatura di reazione a 70°C con la membrana Hytrel<sup>®</sup> non ha portato ad una maggiore formazione dei prodotti ossidati di interesse, come osservato al contrario con la polvere tal quale, mostrando che anche in questo caso la presenza della membrana polimerica causa problemi di diffusione dell'ossidante.

Il comportamento del sistema nel tempo, mostrato in figura 5.8, ha evidenziato l'attività molto veloce della membrana nella conversione totale dell'HMF a HMFCa. I risultati a tempi maggiori sono però negativi e suggeriscono una scarsa stabilità della membrana nel tempo che richiederà un lavoro di ottimizzazione.

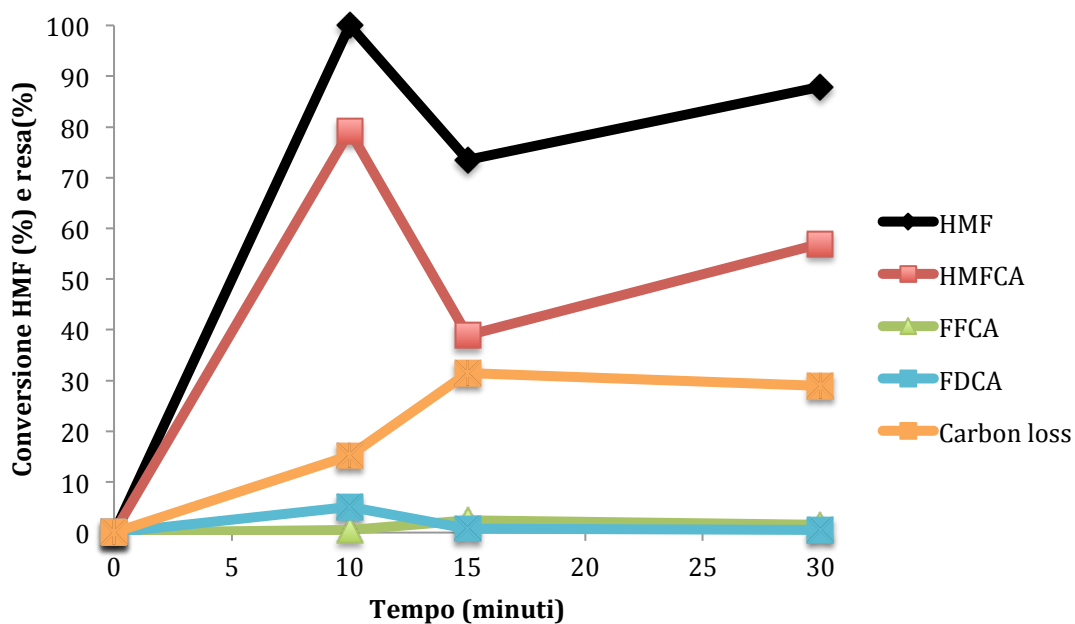


Figura 5. 8 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore Hytel® 40% TiO<sub>2</sub> 1,5% Au<sub>6</sub>Pd<sub>1</sub> Condizioni di reazione: temperatura ambiente, in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%wt HMF: metal loading : NaOH 1:0,02:2 in rapporto molare.

In conclusione questa tesi ha dimostrato che la tecnica dell'elettrofilatura è particolarmente adatta per la produzione di membrane catalitiche a base di polimeri. Inoltre per il processo di ossidazione selettiva dell'HMF, l'utilizzo di acqua ossigenata come ossidante ha permesso di ottenere una veloce conversione dell'HMF ed una elevata formazione di HMFCFA a bassa temperatura e in fase acquosa, aprendo la possibilità di un possibile sviluppo di reattori in continuo.

