

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

**Elettroriduzione selettiva del 5-
idrossimetilfurfurale: studio dei parametri di
reazione**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lorenzo Bisacchi

RELATORE

Prof.ssa Patricia Benito Martin

CORRELATORE

Dott. Giancosimo Sanghez de Luna

Prof.ssa Stefania Albonetti

Parole Chiave

5-idrossimetilfurfurale

2,5-bis(idrossimetil)furano

Elettroriduzione

Elettrocatalizzatore

Schiume di Cu

Argento

Sommario

Scopo della tesi	3
1 Introduzione	5
1.1 Le fonti rinnovabili e la biomassa	5
1.2 La biomassa lignocellulosica	6
1.3 Pretrattamenti	10
<i>1.3.1 Trattamenti fisici</i>	11
<i>1.3.2 Trattamenti chimico-fisici</i>	11
<i>1.3.3 Trattamenti chimici</i>	12
<i>1.3.4 Trattamenti biologici</i>	14
1.4 La bioraffineria	14
1.5 I furani	16
1.5.1 Sintesi dell'HMF	17
1.5.2 HMF come molecola piattaforma	21
1.5.3 Sintesi del 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF)	23
1.6 Elettrocatalisi	25
1.6.1 Idrogenazione elettrocatalitica	27
1.6.2 Elettrocatalizzatori.....	30
1.6.3 Deposizione di Argento su Rame	31
2 Parte sperimentale	34
2.1 <i>Materiali e reagenti utilizzati</i>	34
2.2 <i>Sintesi degli elettrocatalizzatori</i>	35
2.3 <i>Caratterizzazione dei catalizzatori</i>	36
2.3.1 <i>Microscopio elettronico a scansione accoppiato a Spettroscopia a Raggi X a dispersione di energia (SEM-EDS)</i>	36
2.3.2 <i>Diffrazione ai raggi X (XRD)</i>	37

2.3.3	<i>Spettroscopia Raman</i>	38
2.4	<i>Prove elettrocatalitiche</i>	39
2.5	<i>Analisi dei prodotti di reazione</i>	42
2.5.1	<i>Cromatografia Liquida ad alta prestazione (HPLC)</i>	42
2.5.2	<i>Elettronebulizzazione (o elettrospray) con Spettrometria di massa (ESI-MS)</i>	44
3.	Risultati e discussione	45
3.1.	<i>Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori</i>	45
3.2.	<i>Prove catalitiche in HMF 0,02 M e 0,05 M</i>	49
3.3.	<i>Effetto del potenziale a 0,05M</i>	51
3.4.	<i>Effetto della densità di corrente a 0,05M</i>	53
3.5.	<i>Confronto tra cronopotenziometrie e cronoamperometrie</i>	62
3.6	<i>Caratterizzazione dei sottoprodotti di reazione</i>	64
3.7	<i>Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori post reazione</i>	70
4.	Conclusioni	77
	Bibliografia	79

Scopo della tesi

In questi ultimi decenni è maturata sempre di più la consapevolezza di dover diversificare maggiormente la richiesta energetica e l'utilizzo delle risorse, in particolar modo per la produzione di carburanti e per la sintesi di sostanze chimiche, utilizzando nuove fonti come la biomassa, in sostituzione di quelle fossili.

Partendo dalla biomassa è possibile produrre un grande ventaglio di prodotti e molecole piattaforma; tra questi una specie di grande interesse è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), dal quale è possibile ottenere importanti molecole per la chimica come il 2,5-bis(idrossimetil)furano (BHMF), molecola che può essere utilizzata come monomero per lo sviluppo di nuovi polimeri. I processi convenzionali impiegano l'idrogenazione termocatalitica con l'utilizzo di alte pressioni di H₂.

Un processo più alternativo prevede una reazione elettrocatalitica, utilizzando idrogeno prodotto dall'acqua, usata come solvente di reazione. Questo processo viene realizzato mediante elettrocatalizzatori, tra i quali risultano efficaci le schiume metalliche. Esse presentano una struttura 3D, che offre il vantaggio di avere una maggiore area superficiale e una maggiore diffusione dell'elettrolita rispetto a sistemi 2D, inoltre possono essere ulteriormente funzionalizzate depositandoci sopra specie più attive.

Il presente lavoro di tesi prosegue uno studio già avviato dal gruppo di ricerca, concentrandosi sulla riduzione selettiva del HMF a 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF), tramite l'utilizzo di elettrocatalizzatori basati su schiume di rame, sulle quali viene elettrodepositato dell'argento. In particolare, il lavoro si concentra sullo studio dei parametri di reazione.

Partendo dai risultati ottenuti in precedenza nei quali è stata valutata l'influenza della concentrazione di HMF (0,02 M e 0,05 M), si è scelto di proseguire lo studio a concentrazione di HMF 0,05M.

L'obiettivo dello studio è stato valutare se una variazione del potenziale (-1,25 V, -1,3 V e -1,35 V vs SCE) o delle densità di corrente applicate (da -5 mA/cm² a -50 mA/cm²) migliori i risultati di selettività ottenuti in precedenza, così da rendere il sistema ancora più efficiente e aumentare la produttività della reazione.

Gli elettrocatalizzatori quindi sono sottoposti a diversi cicli di prove, con caratterizzazione prima e dopo reazione; si analizzano i prodotti di reazione al fine di ottenere valori di conversione, selettività ed efficienza faradica.

Infine, vi è anche una caratterizzazione del principale sottoprodotto ottenuto con discussione sulla sua possibile formazione e sulla struttura.

1 Introduzione

1.1 Le fonti rinnovabili e la biomassa

La globalizzazione e la crescita della popolazione mondiale ci pongono davanti la sfida di creare, su scala globale, una rete energetica più sostenibile, efficiente e rinnovabile e una ricerca di nuovi materiali al fine di slegarci dai classici composti fossili utilizzati fino ad ora, al contempo cercando di preservare il nostro sistema ecologico [1].

Negli ultimi decenni, accanto alle forme di energie rinnovabili come eolica, fotovoltaica, geotermica e idroelettrica si sta riscoprendo l'uso della biomassa.

Questa infatti può essere utilizzata come materiale di partenza per la produzione di energia o come fonte di molecole piattaforma e prodotti chimici tramite opportuni trattamenti di trasformazione.

Secondo la direttiva 2009/28/CE del Parlamento europeo e del consiglio, “Si definisce biomassa la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani” [2].

Alcuni tipi di biomasse trovano già impiego in altri settori industriali o di consumo, come ad esempio i prodotti delle coltivazioni agricole nel settore alimentare; questo può quindi creare un conflitto con altre aree di mercato o causare oscillazioni di prezzo per via di una domanda non stabile. D'altra parte, si può considerare particolarmente virtuoso l'utilizzo di frazioni di scarto, come la frazione organica dei rifiuti solidi urbani, per la produzione di prodotti chimici o combustibili, aiutando inoltre a risolvere, o quantomeno ridurre, il problema dello smaltimento dei rifiuti.

Il principale vantaggio della biomassa è nell'essere rinnovabile e sostenibile, quindi sicuramente un'alternativa da tenere in considerazione per gli sviluppi futuri.

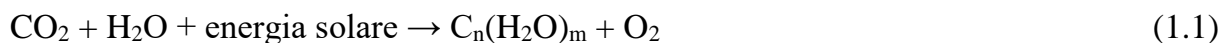
Per quel che riguarda gli svantaggi, tra i principali, vi è il problema della minore concorrenzialità da un punto di vista economico rispetto alle materie prime fossili, per via dei processi di trasformazione richiesti e al fatto che molti di questi non sono ancora ottimizzati; questo quindi fa crescere il prezzo del prodotto finale proveniente

da un processo derivante dall'utilizzo della biomassa, rispetto a quelli ottenuti da fonte fossile.

Difatti il concetto di bioraffineria, seppure sia da molto tempo una idea discussa, presenta delle problematiche sia a livello tecnologico che a livello di competitività industriale ed economica rispetto a processi classici già conosciuti e collaudati [3], anche se durante gli anni si sono venute a creare realtà di impianti che rientrano nel concetto di bioraffineria.

Tra le varie tipologie di biomasse, quelle di origine vegetali o da scarti di quest'ultime sono tra le maggiormente considerate, essendo la tipologia indubbiamente più presente sul nostro pianeta.

La genesi della forma vegetale si deve al ciclo di fotosintesi, il quale prevede l'utilizzo della radiazione solare e dell'anidride carbonica al fine di produrre sostanza organica, che poi andrà ad essere utilizzata per l'azione metabolica o strutturale della pianta, secondo la reazione 1.1:



Da questa reazione si formano sostanze quali zuccheri, cellulosa ed oli.

Il fatto più interessante inoltre è che l'utilizzo industriale della biomassa non produce grandi emissioni di CO₂, in quanto quella emessa durante la combustione è in realtà la quantità che è stata utilizzata per la loro formazione. Di conseguenza si può considerare come un ciclo chiuso e rinnovabile, poiché il ciclo di vita delle piante non prevede tempistiche troppo lunghe per la loro rigenerazione (cosa invece vera per i combustibili fossili) [3].

1.2 La biomassa lignocellulosica

I materiali lignocellulosici possiedono una struttura complessa (figura 1.1), essi sono costituiti da tre componenti principali:

- Cellulosa (35%-40%), rappresenta lo scheletro dell'intera struttura;
- Emicellulosa (25%-40%) presente come matrice che circonda lo scheletro di cellulosa;
- Lignina (10%-20%) funge da protezione [4]

La depolimerizzazione dei materiali lignocellulosici porta alla formazione di vari tipi di molecole, principalmente monosaccaridi (da parte di cellulosa ed emicellulosa) e aromatici (da parte della lignina), che possono essere utilizzati o trasformati in molecole piattaforma [5].

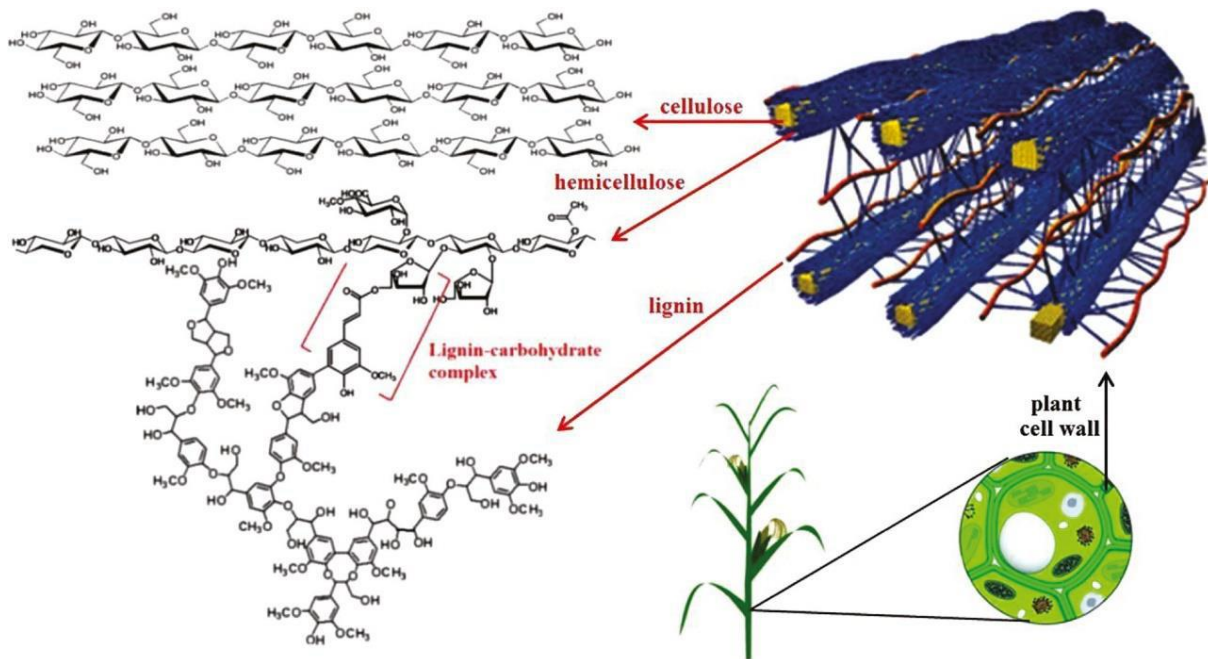


Figura 1.1 Struttura della biomassa lignocellulosica [5].

La Cellulosa:

La cellulosa è un materiale polimerico naturale, formato da catene di D-glucopiranosio legate attraverso legami β -1,4 (Figura 1.2).

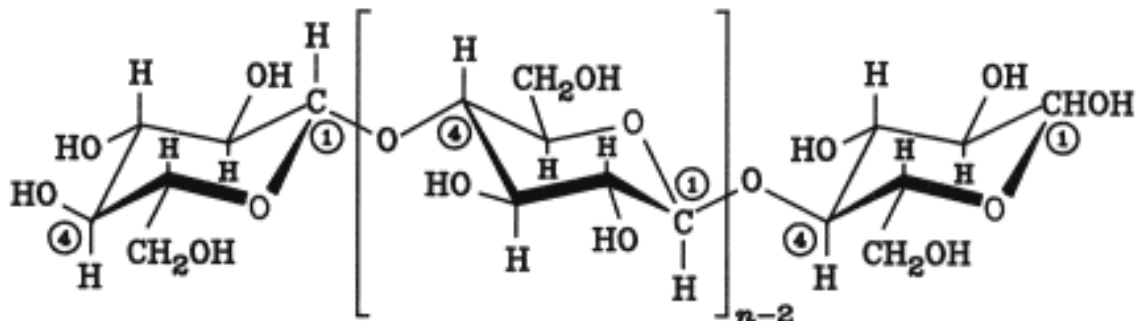


Figura 1.2 Struttura della cellulosa con unità ripetente [6].

Questo tipo di legame rende le catene della cellulosa lineari, lasciando dei gruppi ossidrilici esterni alle catene. La formazione di legami idrogeno tra le catene porta a una riorganizzazione delle stesse in sistemi tipo microfibre, per poi portare alla formazione di strutture macro, a dare un materiale nel suo complesso rigido e fibroso [5]. Si può trovare sia in una forma cristallina che non, anche se per via della sua natura (organizzazione in lunghe catene lineari, possibilità di formazione di ponti a idrogeno) spesso può organizzarsi in microfibrille, a loro volta strutturate in fibre ad alto contenuto cristallino [6].

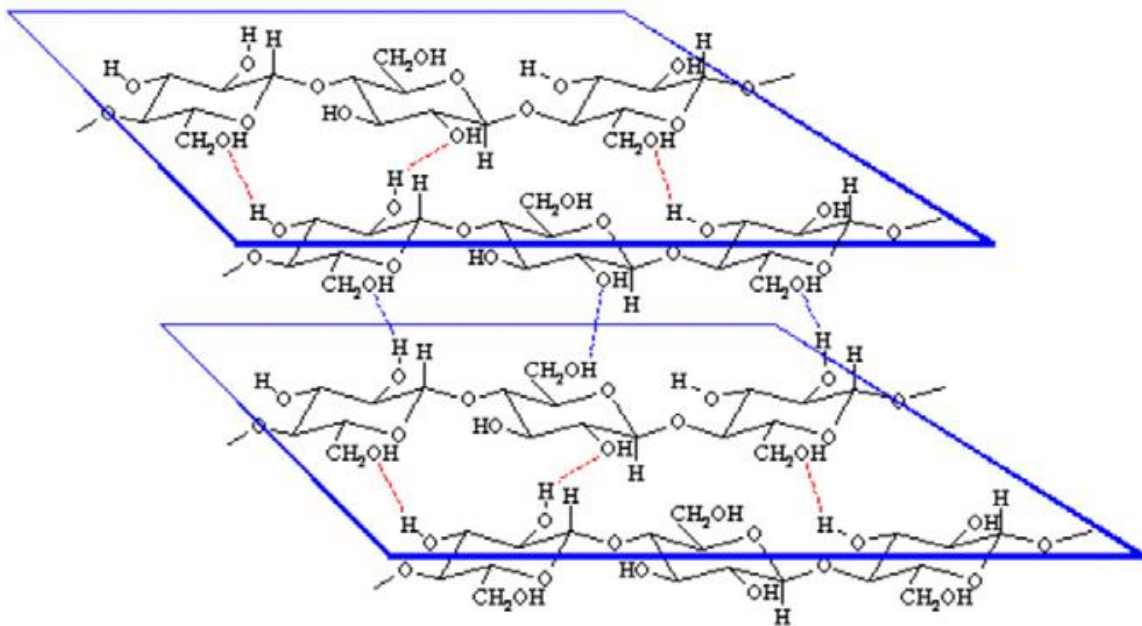


Figura 1.3 Struttura della cellulosa e rappresentazione dei ponti idrogeno (linee rosse e blu tratteggiate) che permettono l'allineamento parallelo delle catene polimeriche [6].

L'emicellulosa:

Il termine emicellulosa (Figura 1.4) viene usato per identificare nel complesso una famiglia di polisaccaridi come arabino-xilani, gluco-mannani, galattani e altri composti, che si trovano nella parete cellulare delle piante; hanno diversa composizione e struttura a seconda della loro fonte.

Il tipo più comune di polisaccaride presente è lo xilano; esso prevede da 1 a 4 legami di unità xilopiranosiliche con unità α -(4-O)-metil-D-glucuronopiranosiliche, legate a loro volta ad una unità di anidrossilosio. Il risultato è una catena polimerica ramificata

composta principalmente da monomeri di zuccheri a cinque atomi di carbonio, xilosio e, in misura minore, monomeri di zuccheri a sei atomi carbonio come il glucosio. Essendo quindi un polimero ramificato e con composizione variabile, l'emicellulosa è un polimero poco cristallino; il cui grado di polimerizzazione non supera le 200 unità, mentre il limite minimo può essere di circa 150 monomeri [6].

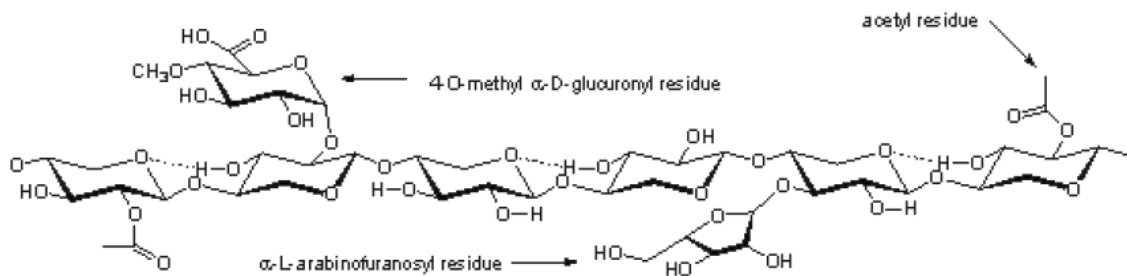


Figura 1.4 Rappresentazione schematica dello scheletro dell'emicellulosa di piante arboree [6].

La lignina:

La lignina è un biopolimero composto da tre precursori di alcool cumarilico, alcool conifilico e alcol sinapilico (Figura 1.5).

È un polimero altamente ramificato e irregolare ed ha una funzione di supporto nella struttura per le piante. È uno dei pochi biopolimeri naturali ad avere un alto contenuto di aromatici, per questo potrebbe essere una interessante base di partenza per la loro estrazione [7] [8].

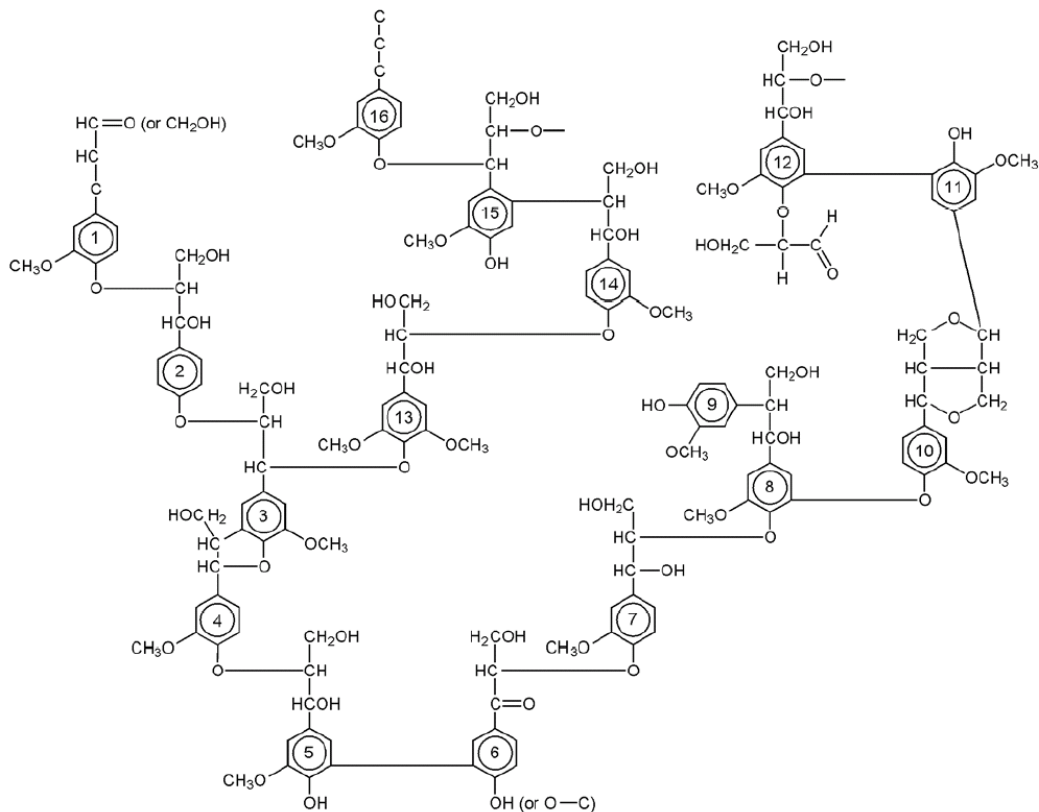


Figura 1.5 Struttura modello della lignina d'abete [6].