## Bibliografia

1. A. Daneyer, T. Ennaert B.F Sels Straightforwars sustainability assessment of sugas-derived molecules from first generation- biomass. *Green and Sustainable Chemistry* 10 11-20 (2018).
2. Lolli, A. Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale.
3. R. A. Sheldon, Chemicals from renewable biomass: A renaissance in carbohydrate chemistry, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* (2018) 14 89-95
4. A. Villa M. Schiavoni, S. Campisi, G. M. Veith L.Prati, Pd-modified Au on Carbon as an effective and durable catalyst for the direct oxidation of HMF to 2,5-furandicarboxylic acido, *ChemSusChem* (2013), 6, 609-612
5. L. Zhang, X. Luo, Y. Li, A new approach for the aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid without transistion metal catalyst, *J. Energy Chem.* 27, 243-249 (2018).
6. T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutching, F. Cavani, Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold-copper nanoparticles, *Green Chem*, 13, 2091-2099 (2011).
7. S. Albonetti, A. Lolli, V. Morandi, A. Migliori C. Lucarelli, F. Cavani, Conversion 5-hydroxymethyl-2-furfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalyst: optimization on active phase and metal-support interaction. *Applied catalysis B: Enviromental* 163 520-530 (2015).
8. M. G. Buonomenna, S. H. Choi, E. Drioli, Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role, Asia-Pac, *J-Chem Eng*, 5 26-34 (2010).
9. S.S. Ozdemir, M.G. Bunomenna, E. Drioli, Catalytic polymeric membranes: Preparation and Application, *Applied Catalysis A: General* 307 (2006) 167-183
10. A. E. Bayer, R Lamed, A.B. White, S.Ding, M. E. Himmel, Conversion of agricultural residues to bioethanol: the roles of Cellulases and Cellulosomes, *Biofuel from Agricultural waste and byproduct*, 67-68 2010.
11. An-Ping-Zeng New bioproduction system for chemicals and fuels: Needs and new development. *Biotechnology Advances*, Volume 37, Issue 4 July August 2019, 508-518.
12. J. Olsson, V. Novy, F. Nielsen, O.Wallberg, M. Galbe, Sequential fractionation of the lignocellulosic components in hardwood based on steam explosion and hydrotropic extraction, *Biotecholology for biofuel* 12:1 (2019).

13. Artz, J. & Palkovits, R. Cellulose-based platform chemical: The path to application. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 14, 14–18 (2018).
14. J. J. Bozell, G.R. Peterson, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates- the US department of Energy's "Top 10" revisited, *Green Chemistry* 12 (2010) 539-554.
15. V.F. Wendish, Y. Kim, J. Lee Chemicals from lignin: recente depolymerization techniques and upgrading extended pathways, *Green and Sustainable Chemistry*, 14 (2018) 33-39.
16. J. Artz, R. Palkovits, Cellulose-based platform chemical: The path to application, *Green and Sustainable Chemistry* 14 (2018), 14-18.
17. S. H. Mood, A.H. Golfeshan, M. Tabatabaei. G. S. Jouzani. G. H. Najafi, M. Gholami, M.Ardjmad, Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 77-93.
18. Stellio, I. & Arpa, V. Workshop ISPRA ( GdL - Energie Rinnovabili sul Territorio): energetico. (2011).
19. F. R. Amin, H. Khalid, H. Zhang, R. Zhang, G. Liu, C. Chen, Pretreatment method of lignocellulosic biomass for anerobic digestion, *AMB Express* 7 (2017) 1-12.
20. H. Karan, C. Funk, M. Grabert, M. Oey B. Hankamer, Review Green bioplastic as part of circular bioeconomy, *Trend in Plant Science Cell Press, Elsevier* (2019) 1-13.8
21. M. Venura, A. Dibenedetto, M. Aresta, heterogeneous catalyst for the selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to added value products in water, *Inorganica Chim, Acta* 470 11-21 (2018).
22. P. K. Rout, A. D. Nannaware, Om Prakash, A. Kalra, R. Rajasekharan, Syntesis of Hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock, *Chemical Engineering Science* 142 (2016) 318-346.
23. J. Wang, C. Liu, J. Yuan, A. Lei Transition-metal-free aerobic oxidation of primary alcohols carboxylic acid, *New J. Chem.*, 37, 1700-1703 (2013).
24. Z. Yang, W. Qi, R. Su, Z. He, Selective synthesis of 2,5-diformylfuran and 2,5-furandicarboxylic acid from 5-hydroxymethylfurfural and fructose catalyzed by magnetically separable catalyst, *Energy and Fuel* 31, 533-541 (2017).
25. A. Lolli, S. Albonetti, L.Utli, R. Amadori, F. Ospitali, C. Lucarelli, F. Cavani, Insights into the reaction mechanism for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to FDCA on bimetallic Pd-Au nanoparticole, *Applied Catalysis A General* 504, 408-419 (2015).

26. S. Albonetti, T. Pasini, A. Lolli, M. Blosi, M. Piccinini, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. J. Morgan, A. F. Carley, G.J. Hutchings, F. Cavani, Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural over TiO<sub>2</sub>-supported gold-copper catalysts prepared from performed nanoparticles: Effect of Au/ Cu ratio, *Catalysis Today* 195 120-126 (2012).
27. M. Blosi, S. Ortelli, A.L. Costa, M. Dondi, A. Lolli, S. Andreoli, P. Benito, S. Albonetti, Bimetallic nanoparticles ad efficient catalyst: facile and green microwave synthesis, *Materials* 9,550 (2016).
28. S. E. Davis, B. N. Zope, R. J. Davis, On the mechanism of selective oxidation of 5-Hydroxymethylsulfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au Catalysts, *Green Chem*, 14, 143-147 (2012).
29. I. F.J. Vankelecom, Polymeric Membranes in catalytic reactor, *Chem. Rev.* 102 3779-3810 (2002).
30. J. Xue, J. Xie, W. Liu, Y. Xia, Electrospun nanofiber: New Concept; Materials, and Application, *Acc. Chem. Res.* 50 1976-1987 (2017).
31. Di, F., Matematiche, S., Naturali, F. E. & Ciamician, C. G. PROGETTAZIONE DI NUOVI BIOMATERIALI A BASE POLIESTEREA. (2006).
32. Bhardway, S. C. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology Advances* 28 325-347 (2010).
33. Q. P. Pham, U.Sharma, A. G. Mikos, Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering application: A review, *Tissue Engineering*, 12, 5 1997-1201 (2006).
34. R. K. Mishra, P. Mishra, K. Verma, A. Mondal, R. G. Chaudhary, M. M. Abolhasani, S. Loganathan, Electrospinning production of nanofibrous membranes, *Enviromental Chemistry Letters*.
35. T. Di, A. Facolt, Ingegneria , D.I Progettazione e sviluppo di nuove membrane nanostrutturate per applicazioni ambientali r. (2012).
36. A. Haider, S. Haider, I.Kang, A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arabian Journal of Chemistry* 11, 1165-1188, (2018).
37. J. Park, T. Ito, K: Kim, K, Kim, B. Kim, M. Khil, H. Kim, I. Kim, Electrospun poli(vinyl alcohol) nanofibers: effects of degree of hydrolysis and enhanced water stability, *Polymer Journal* 42 273-276 (2010).
38. M. Zhou, D. Hua, H. Pan, Fei, Wang, B. Manshian, S. J. Soenen, R. Xiong, C. Huang, Green electrospun and crosslinked poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid)

composite membranes for antibacterial effective air filtration, *Journal of colloid and Interface Science* 511 (2018) 411-423.

39. R. K. Mishra, P. Mishra, K. Verma, A. Mondal, R. G. Chaudhary, M. M. Abolhasani, S. Loganatha, Electrospinning production of nanofibrous membranes, *Environmental Chemistry Letters* (2018).

40. B. Kim, H. Park, S.H. Lee, W. M. Sigmund, Poly(acrylic acid) nanofiber by electrospinning, *Materials Letters* 59 829-832 (2005).

41. E. Kenawy, E. A. Kamoun, M. S. M. Eldin, M. A. El-Meligy, Physically crosslinked poly(vinyl alcohol)- hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: Synthesis and characterization for biomedical application, *Arabian Journal of Chemistry* 7 32-380 (2014).

42. Dupont<sup>TM</sup> Hytrel<sup>®</sup> thermoplastic polyester elastomer. Product reference guide.

43. JEOL. Scanning Electron Microscope A to Z. (2005).

44. Wei Li, Patrick Simmons, Doug Sharder, Timothy J. Herman, Susie Y. Dai, Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed fertilizer, *Talanta*, 112 (2013), 43-48.

45. C. Chen, C. V. Nguyen, Z. Wang, Y. Bando, Y. Yamauchi, M. T. S. Bazziz, A. Fatehmulla, W. A. Farooq, T. Yoshikawa, T. Masauda, K.C. W. Wu, Hydrogen peroxide assisted selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water under mild condition, *ChemCatChem* (2018), 10, 361-365.

46. Q. Jin, Y. Shen, L. Ma, Y. Pan, S. Zhu, J. Zhang, W. Zhou, X. Wei, X. Li, Novel TiO<sub>2</sub> catalyst carriers with high thermostability for selective catalyst reduction of NO by NH<sub>3</sub>, *Catalyst Today* 327 (2019) 279-287.

47. Francesco Frascchetti, Preparazione mediante filatura di membrane catalitiche per l'ossidazione dell'HMF, Alma Mater Studiorum (2018)