1.3 Pretrattamenti

Essendo le biomasse lignocellulosiche degli aggregati polimerici complessi, si vede spesso necessario l'utilizzo di pretrattamenti al fine di separare le varie parti e poter ottenere quindi i composti chimici di interesse. Spesso sono altamente costosi dal punto di vista energetico e se si riuscisse ad aumentarne l'efficienza questo andrebbe a incidere in maniera significativa sull'output finale.

Attualmente si conoscono vari tipi di trattamenti, che possono essere classificati per tipologia come:

- Fisici;
- Chimico-fisici;
- Chimici;
- Biologici.

C'è da aggiungere che essendo la biomassa cellulosa differente in tipologia e composizione, non è possibile spesso utilizzare lo stesso tipo di pretrattamento per

diverse classi di biomassa. Si stanno portando avanti comunque studi al fine di rendere i pretrattamenti sempre più efficienti, economici e a basso impatto ambientale [9].

1.3.1 Trattamenti fisici

Tra i trattamenti fisici troviamo il trattamento meccanico, il quale prevede la macinazione della biomassa allo scopo di ridurre la dimensione delle particelle, aumentarne la superficie specifica e ridurre la cristallinità della cellulosa, migliorando l'accessibilità per l'uso di catalizzatori chimici e biologici.

Il pretrattamento meccanico da solo non è un'opzione efficace per la lavorazione della biomassa, a causa dell'alto consumo energetico specifico. È piuttosto usato come trattamento preliminare prima dei pretrattamenti chimico-fisici.

Per la corretta ottimizzazione e progettazione di attrezzature per la macinazione della biomassa, le proprietà meccaniche dovrebbero essere ben note. La velocità di avanzamento del materiale, la dimensione iniziale delle particelle, le variabili della macchina e il contenuto di umidità influenzano notevolmente il fabbisogno energetico di questo processo [4].

1.3.2 Trattamenti chimico-fisici

Ci sono varie tipologie di trattamenti che ricadono in questa sezione. Una delle prime a cui si può far riferimento è lo “steam explosion” (SE), uno dei più comuni pretrattamenti chimico-fisici utilizzati per la biomassa lignocellulosica.

Con questo metodo, il vapore saturo ad alta pressione viene iniettato in un reattore batch o continuo riempito con biomassa, portando la temperatura a 160-260°C. Successivamente, l'improvvisa riduzione della pressione provoca una decompressione esplosiva della biomassa, con degradazione dell'emicellulosa e interruzione della matrice della lignina come risultato. Questo può essere un processo catalizzato o meno dalla presenza di acidi [6].

Lo SE rompe i componenti strutturali della biomassa attraverso il riscaldamento tramite vapore, la rottura e auto-idrolisi dei legami glicosidici dell'emicellulosa. I

principali vantaggi di questo metodo includono il basso impatto ambientale e bassi costi, alti rendimenti in zuccheri e aggiunta non necessaria di sostanze chimiche [9].

Vi è poi il metodo chiamato “acqua calda liquida” (LHW), altro pretrattamento chimico-fisico che impiega acqua a temperatura elevata e ad alta pressione, in modo che l'acqua mantenga la sua forma liquida. La temperatura può variare da 150 a 240 °C, con tempi che vanno da diversi minuti fino a poche ore. È la temperatura che decide il tipo di zucchero estratto (pentoso ed esoso), mentre il tempo influenza i rendimenti zuccherini. Tra gli svantaggi vi è la grande domanda energetica del processo (se comparato ad esempio con un SE), considerando l'alta pressione e la grande portata di acqua richiesta; ha comunque molti vantaggi, come il fatto che non necessita di composti chimici aggiuntivi per la degradazione della biomassa o di catalizzatori [9].

Un altro trattamento possibile è l'ammonia fiber explosion (AFEX). Questo tipo di trattamento prevede l'utilizzo di ammoniaca liquida ad alta temperatura e pressione al posto del vapore. Al rilascio della pressione, la rapida espansione dell'ammoniaca causa la rottura dei collegamenti lignina-polisaccaride, l'emicellulosa viene degradata a zuccheri oligomerici, successivamente deacetilati; infine si ha una parziale decristallizzazione della cellulosa, mentre la lignina rimane inalterata. Tuttavia, l'emicellulosa non viene significativamente solubilizzata con questo pretrattamento rispetto ad altri metodi, come lo Steam Explosion catalizzato.

Parametri come la temperatura, il contenuto di umidità, il carico di ammoniaca e il tempo di permanenza possono essere utilizzati al fine di modificare la resa in zucchero monomero [9].

Il costo dell'ammoniaca e in particolare del suo recupero rende il costo del pretrattamento abbastanza elevato, sebbene l'ammoniaca possa essere facilmente recuperata grazie alla sua volatilità [6].

1.3.3 Trattamenti chimici

Tra i trattamenti chimici più usati troviamo l'idrolisi, una reazione chimica in cui si ha la scissione di legami dovuta all'aggiunta di acqua. Essa può essere catalizzata sia da

acidi (idrolisi acida) che da basi (idrolisi basica). L'idrolisi acida può essere effettuata con soluzioni diluite e concentrate.

Nel primo caso si utilizza una soluzione diluita di acido (H_2SO_4 o HCl) e temperature superiori o inferiori a $160\text{ }^\circ C$ a seconda del contenuto di solidi da trattare. A seguito di questo trattamento l'emicellulosa rilascia zuccheri monomerici e oligomeri solubili.

Il trattamento offre buone prestazioni in termini di recupero degli zuccheri emicellulosici; tuttavia, gli zuccheri di emicellulosa potrebbero essere ulteriormente degradati a furfurolo e idrossimetilfurfurale, forti inibitori della fermentazione microbica, che potrebbe essere successiva a questo tipo di trattamento.

Nel secondo caso si utilizzano soluzioni concentrate di acidi forti come H_2SO_4 per effettuare l'idrolisi.

I vantaggi dell'idrolisi acida concentrata sono la flessibilità in termini di scelta della materia prima, elevata resa in zucchero monomerico, così come le moderate condizioni di temperatura utilizzate, inoltre non è indispensabile l'utilizzo di trattamenti enzimatici successivi. Gli inconvenienti legati all'utilizzo di acidi concentrati sono invece la natura corrosiva della reazione e la necessità di riciclare gli acidi per ridurre i costi [10].

L'uso di basi invece favorisce la rimozione della lignina dalla biomassa, migliorando così la reattività dei restanti polisaccaridi. Con questo metodo la biomassa viene immersa in soluzioni alcaline, come idrossido di calcio, potassio, sodio o ammoniaca e quindi miscelata ad una determinata temperatura per un certo periodo di tempo. Oltre all'alterazione della struttura della lignina, si ottiene anche una parziale decristallizzazione della cellulosa e una parziale solvatazione dell'emicellulosa [10] [11].

Vi è inoltre la possibilità di utilizzare un trattamento con liquidi ionici, i quali permettono di sciogliere la biomassa cellulosica.

I liquidi ionici (IL) sono definiti "solventi verdi" poiché si formano da sostanze chimiche non tossiche e dal momento che sono recuperabili quasi al 100%. I liquidi ionici sono sali particolari che possono trovarsi in forma liquida a temperature inferiori a $100^\circ C$ e anche a temperatura ambiente, sono composti da cationi organici grandi e da anioni inorganici più piccoli. La dissoluzione della biomassa si verifica a pressioni

ambientali e temperature da 90 °C a 130 °C, con tempistiche che vanno da 1 ora a 24 ore [9].

1.3.4 Trattamenti biologici

Questi tipi di trattamento prevedono l'utilizzo di agenti biologici al fine di decomporre la biomassa nelle sue parti costituenti.

Ad esempio, vi sono alcuni enzimi in grado di degradare la lignina come la manganese perossidasi e la lignina perossidasi [12]; anche i funghi hanno guadagnato popolarità come fonti di enzimi commerciali per la degradazione delle pareti cellulari delle piante (i cosiddetti white-rot), generando molti enzimi idrolizzanti della cellulosa, emicellulosa e lignina. I white-rot hanno la capacità di metabolizzare selettivamente lignina a basso peso molecolare ed emicellulosa, lasciando la cellulosa relativamente inalterata. Il *phanerochaete chrysosporium* è il fungo più studiato per la produzione di enzimi degradanti la lignina.

Questi batteri aerobici sono coltivati con biomassa, utilizzando tecnologie di fermentazione allo stato solido simili a semplici sistemi su scala di laboratorio. Alcuni degli svantaggi del pretrattamento biologico, che lo rendono meno adatto all'industria, includono i lunghi tempi di permanenza (10-14 giorni), le condizioni di crescita estremamente precise e la necessità di un ampio spazio per eseguire il pretrattamento. Inoltre, una parte dei carboidrati trattati viene consumata dai microrganismi.

Il pretrattamento biologico può essere sfruttato come trattamento preliminare in combinazione con un altro metodo di pretrattamento o da solo, se la biomassa ha un basso contenuto di lignina [4].

1.4 La bioraffineria

Il termine bioraffineria è stato coniato negli anni '90 [13], e può essere definita come un processo o un insieme di processi in grado di convertire la biomassa in un grande spettro di prodotti come sostanze chimiche, biocombustibili e biomateriali [14].

I progetti di bioraffineria si concentrano sulla fabbricazione di combustibili, solventi, prodotti chimici, materie plastiche e alimenti per uso umano; in alcuni paesi questi prodotti sono fatti da biomassa di scarto. Negli anni sono state sviluppate molte tecnologie ibride in diversi campi, ad esempio bioingegneria, chimica dei polimeri, scienze alimentari e agricoltura [13].

La bioraffineria è stata pensata come filiera sostitutiva della raffineria; come si può osservare dalla figura 1.6, dove sono comparate le due tecnologie, si vede come nella raffineria si è interessati a trasformare petrolio in prodotti per la chimica, carburanti ed energia; mentre con la bioraffineria è possibile ottenere dalle biomasse gli stessi prodotti, ma anche prodotti differenti come biodiesel, biopolimeri e biogas.

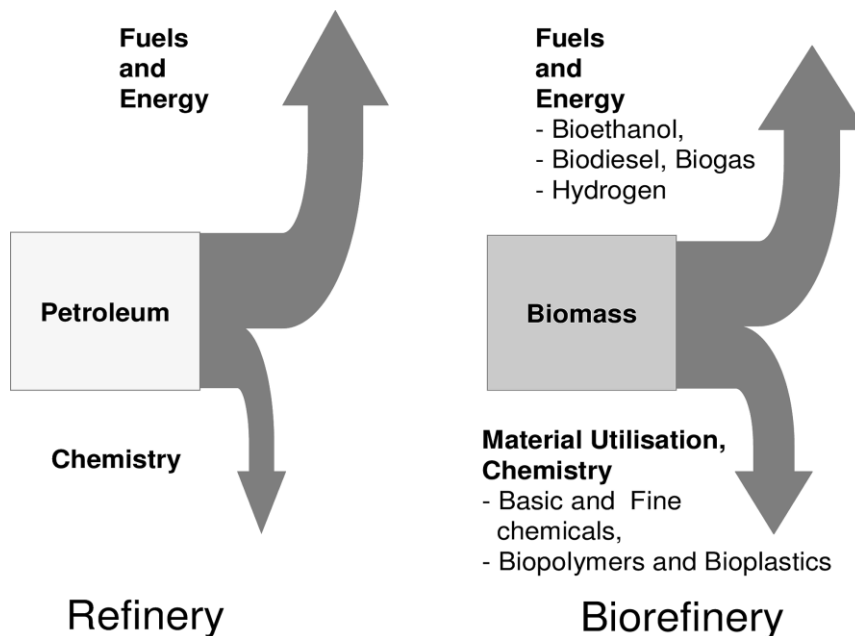


Figura 1.6 comparazione tra raffineria e bioraffineria [13].

Lo sviluppo della bioraffineria presenta numerose sfide, come ad esempio l'utilizzo di una materia prima territorialmente sparsa (e non localizzata come può essere il petrolio) e non durevole nel tempo, senza considerare la differenza in composizione che la biomassa si trova ad avere a seconda della provenienza.

Quindi il concetto innovativo è il dover disegnare tecnologie e processi in base al tipo di materia prima disponibile, rendendo il tutto il più efficiente possibile. Serve quindi una ricerca per lo sviluppo delle nuove tecnologie e tipologie di processi [13] [15]. Allo stato attuale una delle prospettive più interessanti risulta essere una bioraffineria a

base di biomassa lignocellulosica, per via della sua reperibilità, della sua sostenibilità e per i possibili prodotti che può offrire la sua lavorazione, che come si può vedere dalla figura 1.7, sono i prodotti che sono già comunemente ottenuti attraverso alcuni delle tecnologie classiche.

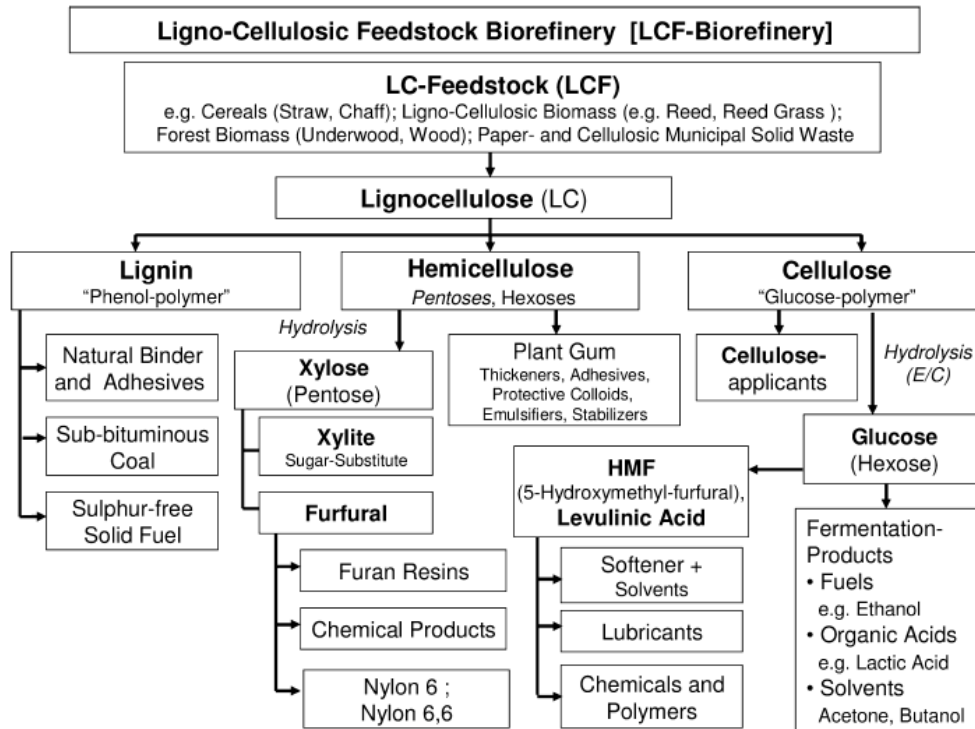


Figura 1.7 prodotti di una possibile bioraffineria con feedstock biomassa lignocellulosica. [13]

Tra tutti i prodotti ottenibili, i furani rappresentano un'importante categoria di composti, interessanti da un punto di vista industriale e ottenibili dalle biomasse, in quanto possono essere utilizzati come materiali di partenza per la sintesi di prodotti alternativi a quelli derivati dal petrolio [16].

1.5 I furani

Questa famiglia di composti comprende molte molecole, una delle più importanti dal punto di vista industriale è il 5-idrossimetilfurfurale (abbreviato in HMF), la cui sintesi segue la stessa procedura con la quale viene sintetizzato il furfurale, ma utilizzando come materiale di partenza zuccheri esosi (figura 1.8), come ad esempio il fruttosio e il glucosio [17]. L'HMF è una molecola estremamente versatile, poiché prevede nella

sua struttura la presenza di un gruppo aldeidico, un gruppo alcolico, ha aromaticità ed è un sistema furanico. [18]

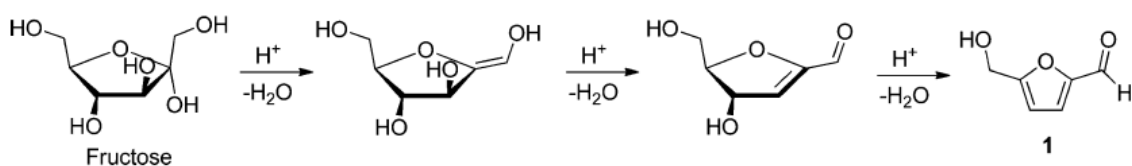


Figura 1.8 schema di sintesi dell'HMF a partire da fruttosio [19].

1.5.1 Sintesi dell'HMF

Ci sono molte strade per la sintesi dell'HMF, di seguito verranno riportate le principali:

Una delle vie più conosciute e studiate prevede la disidratazione di unità monomeriche di carboidrati C6, tramite la perdita di 3 molecole di acqua. Sono stati proposti principalmente due meccanismi, uno che prevede la formazione di intermedi ciclici e uno che prevede intermedi aciclici (figura 1.9); tuttavia, non è ancora chiaro quale dei due sia effettivamente il meccanismo reale della reazione [19].

Le vie acicliche prevedono la formazione di un 1,2-enediolo lineare, stadio cineticamente lento della reazione, a cui seguono due successive β -eliminazioni consecutive e chiusura dell'anello con eliminazione finale di acqua, ottenendo in questa maniera HMF [20].

I meccanismi ciclici invece fanno partire tutto dal chetofuranosio; il primo step sembra essere una deidratazione dell'emiacetale al C2, con la formazione di un carbocatione terziario. Seguono successivamente due β -deidratazioni consecutive sull'anello a formare HMF [19] [20].

La conoscenza attuale non ci permette di decidere in maniera definitiva che tipo di meccanismo sia quello migliore. Sono stati riportati infatti numerosi studi e indagini con diverse tecnologie, come per esempio studi NMR sulla disidratazione del fruttosio in DMSO, che hanno dimostrato la presenza degli intermedi ciclici [21].

È stato comunque notato che il fruttosio viene molto più facilmente convertito in HMF rispetto al glucosio. Questa informazione quindi dimostra come un possibile

meccanismo ciclico di disidratazione da fruttosio sia molto più probabile di un meccanismo aciclico tramite un intermedio enediolico; fatto non trascurabile poiché, essendo questo un intermedio comune nei passaggi aciclici di glucosio e fruttosio, non da una spiegazione sulle grandi differenze in reattività e selettività tra fruttosio e glucosio. [19]

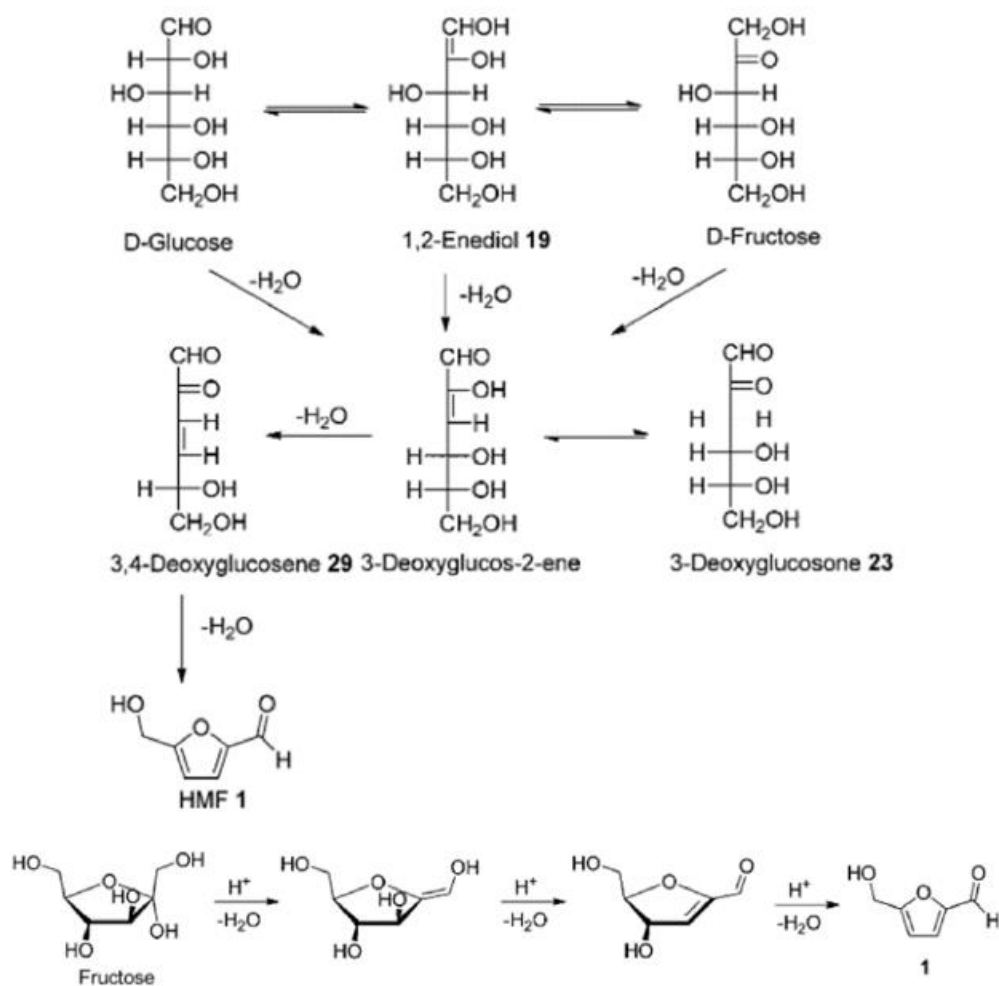


Figura 1.9 Meccanismi aciclico (in alto) e ciclico (in basso) proposti nella disidratazione di esosi a HMF [19].

La sintesi di HMF viene generalmente eseguita in sistemi acquosi, utilizzando acidi minerali come catalizzatori (soprattutto acido solforico e acido cloridrico). Sono comunque stati studiati differenti tipi di catalizzatori, solubili in soluzioni acquose, con fase attiva a base di cromo [22] (comunque sconsigliata per via del grosso impatto ambientale), titanio, zirconio [23] e anche lantanidi [24]. Questi catalizzatori sono stati disegnati in modo da poter ottenere elevate conversioni e selettività anche cambiando il substrato di partenza (glucosio o fruttosio) [24].

L'acqua è una scelta ovvia come solvente perché dissolve la maggior parte degli zuccheri in alte concentrazioni, a differenza della maggior parte dei solventi organici; tuttavia, a causa delle rese relativamente basse di HMF nei sistemi acquosi, l'uso di solventi organici è cresciuto dagli anni '80. Solventi come DMSO, DMF, DMA, acetone, acido acetico e metanolo sono stati quelli maggiormente utilizzati e studiati. La reazione può essere eseguita in sistemi monofasici o multifasici (principalmente bifasici tra fase acquosa e organica). Oltre ad ottenere alte rese e selettività, questo tipo di sistemi permette l'estrazione dell'HMF tramite una fase organica opportunamente studiata, separandolo dalla fase acquosa nella quale risiede il catalizzatore (solitamente solubile in acqua, come quelli visti in precedenza) [19].

Vi è inoltre un grande interesse per quel che è lo studio della sintesi in sistemi con liquidi ionici come solventi, supportati da ottime conversioni e rese in HMF a partire sia da glucosio che da fruttosio [24].

Una seconda via di sintesi di HMF è tramite la reazione di Maillard, la quale può avvenire anche naturalmente nei sistemi biologici.

Il primo step della reazione è la reazione tra uno zucchero riducente e un aminoacido, con la formazione del cosiddetto composto di Amadori (Fig. 1.10). La velocità della reazione di Maillard e i prodotti che ne derivano dipendono fondamentalmente dalle condizioni di reazione. I parametri più importanti sono il tempo, la temperatura e il pH, quantomeno nei sistemi biologici. Altri parametri, anche se meno importanti, sono l'intorno chimico, la presenza di metalli e l'attività dell'acqua [19].

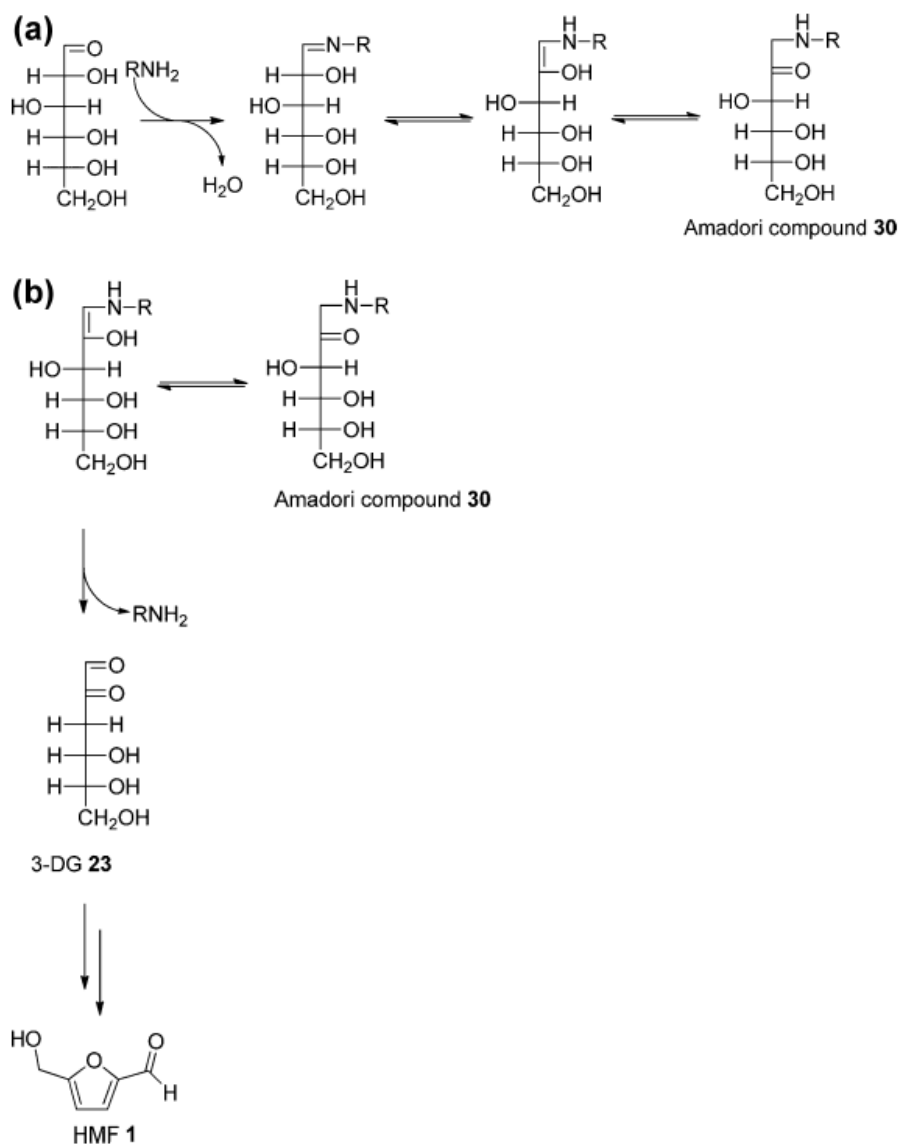


Figura 1.10 Possibile meccanismo della reazione di Maillard, con formazione del composto Amadori. [19]

Una ulteriore via di sintesi riportata in letteratura sfrutta una retroaldolica tra zuccheri C3 quali gliceraldeide e piruvaleide (attraverso una β -deidratazione, vedi figura 1.11) [19] [25].

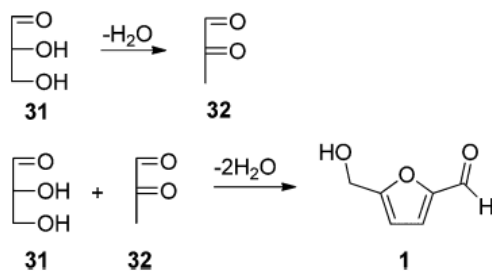


Figura 1.11 Formazione di HMF tramite processo aldolico inverso [19].

È da sottolineare che la via di sintesi per disidratazione degli zuccheri porta alla formazione di numerosi sottoprodotti. Si può infatti avere la formazione di acidi organici, furani, aromatici, prodotti di retroaldolica, oligomeri, ecc; in particolare tra gli acidi organici si vede la presenza di acido levulinico e formico, anche se si pensa che derivino da una reidratazione dell'HMF e non come disidratazione successiva. La formazione dei sottoprodotti è dipendente in parte dai reagenti utilizzati per la sintesi e sembra che la selettività in HMF tenda a diminuire con l'aumentare del tempo di reazione [19].

1.5.2 HMF come molecola piattaforma

L'HMF è una molecola molto interessante dal punto di vista sintetico e industriale, come si vede dalla figura 1.12 infatti si possono ottenere molteplici prodotti, che possono essere utilizzati per la produzione di plastiche e biocarburanti [26] [27].

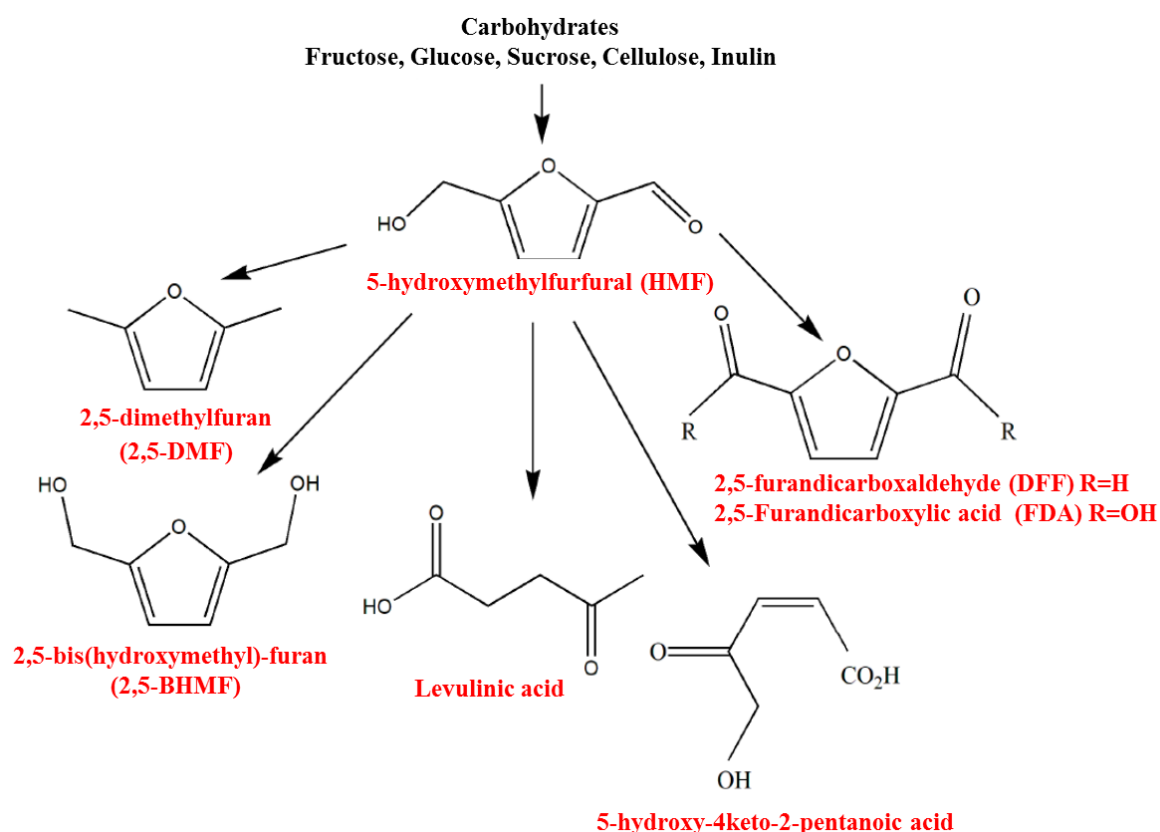


Figura 1.12 Possibili prodotti derivanti dall'HMF [26].

La molecola si presta sia a processi di riduzione che di ossidazione, sia totale che parziale. Alcuni processi si concentrano sulla trasformazione della funzionalità alcolica, alcuni sulla funzionalità aldeidica, altri invece prevedono un intervento su entrambe le funzionalità e anche sulla parte furanica della molecola.

Attraverso una riduzione selettiva del gruppo formile si può arrivare alla produzione del 2,5-bis(idrossimetil)-furan (BHMF), prodotto utilizzabile come unità monomerica per lo sviluppo di nuovi polimeri [26] [28], in particolare poliesteri e policarbammati [29]; mentre con l'idrogenazione completa dell'anello furanico portando alla formazione del 2,5-bisidrossimetiltetraidrofuran (BHMTF), anch'esso intermedio per la chimica fine e di processo.

Riducendo invece tutti e due i gruppi esterni si arriva alla formazione del 2,5-dimetilfuran (DMF), che grazie alla sua bassa volatilità e alta densità energetica è considerato un ottimo biocarburante [30]. Questi tre prodotti sono illustrati in figura 1.13.

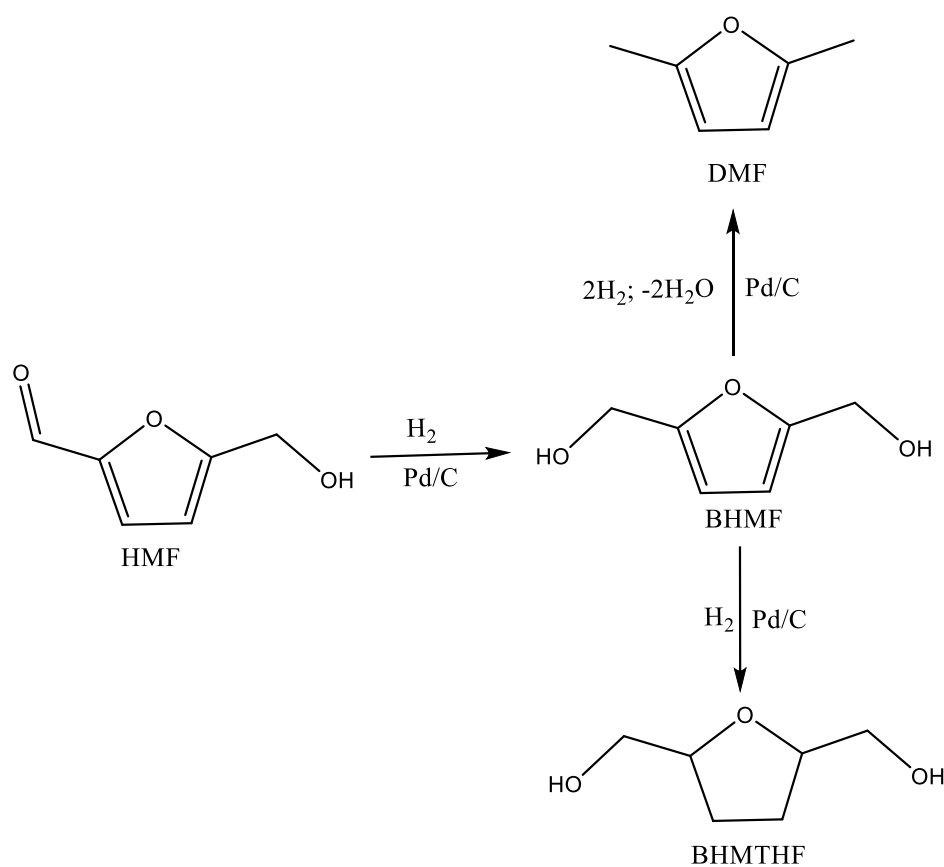


Figura 1.13 Principali prodotti di riduzione dell'HMF [31].

Tra i principali prodotti di ossidazione (Fig. 1.14) si può citare l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) ottenuto per ossidazione sia della funzionalità alcolica che della funzionalità aldeidica, anche questa studiata per la produzione di biopolimeri, in particolar modo poliesteri [29]. Si può poi anche operare una ossidazione della funzionalità alcolica selettiva fino alla formazione di una aldeide, ottenendo in questa maniera il 2,5-diformilfurano (DFF). Infine, si può ossidare selettivamente l'aldeide a acido carbossilico, ottenendo in questa maniera l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCa) [29].

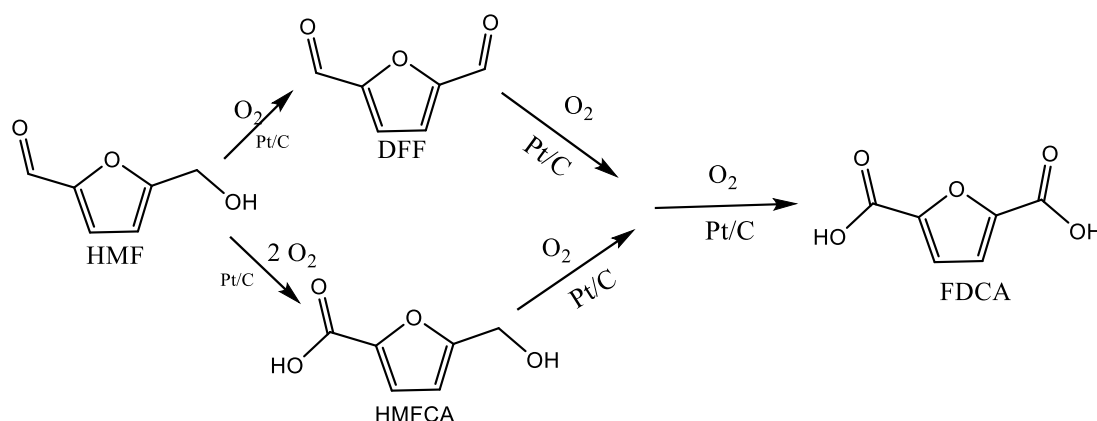


Figura 1.14 Principali prodotti dell'ossidazione dell'HMF [32].

1.5.3 Sintesi del 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF)

Il BHMF è il prodotto della riduzione del gruppo aldeidico dell'HMF; la reazione è stata largamente studiata, spesso tramite l'ausilio di catalizzatori eterogenei, ma anche tramite l'utilizzo di catalizzatori omogenei [33].

Sono stati spesso provati dei catalizzatori a base di metalli nobili supportati, come ad esempio Au/Al_2O_3 progettato per lavorare in ambiente acquoso. Con tale catalizzatore lavorando a $120^\circ C$ per due ore con una pressione iniziale di H_2 di 65 bar, si è ottenuta a una resa in BHMF del 96% [33] [34]. Sono anche stati utilizzati dei catalizzatori a base di Pt, che hanno dimostrato di avere una migliore attività per questo tipo di riduzione selettiva in condizioni blande ($35^\circ C$, 2h, 8 bar H_2) [35].

Per quel che riguarda i catalizzatori omogenei, sono stati portati avanti studi tramite il catalizzatore di Shvo basato sul Ru; lavorando a $90^\circ C$ per 1 ora, con una pressione iniziale di H_2 pari a 10 bar e utilizzando toluene come solvente, si è ottenuta una resa

in BHMF pari al 99%. Essendo comunque, il catalizzatore di Shvo, un catalizzatore abbastanza costoso e non facilmente riciclabile, è difficile che questa strada venga presa in considerazione per un possibile processo industriale, mentre è più facile che si consideri l'utilizzo di un catalizzatore eterogeneo grazie alla sua capacità di essere separato e riciclato [36].

Sono stati anche studiati sistemi catalitici a base di metalli non nobili o comunque più economici, anche se potrebbero avere bisogno di condizioni più drastiche rispetto a quelle viste precedentemente [33].

In letteratura si riportano ad esempio i casi di catalizzatori a base di Cu-ZnO, che ha una attività rispetto alla idrogenazione selettiva dell'HMF a BHMF o DMF, con risultati in resa del 99,1% e 91,8% rispettivamente a 100 e 220°C e 1,5 MPa di pressione [37].

Si possono inoltre trovare lavori su catalizzatori bimetallici, i quali hanno dato eccellenti risultati nell'ottenimento del BHMF. Vi è l'esempio del catalizzatore Ni-Fe/CNT, il quale ha fornito una resa in BHMF fino al 96,1% a 110°C in 18 ore, $P(H_2)=3,0$ MPa, mentre nelle stesse condizioni utilizzando i singoli metalli supportati, si erano ottenute per le stesse conversioni delle rese minori o nessuna conversione in HMF [38].

Da riportare studi recenti di sistemi elettrocatalitici, che prevedono l'utilizzo di un elettrocatalizzatore in grado di attivare l'HMF e ridurlo selettivamente a BHMF, utilizzando l'acqua come fonte di idrogeno. Questi processi avvengono sia in ambiente sia acido che basico, con maggiore selettività per il BHMF nel caso di ambiente alcalino, utilizzando condizioni di reazione blande (T e P ambiente). In ambiente acido il BHMF tende ad essere ulteriormente ridotto a formare DMF.

Il catalizzatore è a base di Ag, tuttavia si è notata anche una certa attività da parte del Pb.

Sono ancora tanti gli interrogativi riguardo a questo metodo, in particolare riguardo il meccanismo catalitico; inoltre si stanno studiando ancora le condizioni e i parametri operativi al fine di migliorare il processo e ottenere una alta resa e selettività per il BHMF [33].

1.6 Elettrocatalisi

L'elettrocatalisi si occupa di studiare come modificare la velocità di una reazione elettrochimica, che avviene sulla superficie di un elettrodo (ovvero l'elettrocatalizzatore).

Le fasi che caratterizzano un ciclo elettrocatalitico sono circa le medesime di quelle di un ciclo termo-catalitico classico, ovvero: trasporto del reagente dalla soluzione elettrolitica ai siti attivi del catalizzatore, reazione elettrocatalitica (compreso adsorbimento, trasferimento elettronico, e desorbimento) e trasporto dei prodotti fuori dalla superficie catalitica. Può accadere comunque che lo step di adsorbimento avvenga assieme allo step di trasferimento di elettroni, di conseguenza gli intermedi così formati possono in realtà passare tramite complessi meccanismi chimici ed elettrochimici per arrivare alla formazione del prodotto finale.

Durante una reazione elettrochimica, il trasferimento interfacciale di carica tra l'elettrodo e la/le specie reagente/i può avvenire principalmente tramite due meccanismi:

- Meccanismo della sfera esterna, che prevede lo scambio di elettroni tra l'elettrodo e le specie reagenti attraverso una debolissima o non presente interazione tra i suddetti.
- Meccanismo della sfera interna, dove invece si ha una forte interazione tra l'elettrodo e le specie reagenti, che può portare anche alla rottura e formazione di legami.

È da sottolineare come nella pratica solamente i processi con meccanismo della sfera interna sono rilevanti dal punto di vista elettrocatalitico.

Bisogna considerare che ad esclusione dei catalizzatori bulk, la cui superficie è direttamente correlata alla loro attività catalitica, si possono individuare due differenti interfacce per gli elettrocatalizzatori formati da un supporto con una superficie modificata con dei layers catalitici: l'interfaccia supporto-fase attiva e l'interfaccia fase attiva-elettrolita.

Questo porta l'attenzione sul fatto che i catalizzatori debbano essere non solo attivi verso la reazione di interesse, ma anche che riescano efficacemente a trasportare la carica applicata (che non vi siano quindi impedimenti nella conduttività dei materiali).

Questo è ad esempio vero per elettrocatalizzatori che prevedono l'utilizzo di strati catalitici metallici, che intrinsecamente sono conduttivi, mentre fasi attive non metalliche o ossidi metallici offrono resistenza al trasporto di elettroni.

Fare elettrochimica comprende la capacità di modulare le proprietà di un'interfaccia elettrochimica, in particolare per quel che riguarda la geometria e le proprietà elettroniche superficiali dell'elettrodo, e di modellare la struttura del doppio strato elettrico al fine di massimizzare la velocità della reazione elettrocatalitica di interesse e di minimizzare il sovrapotenziale (η), ossia il potenziale da applicare per superare la barriera energetica della reazione.

La costante cinetica (k) per una reazione chimica può essere scritta come segue (eq. 1.2):

$$k = A_0 e^{\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)} \quad (1.2)$$

Dove A_0 è il fattore pre-esponenziale, ΔG l'energia libera della reazione, R la costante universale dei gas, e T la temperatura assoluta.

Per aumentare quindi la k , e di conseguenza la velocità della reazione, si può intervenire aumentando la temperatura alla quale viene condotta la reazione, aumentando il fattore pre-esponenziale o abbassando l'energia di Gibbs; i fattori che rientrano nella suddetta energia sono molti, si può dire che esso è legato in una qualche maniera alla barriera energetica di tutti gli step compresi nella reazione. È quindi di grande interesse modulare l'attività del catalizzatore di modo tale che vada a modificare questi step, favorendo dei percorsi con delle barriere energetiche il più basse possibili, di modo da abbassare il ΔG e aumentare la velocità di reazione [39]. Spesso viene solitamente studiata la cinetica di una reazione elettrochimica tramite l'equazione di Butler-Volmer, che prende in causa parametri sia termodinamici che elettrochimici. Nella sua forma originale, essa si presenta nella forma dell'equazione 1.3:

$$i = i_{red} - i_{ox} = nFk^0 [C_{red}^s \exp(\alpha(nF/RT)\eta) - C_{ox}^s \exp(1-\alpha)(nF/RT)\eta] \quad (1.3)$$

L'equazione mette in risalto la correlazione lineare diretta tra l'energia di attivazione e l'energia libera elettrochimica della reazione. La corrente i è la corrente totale misurata, ed è messa in correlazione alla concentrazione delle specie ossidanti e

riducenti (C_{red} e C_{ox}), al sovrapotenziale η e al coefficiente di trasferimento α , nonché alle variabili termodinamiche [40].

1.6.1 Idrogenazione elettrocatalitica

L'idrogenazione elettrocatalitica è simile ad una idrogenazione classica, la differenza fondamentale è il meccanismo; difatti questo prevede la formazione di una specie H^{ads} generata nell'ambiente di reazione, in particolar modo dalla riduzione elettrochimica dell'acqua, spesso usata come solvente. Per quel che riguarda l'idrogenazione elettrocatalitica dell'HMF, questa può essere condotta sia in condizioni neutre/alcaline (figura 1.15) che in condizioni acide [41] [42].

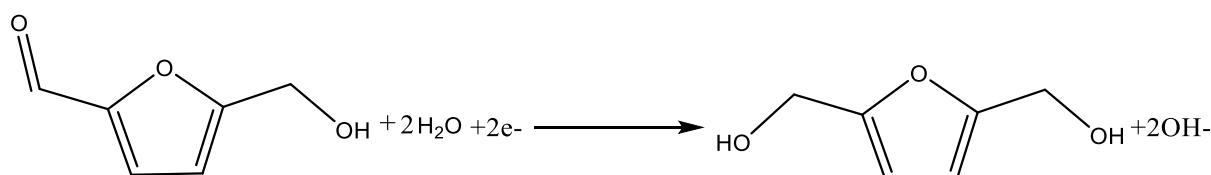
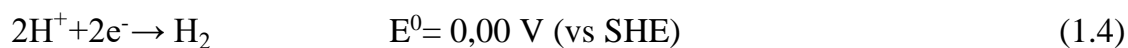


Figura 1.15 Riduzione elettrocatalitica dell'HMF a BHMF in ambiente neutro/alcalino.

Questa reazione, e in generale l'elettroreduzione in condizioni acquose, si trova spesso in competizione con la riduzione dell'acqua con formazione di idrogeno (HER; vedi reazioni 1.4 in condizioni acide e 1.5 in condizioni basiche [43]); può inoltre entrare in competizione comunque con delle reazioni consecutive oppure parallele su un altro gruppo funzionale.



È quindi importante che la carica che viene fornita al sistema venga selettivamente usata per formare il prodotto desiderato. Per quantificare la carica che viene persa in tal senso si usa un parametro chiamato efficienza faradica, che per la riduzione dell'HMF, risulta essere la frazione di carica effettivamente trasferita all'HMF per formare BHMF.

Come catalizzatori sono stati ampiamente studiati molti metalli, soprattutto di transizione, utilizzati come elettrodi; in condizioni di reazione neutre (Na_2SO_4 0,1M) e

con una concentrazione iniziale di HMF pari a 0,05M, possiamo considerare 3 gruppi di catalizzatori:

- Metalli che formano prevalentemente BHMF (Fe, Ni, Ag, Zn, Cd, In);
- Metalli che formano BHMF e vari prodotti di idrogenolisi a seconda del potenziale applicato (Pd, Al, Bi, Pb);
- Metalli che formano principalmente prodotti di idrogenolisi (Co, Au, Cu, Sn, Sb) [41].

I risultati più promettenti dal punto di vista della produzione di BHMF come prodotto principale in condizioni acide sono il ferro, il nickel e il rame, in particolar modo si possono ottenere ottimi risultati già a bassi potenziali catodici; tuttavia a potenziali maggiormente negativi perdono di selettività (iniziano a formarsi prodotti di idrogenolisi o si riducono altri gruppi funzionali dell'HMF), cosa che invece non succede se si considerano l'Ag o il Ni in soluzioni neutre [44]. Questo significa che, andando verso potenziali catodici maggiori, la HER diventa la reazione maggiormente favorita, il che quindi sfavorisce la formazione di BHMF partendo da HMF [41].

Sono stati studiati anche sistemi a pH alcalino, utilizzando degli elettrodi a base di Cu o Ag, o anche dei catalizzatori con Ag depositato su lastrine di Cu tramite l'utilizzo di varie tipologie di tecniche di deposizione, specialmente elettrochimiche. Utilizzando una soluzione tampone di borato 0,5 M (pH=9,2) con una concentrazione di 0,02 M di HMF, lavorando a un potenziale $E = -1,3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ si può arrivare a valori di selettività ed efficienza faradica prossime al 100%.

Nel caso specifico l'elettrodo utilizzato è un elettrodo di rame e argento ad alta area superficiale ottenuto per Galvanic Displacement (tecnica che verrà illustrata in una sezione successiva) di una soluzione di argento su un foglio di rame. È stata studiata anche a diversi potenziali catodici, da -1,0 V a -1,8 V (vs Ag/AgCl), in modo da poter capire meglio gli andamenti di selettività, efficienza faradica e ipotizzare un possibile meccanismo di reazione (figura 1.17).

L'evoluzione di idrogeno inizia a -1,1 V vs Ag/AgCl, ciò significa che lavorando potenziale compreso tra -1,0 V e -1,1 V la riduzione dell'HMF non dovrebbe passare per un meccanismo che prevede specie di idrogeno adsorbite (H_{ads}). Al contrario, se il potenziale E viene portato a valori di potenziali catodici maggiori di -1,1 V (vs

Ag/AgCl) allora si può osservare l'evoluzione di idrogeno, con conseguente probabile adsorbimento di idrogeno e meccanismo coerente. In definitiva, sono stati proposti due tipi di meccanismi probabili, uno a potenziali più positivi ($E > -1,1$ V – percorso blu) e uno a potenziali più negativi ($-1,1$ V $< E < -1,8$ V – percorso rosso) entrambi possibili [42].

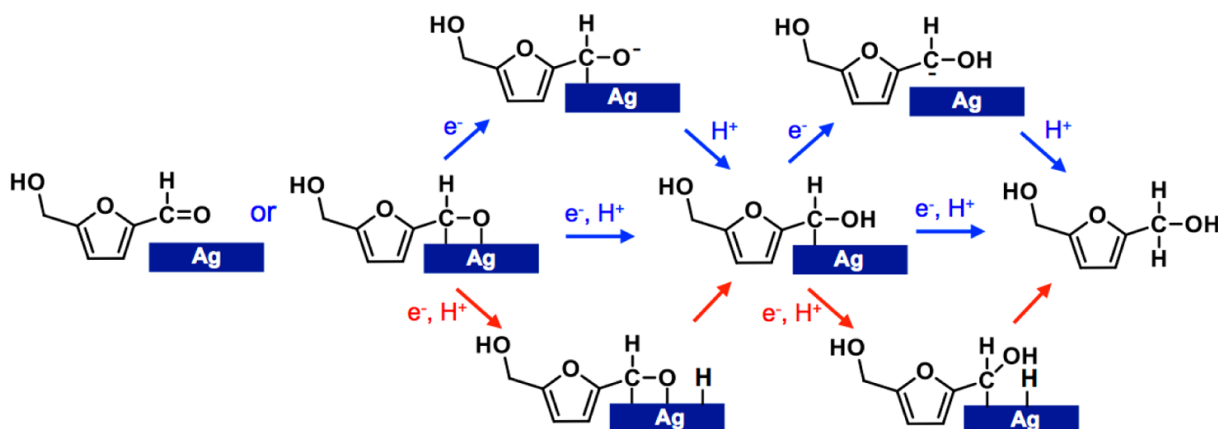


Figura 1.17 possibile meccanismo di idrogenazione dell'HMF. Le frecce blu indicano il meccanismo che non prevede la formazione di specie di idrogeno adsorbite sull'elettrodo, mentre le frecce rosse prevedono la formazione di specie di idrogeno adsorbite [42].

La via elettrochimica quindi presenta dei vantaggi rispetto alla via termo-catalitica, primo fra tutti il non utilizzo di idrogeno molecolare come fonte di idrogeno per la riduzione, che spesso è ottenuto ancora da fonti fossili. Si può sottolineare come la fonte di idrogeno nel caso specifico sia l'acqua, solvente green per eccellenza. Inoltre, le condizioni di reazione sono spesso più blande dove generalmente si lavora a temperatura e pressione ambiente, mentre con i processi di idrogenazione classica si lavora con pressioni dell'ordine delle decine o centinaia di bar e temperature spesso comprese tra i 100-150 °C [42].

È da ricordare però come in realtà il processo elettrochimico sarebbe totalmente green e sostenibile solo nel caso in cui l'elettricità che serve fornire alla reazione provenga da fonti rinnovabili e non da fonti fossili [45].

Il grosso svantaggio di questa tecnologia è invece la bassa produttività tutt'ora riscontrata, bisogna quindi cercare di ottimizzare gli elettrocatalizzatori affinché questa cresca.

1.6.2 Elettrocatalizzatori

Gli elettrocatalizzatori sono basati spesso su metalli nobili o di transizione, in grado di catalizzare una reazione elettrochimica. Solitamente, al fine di migliorare gli elettrocatalizzatori, si cerca di modularne le proprietà ed in particolare:

- Aumentare l'area superficiale;
- Aumentare il numero di siti attivi;
- Migliorare le proprietà di conducibilità;
- Modulare le proprietà elettroniche/chimiche attraverso l'incorporamento/integrazione di specie chimiche diverse.

L'obiettivo è migliorare l'accessibilità e le proprietà intrinseche dei siti attivi al fine di rendere il sistema più attivo e più selettivo in generale [46].

Durante gli anni sono stati studiati elettrodi per reazioni come la reazione di evoluzione di idrogeno (HER), la reazione di evoluzione di ossigeno (OER), nel complesso quindi lo splitting dell'acqua, la reazione di riduzione di ossigeno (ORR), la reazione di ossidazione del metanolo (MOR) e la reazione di riduzione dell'anidride carbonica [43].

Per quel che riguarda le geometrie, possono essere utilizzati come già accennato sistemi bulk, sistemi 2D e sistemi 3D. Questi ultimi si possono considerare come i sistemi migliori, poiché possiedono una maggiore area superficiale, più siti attivi disponibili, alti gradi di penetrazione di soluzioni elettrolitiche e alti coefficienti di diffusione dei gas. Inoltre, rispetto ad altri supporti 3D (come la carta carbone, le fibre di carbonio, la maglia a rete e le lamine di Ti), le schiume metalliche (ad esempio di Ni, Cu o FeNi) forniscono un migliore trasferimento di massa e di elettroni mantenendo ottime resistenze meccaniche; possono quindi essere utilizzate direttamente come catalizzatori o come supporto su cui depositare altri strati catalitici [43].

Vi è inoltre la possibilità di utilizzare delle nanoparticelle depositate su un supporto. Questo porta notevoli vantaggi quali ad esempio l'uso di pochissimo materiale, fattore importante se si lavora con materiali costosi come ad esempio metalli nobili, si arriva a una maggiore distribuzione delle particelle metalliche e si ha infine una completa

esposizione del sito attivo rispetto ad altri tipi di sistemi tipo bulk o 2D e 3D; si può quindi pensare di depositare le nanoparticelle su sistemi 3D al fine di massimizzare i vantaggi dati da queste due tecnologie [43].

Per quel che riguarda la reazione di interesse, come già detto il migliore catalizzatore è il catalizzatore a base di Ag depositato su Cu, di conseguenza nel prossimo paragrafo vengono illustrate delle possibili tecniche per la deposizione del metallo al fine di preparare l'elettrocatalizzatore.

1.6.3 Deposizione di Argento su Rame

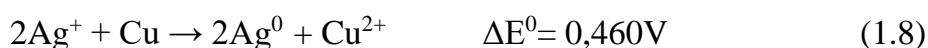
Esistono molte tecniche che permettono di depositare l'argento su dei substrati:

- Chemical Vapor Deposition (CVD): è una tecnica che prevede la formazione di film supersottili sopra la superficie di substrati di materiale, inizialmente sotto forma di precursori in fase gassosa [47]. Si possono utilizzare come precursori composti organici, inorganici e organometallici [48].
- Galvanic replacement: è una reazione elettrochimica che avviene spontaneamente, quando un metallo M in forma solida viene messo a bagno in una soluzione contenente un metallo nobile. A seguito dei differenti potenziali standard di riduzione il metallo nobile si riduce, attaccandosi sulla superficie del supporto in forma di nanostrutture, mentre la superficie del metallo viene erosa e la parte ridotta verrà portata in soluzione [49].
- Galvanic Displacement: anche chiamato spostamento galvanico, funziona come il galvanic replacement, la differenza sta nel fatto che il metallo nobile tende a depositarsi sul template del substrato metallico, senza una effettiva solubilizzazione del suddetto, ma solamente con spostamento di elettroni. Si ha la tendenza a formare film più omogenei e meglio distribuiti [50].
- Sputtering: tecnica che prevede la polverizzazione, tramite una sorgente energetica, del materiale da depositare sotto forma solida, con successiva deposizione su un'altra superficie [51]. Tramite questa tecnologia è possibile depositare l'argento sul rame [42].

- Elettrodeposizione: consiste nella deposizione di ioni metallici su di un elettrodo attraverso il passaggio di una corrente. Può essere fatta attraverso molti tipi di mezzi in soluzione, sia acquosi che non, inoltre è possibile regolare lo spessore e l'omogeneità del film ricoprente attraverso la variazione dei parametri elettrochimici [52].

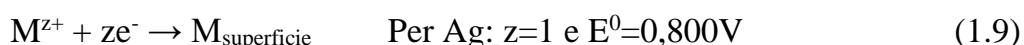
Tra le tecniche qui elencate due sono quelle più utilizzate, ovvero lo spostamento galvanico e l'elettrodeposizione, che vedremo qui di seguito un nel dettaglio.

Per lo spostamento galvanico la reazione avviene spontaneamente e la forza trainante della reazione è la differenza di potenziale standard di riduzione tra le specie coinvolte. Nel caso di Ag e Cu, le reazioni 1.6 e 1.7 descrivono le due semireazioni coinvolte, mentre la reazione globale è descritta dalla 1.8:



Il rame quindi, se immerso in una soluzione contenente Ag, passerà allo stato ossidato (reazione 1.6) mentre l'argento si ridurrà (reazione 1.7) e si depositerà sulla superficie dell'elettrodo. La reazione è spontanea e abbastanza veloce, si vengono spesso a formare delle strutture a strati estesi e dendritiche, ed è particolarmente interessante al fine di costruire dei catalizzatori per reazioni elettrochimiche in quanto economica (le quantità di metallo nobile che si utilizzano sono difatti minime). Tuttavia, non si ha il vantaggio di poter controllare le strutture che si formano sul supporto e non è possibile farlo con tutti i tipi di metalli e substrati disponibili [50].

L'elettrodeposizione, come già accennato, prevede l'utilizzo di corrente elettrica per ridurre degli ioni metallici in soluzione, al fine di ricoprire una superficie (equazione 1.9). Non è quindi una reazione spontanea e bisogna fornire elettroni da una sorgente esterna.



Questa tecnica è spesso usata per ricoprire superfici con nanomateriali, infatti spesso si formano strutture quali nanoparticelle, nanofilamenti, nanotubi e agglomerati tipo

cluster [53]. Le condizioni di elettrodeposizione come la composizione degli elettroliti, la corrente e il potenziale applicato, danno luogo a diversi gradi di ricoprimento e diversificano la struttura del materiale depositato, il suo spessore e la sua composizione (nel caso di deposizione di più fasi attive). Sono quindi i parametri chiave da controllare al fine di ottenere il ricoprimento desiderato [52].

I vantaggi sono quindi il grande intervallo di condizioni che sono disponibili e la sua economicità, uno svantaggio invece abbastanza importante è la difficoltà nel controllare le dimensioni e la distribuzione delle nanoparticelle poiché queste tendono ad agglomerarsi a formare cluster o film continui sull'elettrodo su cui si desidera depositare il metallo di interesse, anche se è possibile farlo tramite l'aggiunta per esempio di additivi stabilizzanti o di polimeri di data grandezza che permettono di ottenere una maggiore omogeneità nella distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle [53].

2 Parte sperimentale

2.1 Materiali e reagenti utilizzati

La tabella 2.1 presenta l'elenco dei materiali e dei reagenti utilizzati per la sintesi dei catalizzatori e per il loro impiego nei test catalitici.

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

Tabella 2.1 Elenco dei materiali e reagenti utilizzati.

Le soluzioni acquose sono state tutte preparate utilizzando acqua ultrapura ottenuta tramite Milli-Q plus (Millipore Co, resistività 18,2 M Ω ·cm).

2.2 Sintesi degli elettrocatalizzatori

Gli elettrocatalizzatori utilizzati sono costituiti da schiume metalliche a cella aperta di rame, sulla cui superficie viene depositato dell'argento utilizzando il metodo della elettrodeposizione.

Il supporto utilizzato è una schiuma di Cu quadrata di dimensioni 10 mm x 10 mm x 1,6 mm, ottenuta partendo da un foglio di schiuma di rame di 300 mm x 200 mm x 1,6 mm con dimensioni di cella di 450 μm .

Quindi si fissa la schiuma su una bacchetta di vetro attraverso dei contatti di rame, con i quali verrà collegata alla cella elettrochimica.

Prima della deposizione della fase attiva si opera un pretrattamento della schiuma, che prevede un lavaggio con acqua e isopropanolo, per eliminare possibili contaminanti presenti sulla superficie; in seguito avviene un lavaggio in HCl 1M per 5 minuti, in modo da eliminare il più possibile ossidi superficiali, che andrebbero a ridurre l'area superficiale disponibile per la deposizione dell'argento. Infine, si sciacqua con acqua abbondante in modo da eliminare le tracce di acido. A questo punto il supporto è pronto per la deposizione.

Le sintesi sono state condotte in una cella a singolo comparto di teflon, con tre elettrodi collegati ad un potenziostato Metrohm Autolab PGSTAT204. Si ha quindi l'elettrodo di lavoro (working electrode o WE) che è la schiuma, l'elettrodo di riferimento (Reference Electrode o RE) è un calomelano saturo (SCE) e il controelettrodo (counter electrode o CE) consiste in un filo di Pt posizionato attorno all'elettrodo di lavoro. Dopodichè, si versano 25 mL di soluzione acquosa di AgNO_3 5 mM e si applica un potenziale di -0,9 V vs SCE per una durata di 25 secondi. Terminata la sintesi si lava la schiuma con etanolo assoluto e acqua.

2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

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

Per studiare la morfologia degli elettrocatalizzatori ottenuti sono state effettuate delle analisi SEM (Scanning Electron Microscope), mentre per studiare la composizione elementare sono state effettuate analisi EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). I microscopi elettronici utilizzano per l'analisi un fascio di elettroni (a differenza di quelli ottici che invece hanno bisogno della luce come fonte di radiazioni). Gli elettroni infatti posseggono una lunghezza d'onda minore rispetto ai fotoni, ed è quindi possibile arrivare a ottenere una risoluzione maggiore di molti ordini di grandezza.

L'analisi inizia con l'inserimento del campione in una camera ad alto vuoto, situata nella parte inferiore della colonna SEM. Nella parte alta della colonna è posta una sorgente di elettroni, solitamente un filo di tungsteno ad alta temperatura, la quale produce un fascio di elettroni, definiti elettroni primari, che andranno ad incidere sul campione. Il fascio interagisce con il campione producendo radiazioni a seguito dell'urto degli elettroni con la superficie del campione; nello specifico sono analizzate, ognuna da un apposito rivelatore, 3 differenti radiazioni:

- Elettroni secondari: sono elettroni a bassa energia (sotto i 50 eV) strappati attraverso la cessione di energia degli elettroni primari. Il rivelatore si occupa di convertire gli elettroni riflessi dalla superficie in un segnale che viene poi trasposto come immagine, dove viene evidenziata la profondità di campo, che appare tridimensionale. Le immagini SEM che si ottengono sono in scala di grigio poiché, essendo le lunghezze d'onda degli elettroni non appartenenti allo spettro del visibile, non è possibile convertirli in colore, ma danno piuttosto l'idea della tridimensionalità dell'oggetto in esame.
- Elettroni retrodiffusi: sono elettroni a maggiore energia (anche se minori in numero rispetto agli elettroni secondari) appartenenti al fascio incidente che sono stati riflessi o diffusi, con energia diversa a seconda delle caratteristiche del punto di incidenza. Atomi più pesanti riflettono maggiormente gli elettroni primari piuttosto che atomi più leggeri, di conseguenza per i primi il segnale

risulterà maggiore. Anche questo rivelatore dà una scala di grigi a seconda della composizione della zona illuminata, un grigio più scuro sta a indicare un elemento leggero (nel nostro caso ad esempio il rame) un grigio invece chiaro o tenue sta a indicare un atomo pesante (tipo l'argento in questo caso).

- Raggi X: Il fascio di elettroni può interagire con gli atomi del campione andando a strappare gli elettroni dei gusci interni, l'atomo quindi privato di un elettrone tenderà a ripristinare la condizione di equilibrio attraverso un decadimento degli elettroni dei gusci esterni; questo porta alla emissione di radiazioni X, tipiche per ogni elemento. Questo tipo di radiazioni sono utilizzate per l'analisi EDS, la quale fornisce una composizione elementare del microvolume preso in considerazione [54].

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato per le analisi è un EVO 50 EP (LEO ZEISS), con microsonda a dispersione di energia (EDS) Oxford Instruments INCA ENERGY 350 equipaggiata di un sistema INCASmartMap. La differenza di potenziale applicata per l'accelerazione degli elettroni è di 20 kV ed il tempo di acquisizione degli spettri per le analisi EDS di 60 secondi.

2.3.2 Diffrazione ai raggi X (XRD)

La tecnica XRD (X-ray diffraction) è una tecnica ampiamente utilizzata per lo studio della struttura cristallina delle sostanze. Essa può essere utilizzata per campioni monocristallini o, nel caso in cui non fosse possibile preparare un monocristallo, si può usare la sua variante che prevede l'analisi di polvere, chiamata PXRD. Vi possono essere molte tipologie di diffrazioni a seconda di quale tipo di corpo viene sottoposto alla radiazione.

Una maniera che viene utilizzata per studiare gli spettri derivanti da un diffrattogramma è tramite la legge di Bragg, un modello studiato abbastanza approssimato ma comunque efficace. Essa descrive l'interazione tra radiazione incidente con atomi disposti su uno o più piani cristallini, ai quali ci si riferisce tramite gli indici di Miller (hkl); viene quindi definita la distanza tra i piani come d_{hkl} . Affinché avvenga una interferenza costruttiva tra le radiazioni diffratte, tra gli atomi disposti nei vari piani

cristallini, la lunghezza del cammino ottico individuato da un angolo di rifrazione θ dovrà essere un multiplo della lunghezza d'onda λ secondo la legge di Bragg [55]:

$$2d_h \sin \theta = n\lambda \quad \text{con } n= 1,2,\dots$$

Si faccia riferimento alla figura 2.1 per una migliore comprensione.

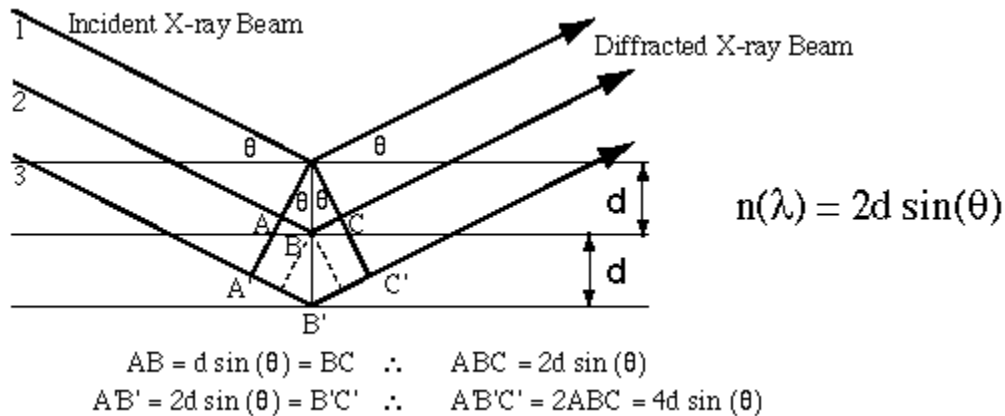


Figura 2.1 Rappresentazione della legge di Bragg, con $AB + BC$ lunghezza del cammino ottico [56].

Le analisi sono state effettuate con un diffrattometro PANanalytical Xpert con detector Xcelerator, che utilizza come sorgente di raggi X un anodo al rame ($K\alpha$, $\lambda= 0,15418$ nm). Le misure per le schiume sono state condotte su un intervallo di 2θ da 3° a 80° con uno step size di $0,067^\circ$ e tempo per step di 60.95 s.

2.3.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica spettroscopica vibrazionale, la quale si basa sulla misurazione dello spostamento di frequenza della radiazione diffusa in uscita da un campione sottoposto ad una radiazione incidente; si tratta quindi dell'analisi dei fotoni di scattering anelastico prodotti dal campione stesso. Quest'ultimi possono essere principalmente di due tipologie, ovvero un fotone a più bassa frequenza rispetto al fotone incidente originale, noto come scattering Raman Stokes, oppure un fotone a più alta frequenza, noto come scattering Raman anti-Stokes. In particolare, nell'ultimo caso, il fotone otterrà energia dal legame della molecola, il quale inizialmente era nello stato eccitato.

Lo spostamento della luce diffusa dipende principalmente dalla composizione chimica delle molecole responsabili della dispersione. L'intensità del segnale Raman è proporzionale alla magnitudine della carica della polarizzazione della molecola. Di conseguenza, spesso si trova ad essere utilizzato per conoscere qualitativamente la composizione di una miscela incognita [57].

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

2.4 Prove elettrocatalitiche

Tutte le prove elettrocatalitiche sono state condotte in una cella elettrochimica di vetro a tre compartimenti, separati da due setti porosi di vetro (figura 2.2). Nel compartimento centrale vengono inseriti l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento, nel nostro caso a calomelano saturo (SCE), mentre nei due compartimenti laterali sono inseriti i controelettrodi, costituiti da fili di platino di 12,5 cm di lunghezza, avvolti a spirale. L'elettrodo di riferimento viene inserito in un capillare di Luggin posizionato a circa 2 mm dall'elettrodo di lavoro.

L'elettrodo di lavoro è l'elettrocatalizzatore, quindi la schiuma di rame con argento depositato sulla quale avviene la reazione. Essendo il suo potenziale noto e stabile, l'elettrodo di riferimento ci aiuta a misurare il potenziale della cella, venendo preso come punto di riferimento nella cella elettrochimica. Il potenziale redox per l'elettrodo a calomelano con KCl saturo è +0,2444 V vs. SHE a 25 °C. Il controelettrodo invece è utilizzato per chiudere il circuito della cella elettrochimica e solitamente non partecipa alla reazione. La cella è collegata ad un potenziostato di tipo Metrohm Autolab PGSTAT204.

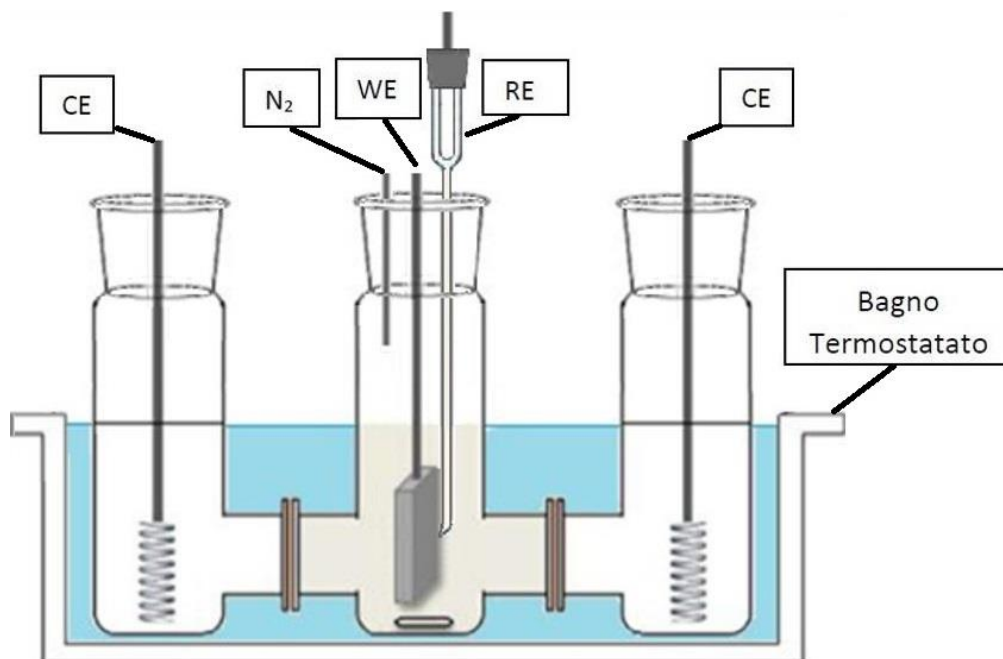


Figura 2.2 Cella elettrochimica a tre compartimenti utilizzata per le prove catalitiche.

Per la valutazione dell'attività catalitica del nostro elettrocatalizzatore nella riduzione dell'HMF, sono state effettuate delle prove di voltammetria a scansione lineare (LSV), delle cronoamperometrie (CA) a potenziale costante e delle cronopotenziometrie (CP) a densità di corrente costante.

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

La LSV è una tecnica di voltammetria che si occupa di misurare la variazione di corrente nel tempo, facendo variare linearmente il potenziale in un intervallo di valori impostato. Come tutte le tecniche di indagine del potenziale, essa dà una indicazione sui fenomeni di trasferimento di elettroni che avvengono, sulla superficie dell'elettrodo, tra le specie elettroattive. La velocità con cui il potenziale varia è definito come velocità di scansione. Il risultato della LSV è quindi un grafico curvilineo (voltammogramma), con la presenza spesso di uno o più picchi, il cui

andamento dipende dai processi elettrochimici di ossidazione/riduzione che intercorrono tra l'elettrodo e l'elettrolita. Questo può essere visto in un'ottica di energia di attivazione, poiché la corrente inizierà a cambiare solamente quando si sarà raggiunto un valore di potenziale soglia, dal quale la reazione può avvenire, ovvero sovrapotenziale [58].

La cronoamperometria (CA) è una tecnica elettrochimica che prevede l'applicazione di una differenza di potenziale al WE rispetto ad un elettrodo di riferimento, La corrente di risposta generata dai processi faradici che intercorrono sull'elettrodo, mediante l'interazione con le specie presenti nella soluzione elettrolitica, viene registrata in funzione del tempo; essa varia in base alla diffusione delle specie in soluzione dal bulk della soluzione elettrolitica alla superficie dell'elettrodo.

All'inizio dell'esperimento, si osserva una grande corrente dovuta alla carica del doppio strato elettrico (EDL) dell'elettrodo, come richiesto dal cambiamento del potenziale. La corrente massima e la carica EDL dipendono dal sistema, dalle dimensioni e dai parametri dell'elettrodo utilizzati (potenziale, tempo, ecc.). Quando questo processo è terminato, la componente faradica della corrente rimane e a sua volta rifletterà i cambiamenti di concentrazione vicino alla superficie dell'elettrodo. Ciò comporta una graduale espansione dello strato di diffusione associato all'esaurimento del reagente e quindi la ridotta pendenza del profilo di concentrazione col passare del tempo [59].

La cronopotenziometria invece prevede che una corrente controllata (spesso costante) venga applicata a un elettrodo e il potenziale dell'elettrodo venga tracciato nel tempo [60]. Prima di stabilire l'equilibrio, le reazioni elettrochimiche che si verificano su un elettrodo causano lo spostamento del potenziale nel tempo. La velocità di variazione del potenziale è proporzionale alla corrente elettrochimica e inversamente proporzionale alla capacità dell'elettrodo; pertanto, in linea di principio è possibile estrarre una concentrazione dai dati dipendenti dal tempo [61].

Il ciclo catalitico utilizzato in questo lavoro prevede i seguenti passaggi:

- LSV in tampone borato da 0V a -1,4V vs SCE con velocità di scansione 1mV/s;

- LSV in soluzione di HMF in tampone borato da 0V a -1,4V vs SCE con velocità di scansione 5 mV/s;
- CA effettuate tra -1,25 e -1,35V vs SCE o CP effettuate tra 5 e 50 mA/cm² in soluzione di HMF in tampone borato, con agitazione magnetica di 1000 rpm e accumulando la carica elettrica teorica necessaria ad ottenere la completa conversione di HMF in BHMF considerando un processo a 2 elettroni;
- LSV in tampone borato da 0V a -1,4V vs SCE con velocità di scansione 1mV/s;
- LSV in soluzione di HMF in tampone borato da 0V a -1,4V vs SCE con velocità di scansione 5 mV/s.

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

2.5 Analisi dei prodotti di reazione

2.5.1 Cromatografia Liquida ad alta prestazione (HPLC)

La cromatografia liquida ad alta efficienza (high-performance liquid chromatography, HPLC) è una tecnica di analisi cromatografica che si occupa di analizzare soluzioni liquide. E' quindi una tecnica molto valida per analizzare composti poco volatili o termolabili, che quindi non è possibile analizzare mediante gas-cromatografia. Questa tecnica utilizza una pressione elevata per forzare un eluente, che trasporta l'analita, attraverso delle colonne impaccate contenenti la fase stazionaria composta da particelle molto fini aventi determinate proprietà chimico fisiche. Grazie a queste è possibile ottenere diversi tipi di separazione: mediante esclusione sterica, polarità, scambio ionico, ecc. Grazie a queste è possibile effettuare una separazione efficiente degli analiti, ottenendo una grande risoluzione nelle analisi. In maniera schematica la strumentazione consiste in un sistema per generare il flusso di solvente, una valvola per l'iniezione del campione, una colonna ad alta pressione, un rivelatore e un

computer per controllare il sistema e ottenere i risultati. Spesso molti sistemi hanno una camera termostata al fine di controllare la temperatura della colonna.

Le modalità di analisi possono essere molteplici, principalmente una cromatografia in fase normale quando la fase stazionaria (ovvero l'impaccamento della colonna) è polare e la fase mobile (ovvero il solvente utilizzato per l'eluizione) è meno polare o apolare, viene invece chiamata cromatografia in fase inversa quando accade il contrario [62].

Lo strumento che è stato utilizzato è un HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity Series, con rivelatore DAD (Diode Array Detector) UV-Vis e autocampionatore, dotato di una colonna Cortecs T3 2,4 μm (4.6 x 100 mm) la quale opera in fase inversa, ottima per la separazione di piccoli analiti sia che abbiano carattere acido, neutro o basico. Il flusso della fase mobile è mantenuto costante al valore di 0,7 mL/min. La colonna è mantenuta alla temperatura costante di 30 °C, il volume di iniezione dell'analita è di 1 μL . L'analisi della miscela di reazione si ottiene mediante eluizione a gradiente in tre step:

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

Finita l'analisi lo strumento passa in fase di post-run, della durata di 5 minuti, durante la quale si ripristinano le condizioni iniziali dello strumento per far poi partire l'analisi successiva.

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

- 284 nm in cui assorbe principalmente l'HMF, con tempo di ritenzione 2,5 min;
- 223 nm alla quale assorbe il BHMF, con un tempo di ritenzione 2,19 min.

Tramite l'integrazione delle aree dei picchi di assorbimento e la costruzione di una retta di calibrazione con soluzioni acquose a titolo noto preparate da standard commerciali si risale alle moli (e quindi alle concentrazioni) di BHMF formato e a quelle di HMF non convertito.

Da questi dati si possono ricavare conversione, selettività ed efficienza faradica (FE) e produttività, secondo le equazioni (eq. 2.1-2.4):

$$\text{Conversione HMF (\%)} = \frac{\text{moli di HMF consumate}}{\text{moli di HMF iniziali}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

$$\text{Selettività (\%)} = \frac{\text{moli di BHMF prodotte}}{\text{moli di HMF consumate}} \cdot 100 \quad (2.2)$$

$$\text{Efficienza Faradica (\%)} = \frac{\text{moli di BHMF prodotte}}{\text{carica totale trasferita}} \cdot (2 \cdot F) \cdot 100 \quad (2.3)$$

Con F costante di Faraday= 96485,33 C·mol⁻¹

$$\text{Produttività (mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)} = \frac{\text{mmoli di BHMF prodotte}}{\text{Tempo di reazione (h)} \cdot \text{Area superficiale (cm}^2\text{)}} \quad (2.4)$$

2.5.2 Elettro-nebulizzazione (o elettrospray) con Spettrometria di massa (ESI-MS)

La tecnica di elettro-nebulizzazione è una tecnica per l'analisi spettrofotometrica. La spettrometria di massa prevede l'analisi di campioni al fine di ottenerne informazioni strutturali. Si basa sull'analisi della massa di frammenti di molecole, molecole o atomi stessi. Per ottenere uno spettro di massa le molecole devono essere ionizzate, in fase gassosa o desorbite da una fase condensata; gli ioni vengono accelerati tramite un campo elettrico e vengono successivamente separati secondo il loro rapporto di carica m/z. Si può selezionare uno o più di questi rapporti al fine di analizzare solo alcuni degli ioni formati dal rivelatore di ioni.

Per quel che riguarda l'elettro-nebulizzazione (o elettrospray), essa consiste in una nebulizzazione (ottenuta tramite un nebulizzatore capillare) di un liquido proveniente da una colonna cromatografica, assieme a un flusso di azoto gassoso coassiale. Vi è un forte campo elettrico posto al di fuori del nebulizzatore, il quale assieme alla combinazione con il flusso di azoto porta alla formazione di un aerosol molto fine di particelle cariche. Quindi tramite questa tecnica si ottiene un passaggio di ioni da una fase liquida a una fase gassosa, ma non porta alla formazione di nuovi ioni; essi infatti sono già presenti come tali in soluzione all'interno della colonna cromatografica. Se il

nebulizzatore è assistito pneumaticamente, allora la tecnica si chiamerà ion spray (ISI) [63].

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

3. Risultati e discussione

In questo capitolo verranno studiati gli elettrocatalizzatori 3D a base di argento depositato, tramite elettrodeposizione, su una schiuma di rame a cella aperta per la elettroriduzione del 5-idrossimetilfurfurale a 2,5-bis(idrossimetil)furano.

Inizialmente sono stati presentati e discussi i risultati ottenuti da studi cronamperometrici effettuati sulla reazione al variare della concentrazione di HMF; in seguito, fissata la concentrazione del reagente a 0,05M, lo studio è proseguito esaminando l'andamento della conversione dell'HMF e della selettività in BHMF al variare del potenziale e della densità di corrente applicata.

3.1. Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori

Si considerino le immagini SEM della schiuma di Cu nuda (figura 3.1 a-c). Nella figura 3.1a si può notare la struttura a cella aperta della schiuma e la macroporosità che fornisce l'elevata area superficiale. Ad un ingrandimento maggiore (fig. 3.1b, c) si possono vedere strutture superficiali cubiche o poliedriche, attribuibili agli ossidi di rame superficiali (la cui presenza è confermata da studio della schiuma tramite XRD, vedi figura 3.2).

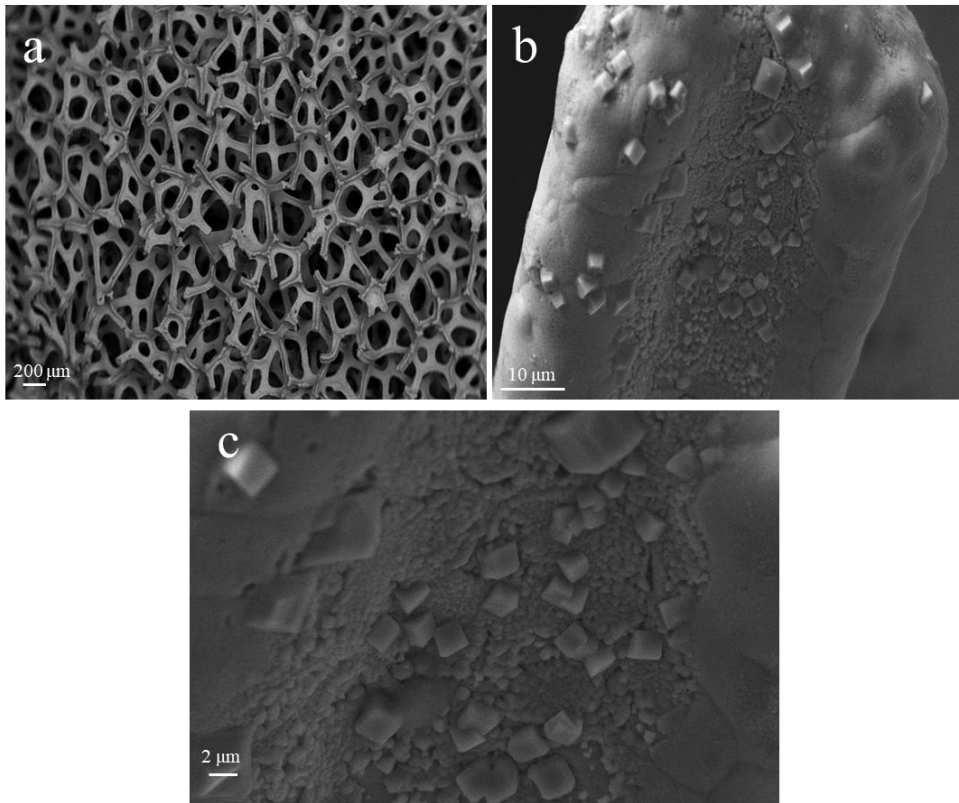


Figura 3.1 Immagini SEM per una schiuma monometallica di Cu a differenti ingrandimenti.

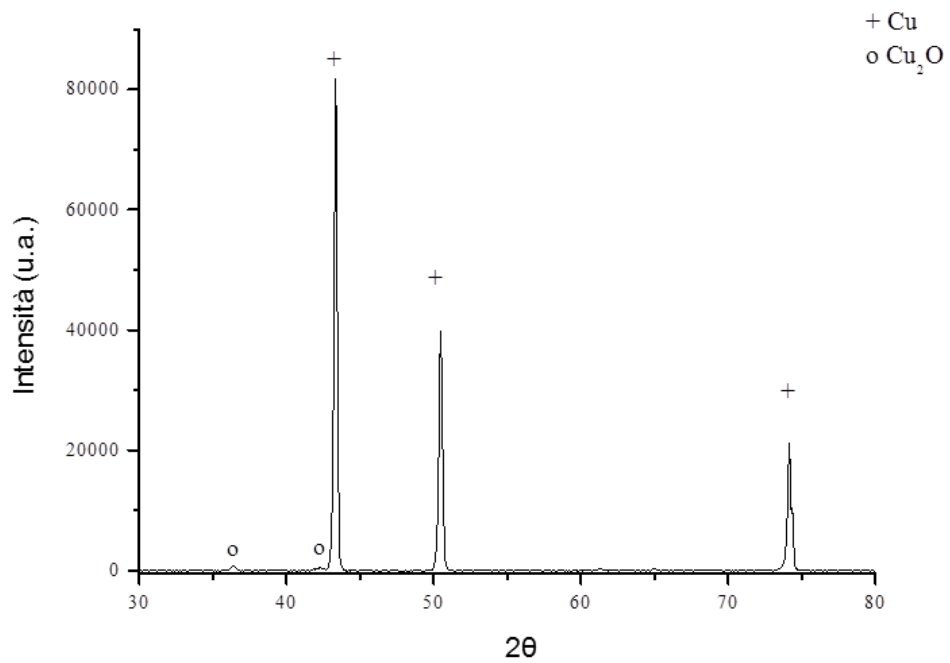


Figura 3.2 Spettro XRD di una schiuma di Cu nuda.

Si considerino ora invece le immagini di una schiuma di Cu a cui è stato depositato sopra Ag tramite elettrodeposizione (figura 3.3 a-c).

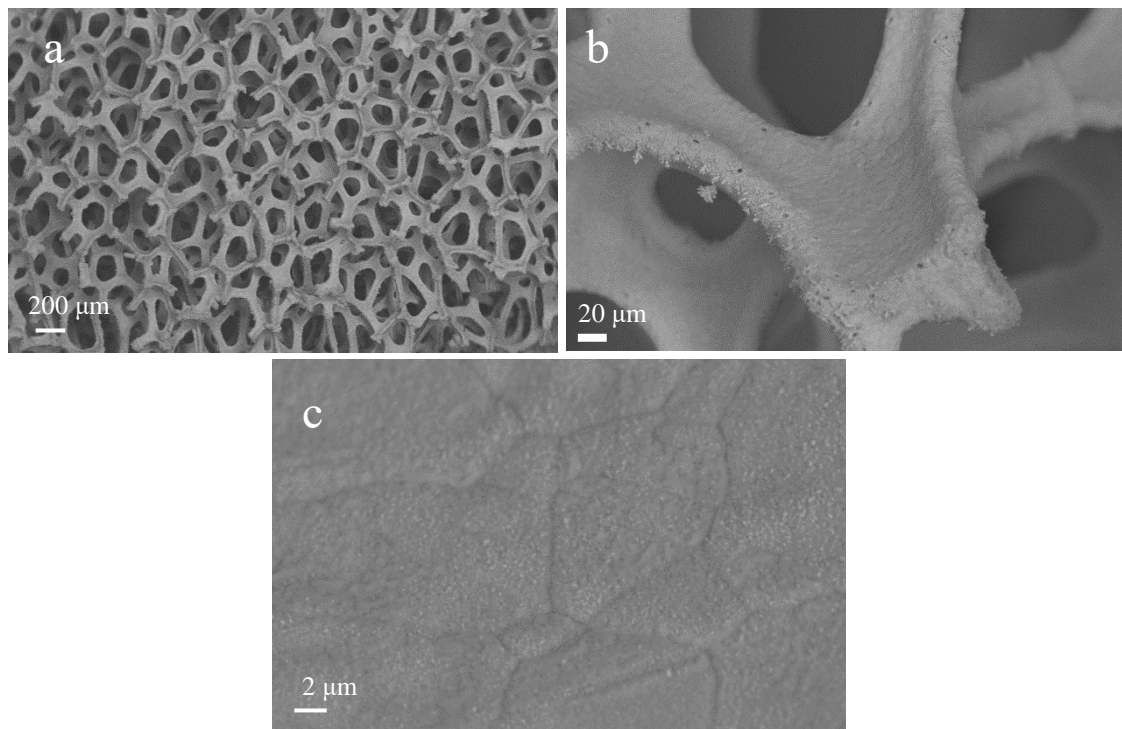


Figura 3.3 Immagini SEM di una schiuma di Cu su cui è stato depositato dell'argento tramite elettrodeposizione.

Le immagini mostrano che la struttura macroporosa non viene alterata dalla deposizione dell'argento, non si nota infatti occlusione dei pori; ad un ingrandimento maggiore (fig 3.2c) si può vedere come, almeno in superficie, il metallo risulta omogeneamente depositato sulla schiuma come aggregati di particelle, senza formazione di strutture di tipo dendritico se non sporadicamente sui bordi dei pori.

Lo studio dei diffrattogrammi (figura 3.4), mostra la presenza di riflessi appartenenti a specie di Ag^0 , Cu^0 e Cu_2O . Teoricamente durante l'elettrodeposizione non si dovrebbero formare gli ossidi di rame, tuttavia vi è la possibilità che il metallo si ossidi per semplice esposizione all'aria, data l'instabilità intrinseca del Cu. Dai diffrattogrammi non risultano comunque presenti specie ossidate di Ag.

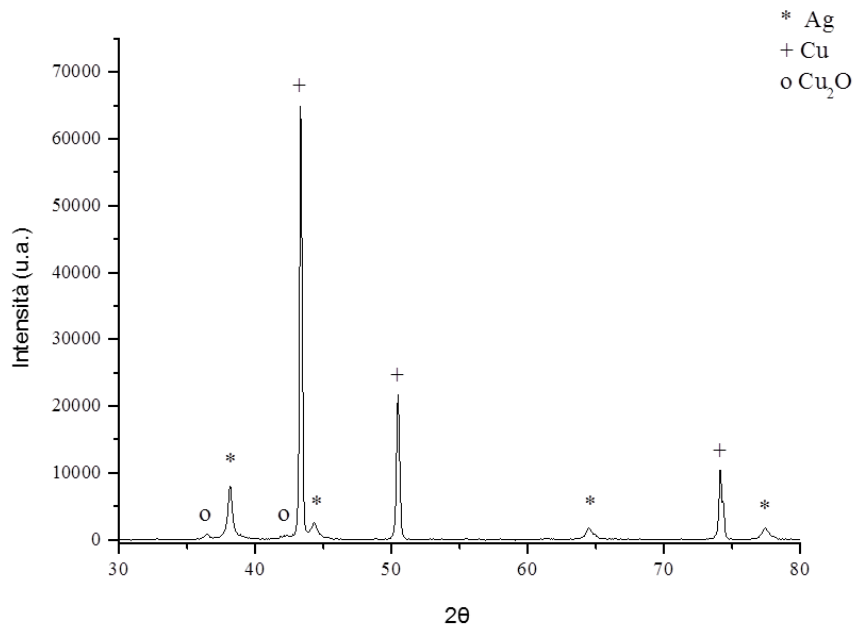


Figura 3.4 Difrattogramma di una schiuma di Ag/Cu preparata per elettrodeposizione prima di reazione.

Lo spettro Raman (figura 3.5) conferma quanto spiegato prima, difatti si possono notare dei picchi appartenenti a ossidi di rame, invece non sono presenti picchi attribuibili a ossidi di Ag (le cui bande cadono nel campo $200\text{-}580\text{ cm}^{-1}$, in particolare a $230, 248, 342, 430, 487$ e 565 cm^{-1} [64]), confermando la maggiore stabilità del metallo.

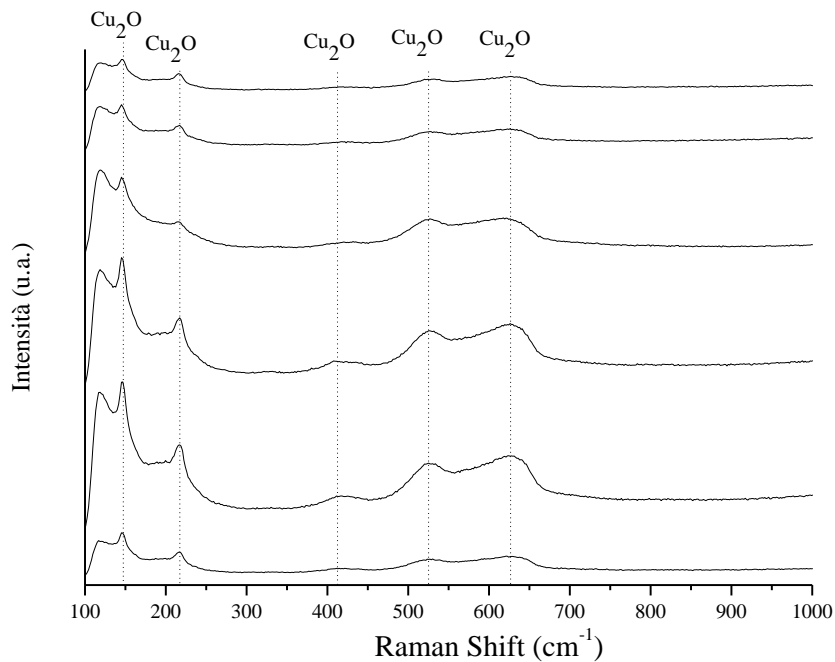


Figura 3.5 Spettro Raman per una schiuma di Cu con Ag depositato per elettrodeposizione prima di reazione.

3.2. Prove catalitiche in HMF 0,02 M e 0,05 M

Per ogni schiuma sono stati effettuati diversi cicli di caratterizzazione elettrochimica, dove ogni ciclo è composto da: voltammetria a scansione lineare (LSV) in tampone borato, LSV in HMF e borato, cronoamperometria (CA), LSV in tampone borato, LSV in HMF e borato.

Le LSV in tampone borato (pH = 9,2) permettono di valutare l'attività del catalizzatore rispetto alla reazione di riduzione dell'acqua, e ridurre eventuali ossidi residui, mentre con la LSV in HMF si va ad esaminare l'attività della schiuma verso la riduzione del reagente.

L'effetto della concentrazione sull'attività catalitica è già stato esaminato in studi precedenti, ottenendo i risultati esposti di seguito.

La figura 3.6 mostra le voltammetrie a scansione lineare in borato ed in HMF a concentrazione 0,02 M e 0,05 M effettuate prima delle rispettive CA.

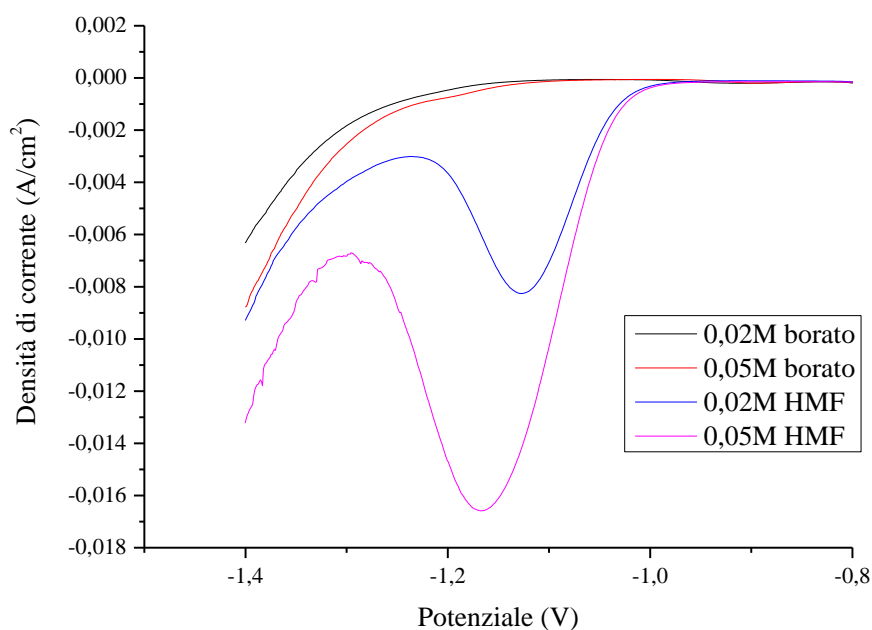


Figura 3.6 Voltammetrie a scansione lineare registrate tra 0 e -1,4V vs SCE, in soluzione di borato (pH=9,2) e HMF 0,02M e 0,05M. Velocità di scansione 1mV/s in borato e 5mV/s in HMF.

Da un'analisi delle LSV a confronto, si nota che le curve ottenute in borato sono pressoché identiche, con l'onset della HER a circa -1,15V vs SCE; in presenza di HMF invece l'onset risulta essere a valori di potenziale meno catodici, attorno a -1,0V vs

SCE, e coincide per entrambe le concentrazioni di reagente. Questo perché nelle condizioni di lavoro e con il nostro catalizzatore la riduzione dell'HMF è favorita a potenziali meno catodici rispetto alla HER. All'aumentare della concentrazione di HMF il massimo del picco di riduzione è spostato a valori di potenziale più catodici e raggiunge densità di corrente maggiori.

In figura 3.7 sono messe a confronto le curve corrente vs tempo ottenute durante l'applicazione di un potenziale di -1,3 V vs SCE durante reazioni diverse effettuate alle due concentrazioni di HMF.

Si può notare come a parità di concentrazione gli andamenti delle curve siano simili tra loro. Si possono invece notare delle differenze tra le curve a diverse concentrazioni, con la comparsa di un flesso e di un plateau a circa $-5\text{mA}/\text{cm}^2$ non visibili a concentrazione minore.

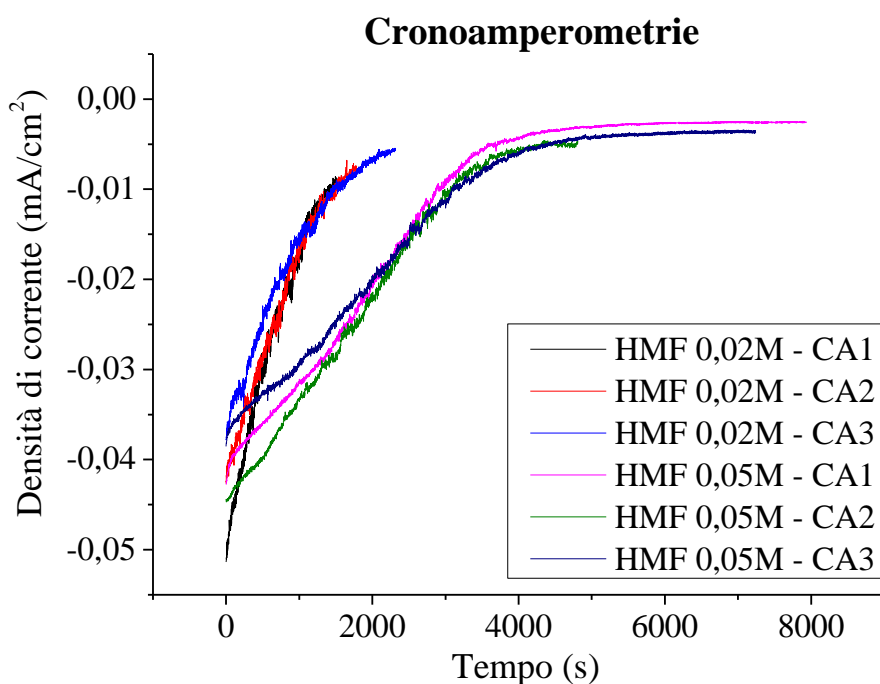


Figura 3.7 Confronto delle curve cronoamperometriche ottenute in soluzione di HMF 0,02M e 0,05M, applicando un potenziale di -1,3V vs SCE, accumulando una carica di -96,5C a 0,02M e -241,2C a 0,05M.

I risultati in termini di conversione, selettività ed efficienza faradica, ottenuti dalle analisi delle soluzioni di reazione, sono illustrati nella tabella 3.1.

In generale l'attività catalitica è elevata, con selettività ed efficienza faradica prossime al 100% a concentrazione di HMF 0,02M; tuttavia all'aumentare della concentrazione,

a fronte di un aumento della conversione, si osserva un peggioramento della selettività e dell'efficienza faradica, che comunque restano al di sopra dell'80%.

	CONV./%	SEL./%	FE./%
cat. 1 0,02 M	92 ± 2	100 ± 1	95 ± 3
cat. 1 0,05 M	99 ± 2	86 ± 4	87 ± 3
cat. 2 0,05 M	98 ± 1	82 ± 4	78 ± 4

Tabella 3.1 Confronto fra conversione, selettività e efficienza faradica ottenute a differenti concentrazioni e con diversi catalizzatori.

La tabella mostra inoltre i risultati delle prove elettrocatalitiche di un catalizzatore provato unicamente a 0,05M, che viene identificato come cat. 2. Si può osservare che i risultati ottenuti sono comparabili, nonostante il cat. 1 mostri dati medi leggermente migliori.

Dato il calo delle prestazioni osservato all'aumentare della concentrazione di HMF, si è deciso di investigare i parametri elettrochimici, come il potenziale applicato o la densità di corrente applicata, per migliorare l'attività elettrocatalitica nella conversione di soluzioni a concentrazione di HMF 0,05 M.

3.3. Effetto del potenziale a 0,05M

Si è deciso di indagare se delle variazioni, seppur piccole, del potenziale catodico applicato permettano di ottenere una maggiore selettività per il BHMF. È noto infatti che il potenziale applicato va a influire sull'attività catalitica, in questo caso la variazione del potenziale può favorire la riduzione dell'HMF a BHMF o la reazione di sviluppo di idrogeno andando a potenziali più negativi.

Si è portata quindi l'attenzione su 2 potenziali di interesse: -1,25 V vs SCE e -1,35 V vs SCE. Osservando le curve in figura 3.8 si può notare che il tempo necessario ad accumulare la carica teorica richiesta diminuisce andando a potenziali più catodici, passando dai circa 30000 secondi per -1,25V a circa 3000 per -1,35V vs SCE. Allo stesso modo aumenta il rumore del segnale, presumibilmente a causa dell'aumentare delle bolle di idrogeno generate nella HER, favorita a potenziali più catodici. Osservando le prove singolarmente, si nota che le curve sono molto simili e riproducibili tra loro.

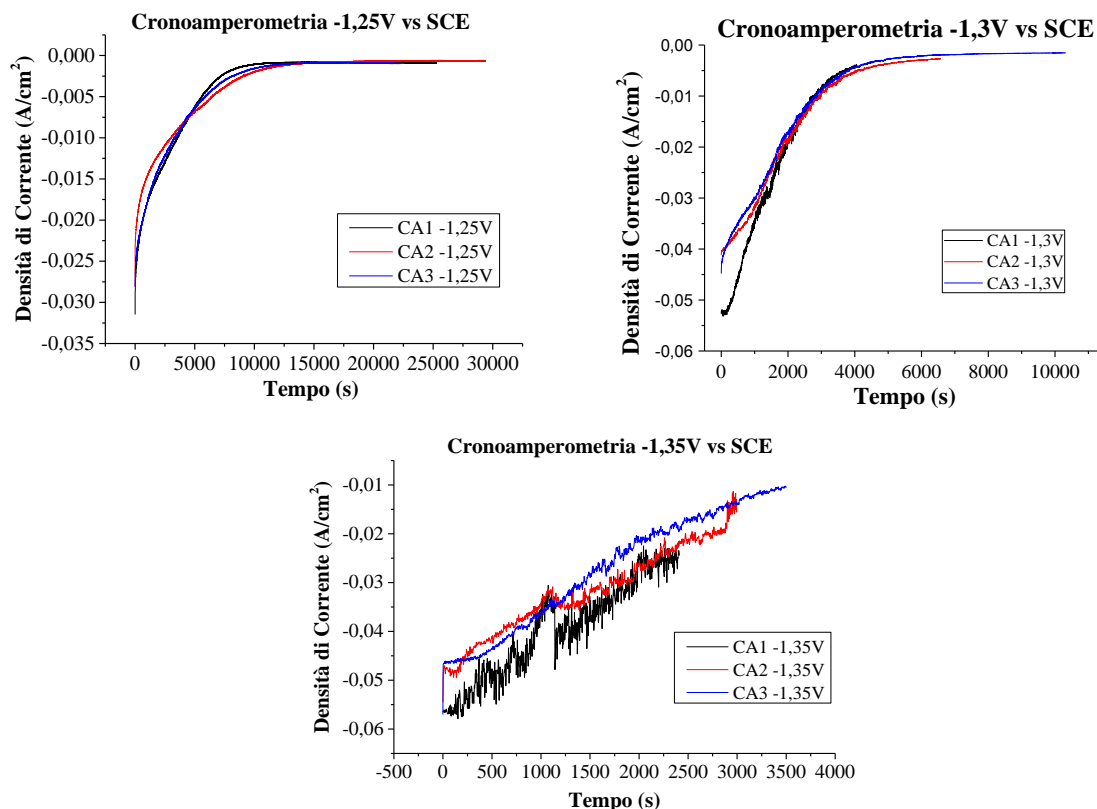


Figura 3.8 Cronoamperometrie ottenute in soluzione di HMF a 0,05M variando il potenziale applicato: -1,25V vs SCE (a), -1,3V vs SCE (b), -1,35V vs SCE (c).

Confrontando i dati ottenuti per i tre potenziali (figura 3.9) si può vedere come i risultati siano in generale molto buoni per tutti e tre i potenziali provati, anche se le migliori prestazioni si osservano a -1,25 V vs SCE, che raggiunge una selettività del 96% a fronte di una conversione prossima al 100% e selettività del 95%.

Anche le prove a -1,35V vs SCE raggiungono selettività ed FE simili, con le prime poco sopra 80% e le seconde poco al di sotto, mentre sulle conversioni la differenza è più alta.

Nonostante la migliore attività catalitica a -1,25V vs SCE il maggior tempo di reazione impiegato in queste prove va a diminuire enormemente la produttività, come vedremo nelle sezioni successive.

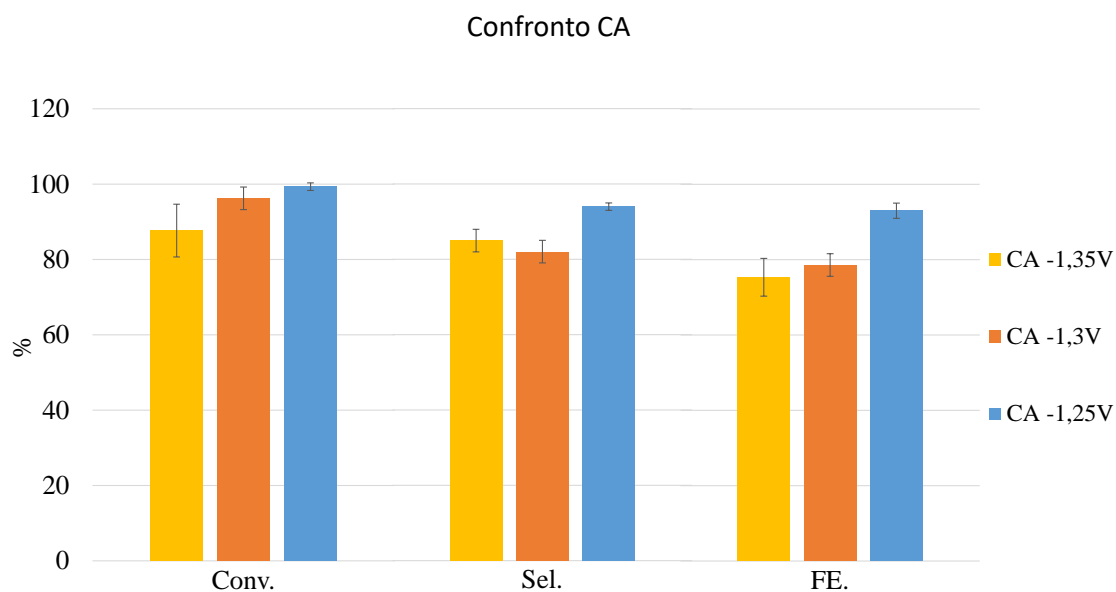


Figura 3.9 Confronto dei risultati per le prove a differenti potenziali: $-1,25V$, $-1,3V$, $-1,35V$ vs SCE.

3.4. Effetto della densità di corrente a 0,05M

Una volta investigato l'effetto del potenziale, lo studio è proseguito studiando l'effetto della densità di corrente sulle prestazioni catalitiche. Le prove cronopotenziometriche sono state condotte a concentrazione di HMF 0,05 M, fissando la densità di corrente in un intervallo tra -5 a -50 mA/cm² e lasciando il potenziale libero di variare.

Le curve registrate a densità di corrente di -5 mA/cm² (figura 3.10) presentano tutte un andamento similare, con una caduta di potenziale quasi lineare dall'inizio, a circa $-1,1$ V, fino al raggiungimento di $-1,2$ V; da qui la decrescita diventa più rapida fino a voltaggi di circa $-1,35$ V/ $-1,4$ V vs SCE.

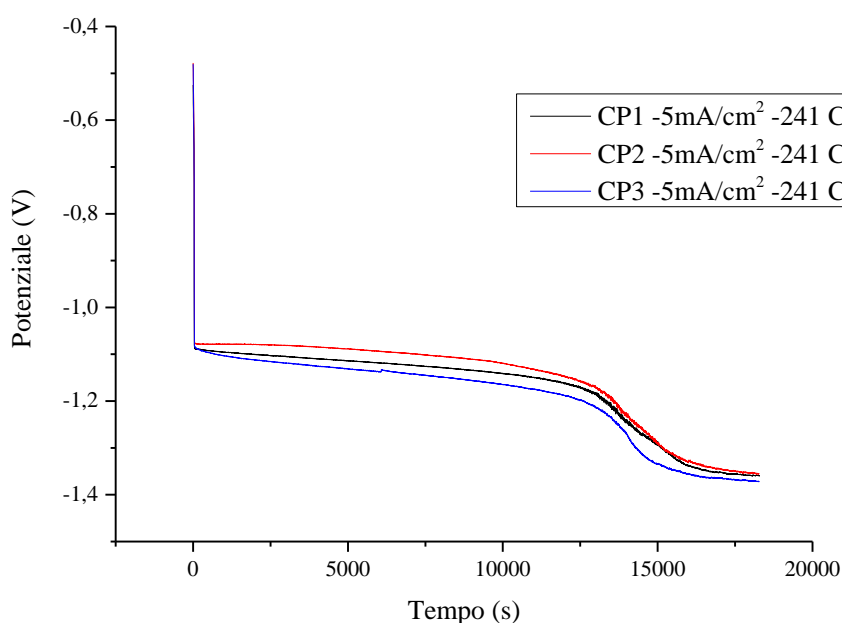


Figura 3.10 Cronopotenziometrie registrate in soluzione di HMF 0,05M in tampone borato 0,5M, applicando una densità di corrente di -5 mA/cm^2 .

Si considerino quindi gli andamenti di resa, selettività in BHMF ed efficienza faradica (ottenuti analizzando la miscela di reazione tramite analisi HPLC), riassunti in tabella 3.2. Si può notare come tra le tre prove non ci siano differenze sostanziali, con la conversione al 99%, mentre la selettività e l'efficienza faradica oscillano attorno al 70%.

	Conv./%	Sel./%	FE/%
Prova 1	99	72	74
Prova 2	99	67	68
Prova 3	99	72	72
MEDIA	99 ± 1	70 ± 3	71 ± 3

Tabella 3.2 Risultati di conversione, selettività ed efficienza faradica di 3 reazioni svolte tramite cronopotenziometria a densità di corrente costante -5 mA/cm^2 , in soluzione di HMF 0,05M.

In tabella 3.3 invece sono illustrati i risultati (mediati sulle tre prove) ottenuti su tre diverse schiume Ag/Cu, nelle CP a -5 mA/cm^2 .

Catalizzatore	Cat. 7	Cat. 8	Cat. 9
Conversione/%	99 ± 1	99 ± 2	98 ± 1
Selettività/%	70 ± 3	71 ± 2	67 ± 2
FE/%	71 ± 3	71 ± 1	67 ± 2

Tabella 3.3 Valori di conversione, selettività ed efficienza faradica medi, per tre elettrocatalizzatori Ag/Cu, ottenuti in soluzione di HMF 0,05M a densità di corrente costante di -5 mA/cm^2 .

Aumentando la densità di corrente a -15 mA/cm^2 (figura 3.11), si può notare come le curve mantengano lo stesso tipo di andamento, arrivando tuttavia a potenziali più catodici. Rispetto alle curve a -5 mA/cm^2 , con l'aumento della densità di corrente applicata, aumenta anche il potenziale di partenza delle CP, che si attesta attorno a $-1,2\text{V vs SCE}$, aumentando gradualmente fino a raggiungere valori di circa $-1,4/-1,5\text{V vs SCE}$.

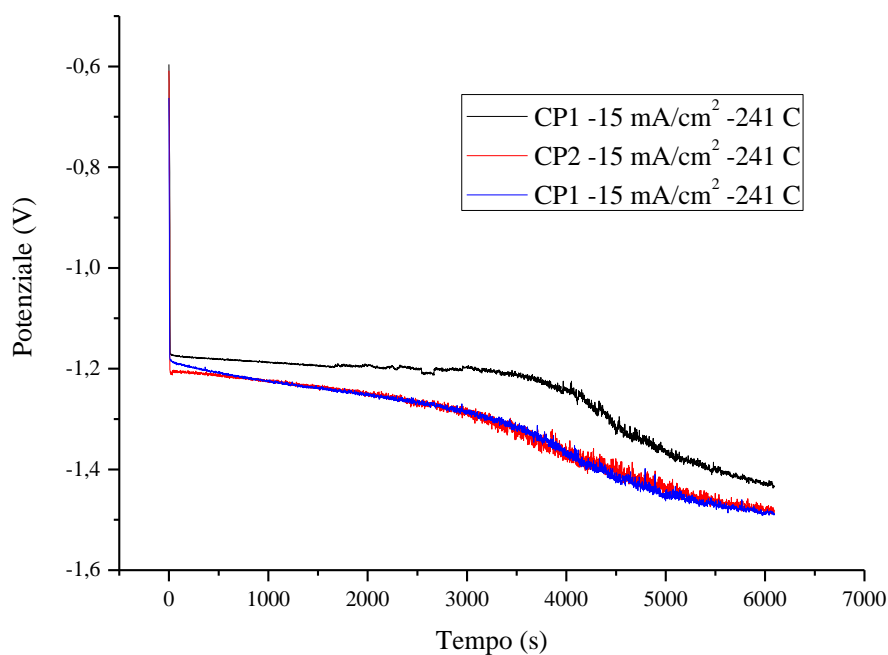


Figura 3.11 Cronopotenziometrie registrate in soluzione di HMF 0,05M in tampone borato 0,5M, applicando una densità di corrente di -15 mA/cm^2 .

Nel caso specifico la differenza di andamento della prima CP rispetto alle due successive provoca una differenza dell'ordine del 12% nella selettività in BHMF e nell'efficienza faradica, come visibile nella tabella 3.4.

	Conv./%	Sel./%	FE/%
Prova 1	97	65	63
Prova 2	93	73	71
Prova 3	96	71	70
MEDIA	96 ± 2	70 ± 4	68 ± 4

Tabella 3.4 Risultati di conversione, selettività ed efficienza faradica di 3 reazioni svolte tramite cronopotenziometria a densità di corrente costante -15 mA/cm^2 , in soluzione di HMF 0,05M.

Le prove sono state ripetute utilizzando due nuovi catalizzatori, ottenendo risultati riproducibili, come dimostrato dalle medie per catalizzatore riportate dalla tabella 3.5. Di conseguenza, facendo un confronto tra le due diverse densità di corrente, risulta vantaggioso lavorare a -15 mA/cm^2 in modo da ridurre il tempo di reazione ed ottenere una produttività più elevata.

Catalizzatore	Cat. 10	Cat. 11	Cat. 12
Conversione/%	96 ± 2	96 ± 1	96 ± 1
Selettività/%	70 ± 4	72 ± 5	68 ± 1
FE/%	68 ± 4	70 ± 6	66 ± 1

Tabella 3.5 Risultati di conversione, selettività ed efficienza faradica medi, per tre elettrocatalizzatori Ag/Cu, ottenuti in soluzione di HMF 0,05M a densità di corrente costante di -15 mA/cm^2 .

Per poter quindi valutare come effettivamente l'aumento della densità di corrente, anche a valori più alti di -15 mA/cm^2 , influisca sui risultati della reazione, sono state registrate delle cronopotenziometrie utilizzando un solo catalizzatore e aumentando la densità di carica da -5 mA/cm^2 fino a un massimo di -50 mA/cm^2 su 6 differenti prove e sono quindi stati comparati i differenti risultati (figura 3.12).

Dal confronto delle curve di reazione, si vede come il potenziale parta da un valore sempre più negativo ogni qual volta la densità di corrente venga aumentata, raggiungendo potenziali in cui viene sempre più favorita la riduzione dell'acqua.

Infatti, si può notare come ci sia, soprattutto nelle ultime due prove a densità di corrente più alta (CP 5 e 6), un maggiore rumore nel segnale del voltaggio provocato appunto dallo sviluppo di bolle d'idrogeno attorno all'elettrodo.

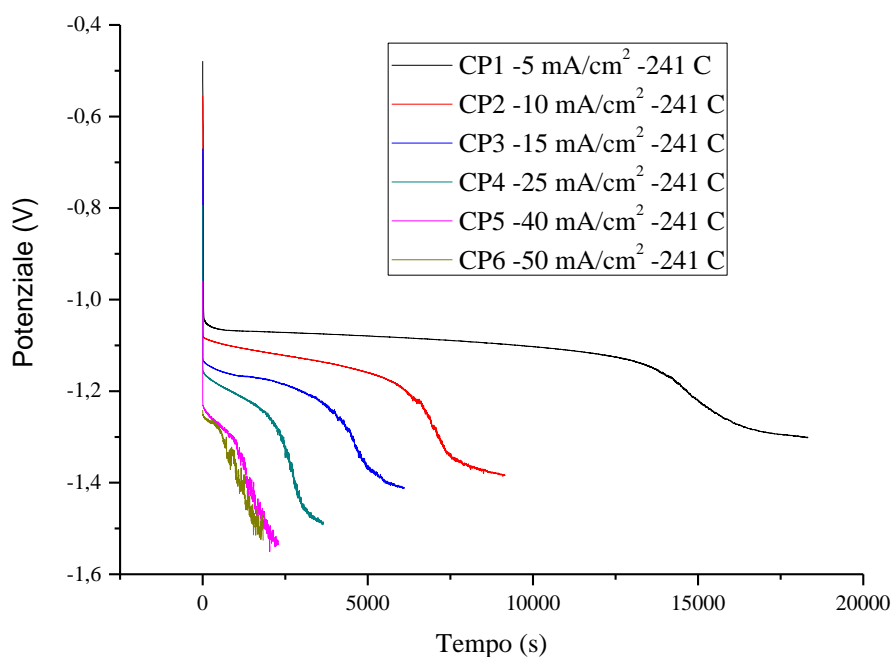


Figura 3.12 cronopotenziometrie a differenti densità di corrente per un unico catalizzatore.

I risultati delle cronopotenziometrie (figura 3.13), mostrano una decrescita della conversione all'aumentare della densità di corrente, la selettività ha tendenza ad aumentare, mentre l'efficienza faradica rimane più o meno costante sul profilo delle densità di corrente.

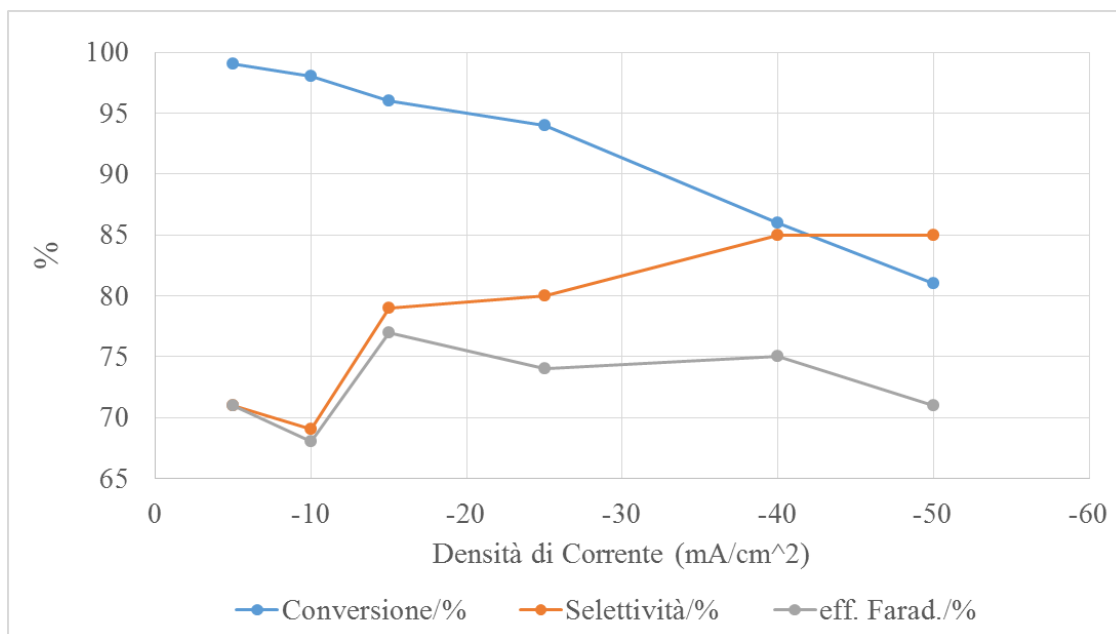


Figura 3.13 Andamenti di conversioni, selettività ed efficienza faradica per le reazioni a densità di corrente crescente, in soluzione di HMF 0.05M.

Infine, è stata investigata la risposta del catalizzatore a prove con densità di carica alternata per valutare se il catalizzatore risentisse in qualche modo a differenti densità di corrente applicate in modo ciclico e producesse dei risultati differenti da quelli visti fino a questo momento.

Le prove sono state condotte partendo da una CP a -5 mA/cm^2 , facendone una seconda a -10 mA/cm^2 , quindi di nuovo a densità -5 mA/cm^2 , successivamente una a -15 mA/cm^2 e ritornando infine con una CP a -5 mA/cm^2 . Le curve risultanti sono mostrate in figura 3.14.

La CP1 è molto simile alle curve già osservate in figura 3.11, con andamento quasi costante a potenziale di circa $-1,1 \text{ V vs SCE}$, fino ad osservare una rapida decrescita sul finire della reazione. Nelle due curve successive invece non si ha questa distinzione netta, ma il potenziale diminuisce quasi linearmente.

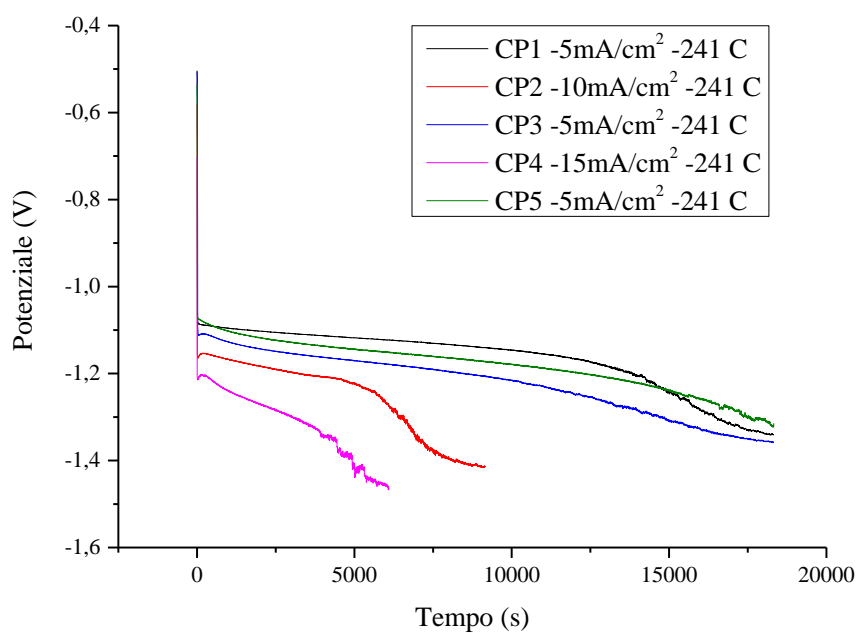


Figura 3.14 Confronto tra le tre cronopotenziometrie per i cicli di densità di corrente alternata in soluzione di HMF 0,05M.

I risultati ottenuti nelle prove sono mostrati in figura 3.15, dove si può notare che la conversione è circa costante e maggiore del 95% anche al variare della densità di corrente, mentre la selettività e l'efficienza faradica tendono ad aumentare durante il ciclo di prove a densità di corrente di -5mA/cm^2 . Si può quindi pensare che la schiuma venga attivata durante le prove a maggiore densità di corrente.

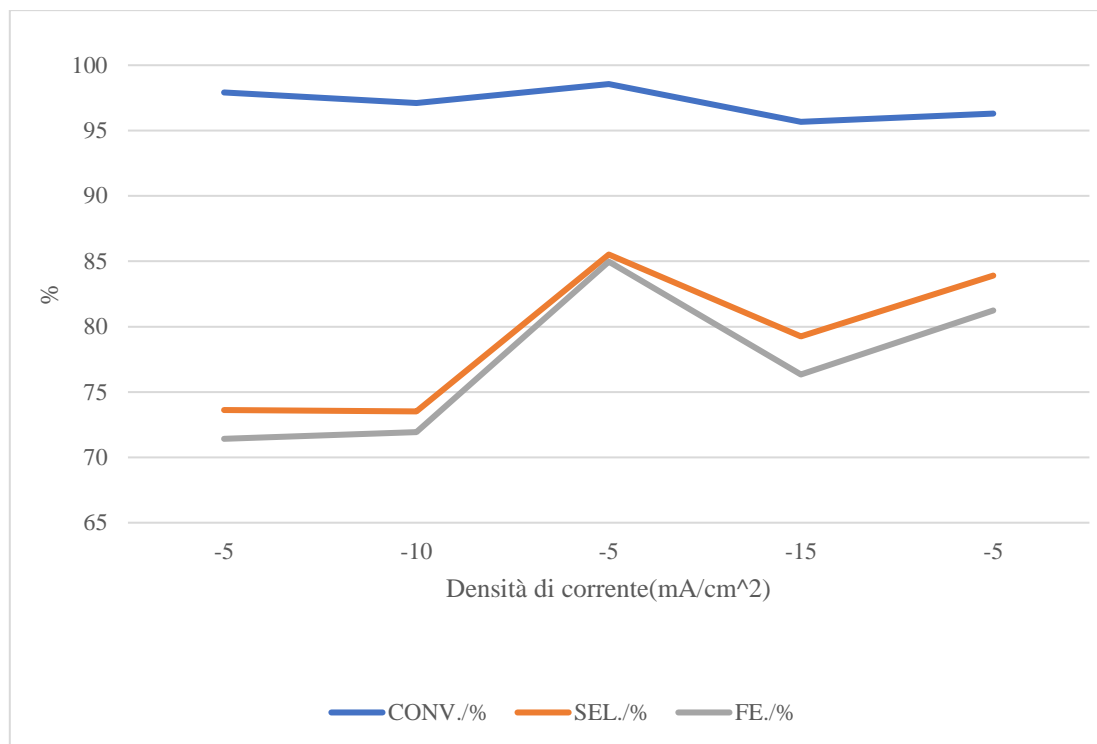


Figura 3.15 Risultati e andamenti per le CP alternate.

Se si considera l'andamento delle curve delle cronopotenziometrie, si osserva un primo tratto in cui il potenziale è circa costante per quasi tutto il tempo della reazione, seguito da un momento in cui il potenziale comincia a crescere velocemente fino al termine della reazione. Si è quindi deciso di effettuare delle prove, fermando la reazione subito prima del flesso, al fine di valutare i valori di conversione, selettività ed efficienza faradica ottenuti.

Sono state realizzate due prove di questo tipo, i cui risultati sono riassunti nelle figure 3.16 e 3.17.

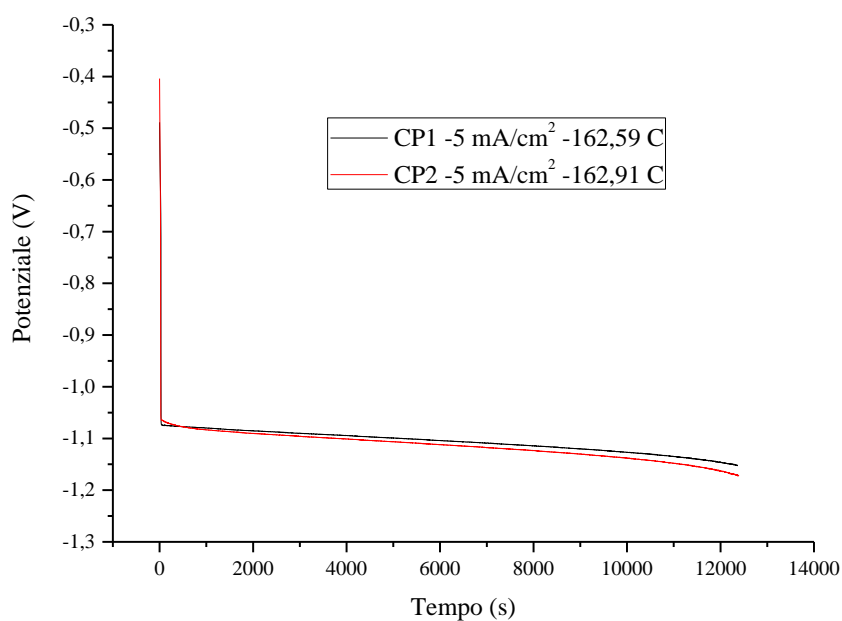


Figura 3.16 Cronopotenziometrie registrate in soluzione di HMF 0,05M in tampone borato 0,5M, applicando una densità di corrente di -5mA/cm^2 .

I risultati in figura 3.17 confermano la riproducibilità delle prove. La conversione è in entrambi i casi poco al di sotto del 90%, la selettività intorno al 58% e l'efficienza faradica al 76%.

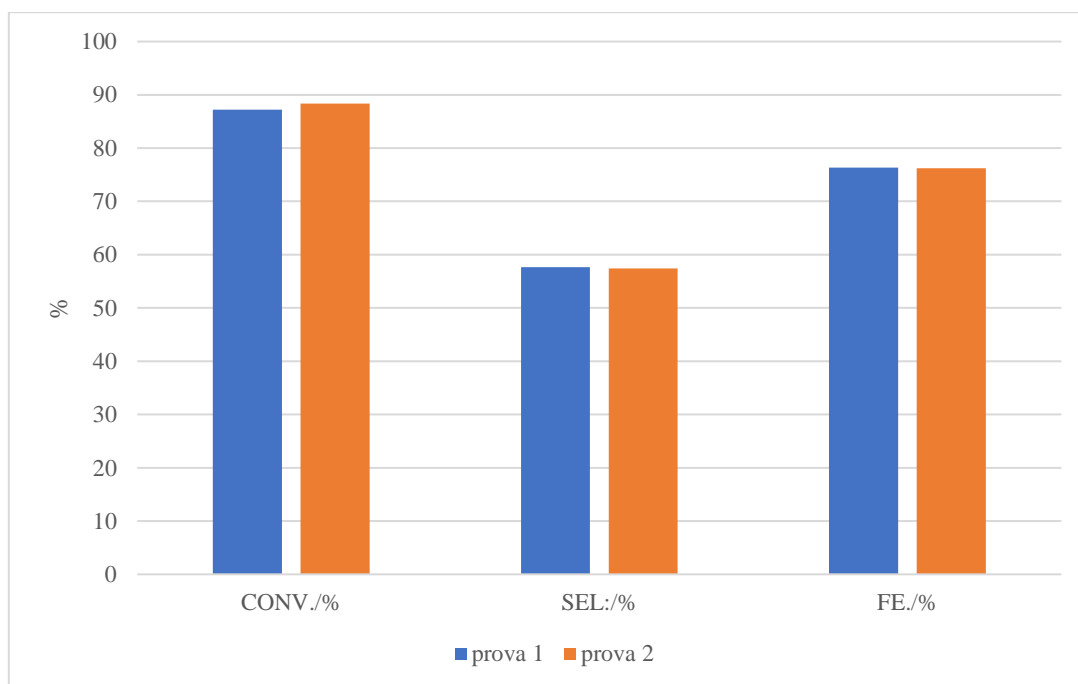


Figura 3.17 Confronto dei risultati per le prove a -5mA/cm^2 fermate prima del flesso.

Dal confronto dei risultati con quelli ottenuti nelle prove a carica completa si evince come i valori di conversione e selettività siano minori, mentre i valori di efficienza faradica sono maggiori.

Se per la conversione conta il minor tempo di reazione, è ipotizzabile che la minore selettività sia dovuta al potenziale mantenuto durante questa prova, che si attesta tra -1,1 e -1,15V vs SCE. Lasciando proseguire la prova il potenziale scenderà attorno a -1,3V vs SCE, dove la conversione di HMF a BHMF è probabilmente più selettiva, di conseguenza il valore totale della selettività alla fine della prova dovrebbe tendere a salire.

L'efficienza faradica invece va a diminuire probabilmente perchè con la successiva decrescita del potenziale, andrebbe a essere più favorita la HER.

3.5. Confronto tra cronopotenziometrie e cronoamperometrie

In questo paragrafo verranno confrontati i risultati ottenuti con le due tecniche fin qui esaminate, per determinare quale siano i parametri di reazione migliori al fine di massimizzare le prestazioni catalitiche nelle condizioni di reazione utilizzate.

La figura 3.18 riassume i risultati di tutte le prove discusse fino ad ora realizzate a diversi potenziali e a diverse densità di corrente. Si può vedere come i risultati migliori solitamente si ottengano per le reazioni condotte attraverso cronoamperometrie. Infatti, anche se le conversioni sono per tutte le prove superiori al 95% (eccetto che per la CA a -1,35V vs SCE), le selettività ottenute con le CA sono mediamente più alte e superano l'80%, mentre per le CP si fermano al 70%.

In particolare, la CA a -1,25V mostra ottime prestazioni, con selettività ed efficienza faradica vicina al 95%, tuttavia l'eccessivo tempo di reazione necessario ne vanifica i vantaggi.

Confronto tra CP e CA

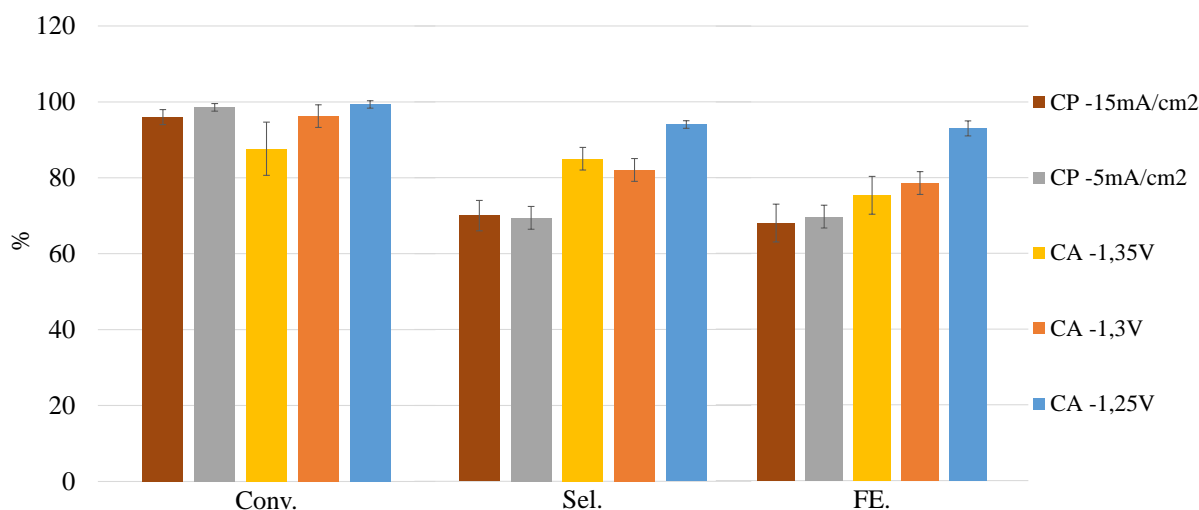


Figura 3.18 Confronto tra i risultati delle cronoamperometrie (CA) e cronopotenziometrie (CP).

Dal confronto emerge che, nelle condizioni di reazione, le cronoamperometrie permettono di ottenere migliori risultati rispetto alle cronopotenziometrie.

Bisogna comunque tenere in considerazione i dati di produttività (i cui risultati sono stati riassunti in figura 3.19 e dalla tabella 3.6) dove si vede che, anche se i risultati ottimali si ottengono al potenziale meno catodico, la produttività a questo potenziale sono le più basse. Si ottengono invece valori di produttività migliori al diminuire del potenziale.

Stesso discorso vale per le reazioni fatte a densità di corrente costante. Considerata la selettività simile a -5 o -15mA/cm² è scontato che la produttività sia più alta a densità di corrente maggiore.

La produttività invece è maggiore a concentrazione di HMF 0,02M, cosa che comunque era attesa dato che la selettività in BHMF a questa concentrazione è maggiore con una conversione di HMF più bassa che a 0,05M, anche se sono ancora i lunghi tempi di reazione ad avere il peso maggiore.

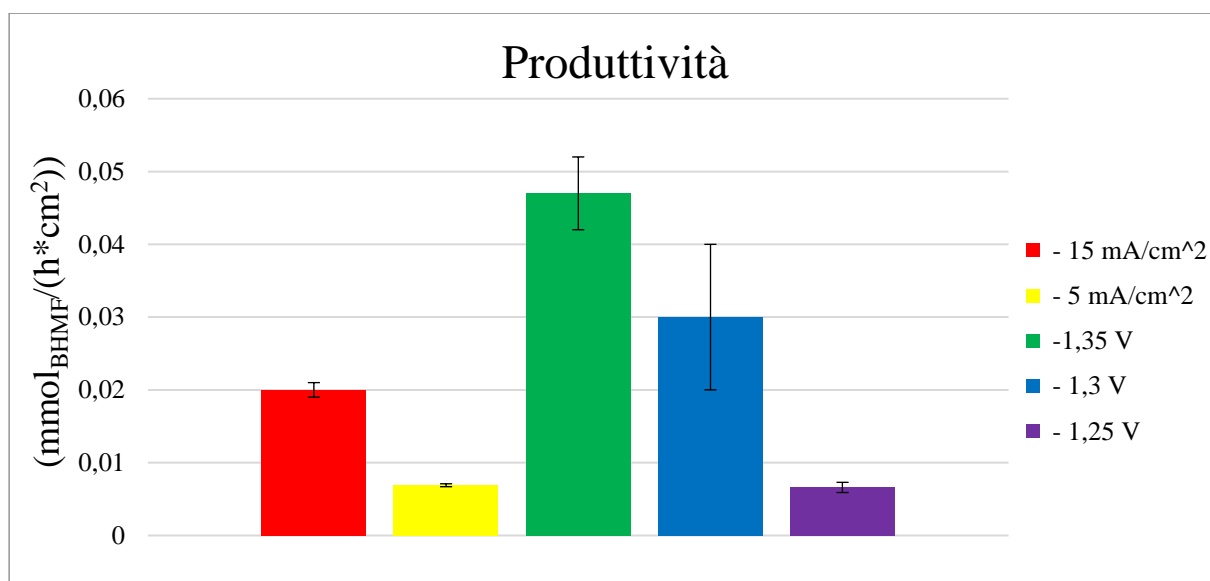


Figura 3.19 Produttività delle varie reazioni alle diverse condizioni di potenziale e densità di corrente applicate, in una soluzione di HMF 0,05M

Concentrazione	Prod.	Dev. Std.
0,02 M	0,07	0,01
0,05 M	0,05	0,01

Tabella 3.6 Produttività per le due differenti concentrazioni di HMF.

3.6 Caratterizzazione dei sottoprodotti di reazione

Dalle analisi HPLC sono emersi alcuni sottoprodotti dal grezzo di reazione come visibile dal cromatogramma in figura 3.20. In particolare, il picco con tempo di ritenzione 2,06 min, risulta essere il sottoprodotto principale della reazione. Verranno discussi gli andamenti della formazione del sottoprodotto in base alle condizioni studiate (concentrazione di HMF, densità di corrente e voltaggio applicato) e si cercherà di fornire una idea sulla sua struttura.

Non avendo ancora identificato con certezza questo sottoprodotto, non è stato possibile tarare l'HPLC per quantificarne l'ammontare in soluzione, per questo motivo verranno presentati i risultati ottenuti sulla base dell'area dei picchi nei cromatogrammi.

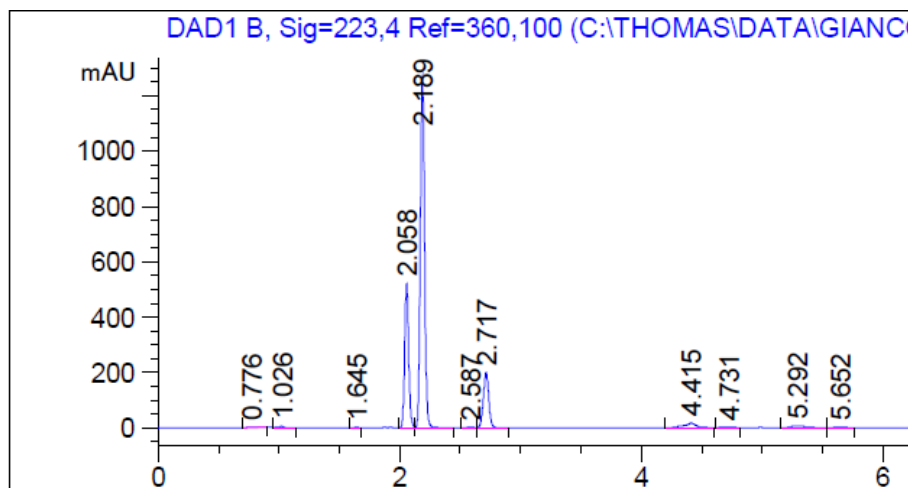


Figura 3.20 Esempio di cromatogramma del grezzo di reazione per una soluzione di HMF 0,05M, ottenuto con rivelatore DAD a 223 nm.

Dapprima verrà illustrato l'effetto della concentrazione di HMF sulla formazione del sottoprodotto. Dalla tabella 3.7 si può notare come l'area del picco incognito cresca notevolmente all'aumentare della concentrazione.

Tabella 3.7 Valori medi delle aree dell'incognito alle due diverse concentrazioni di HMF.

Concentrazione	Area incognito	Dev. Std.
0,02 M	76	9
0,05 M	540	60

Questo era già intuibile dai risultati discussi in precedenza in tabella 3.1, i quali mostravano che a basse concentrazioni la selettività in BHMF era prossima al 100%, mentre scendeva all'aumentare della concentrazione.

Passando allo studio dell'effetto del potenziale (figura 3.21), si nota un andamento quasi lineare del sottoprodotto formato, con diminuzione delle aree dei segnali del sottoprodotto all'aumentare del potenziale catodico applicato.

Il sottoprodotto cala con la selettività, questo è dovuto anche alla presenza di altri sottoprodotti, visibili come picchi di minore entità nel cromatogramma, ma tutt'ora non identificati.

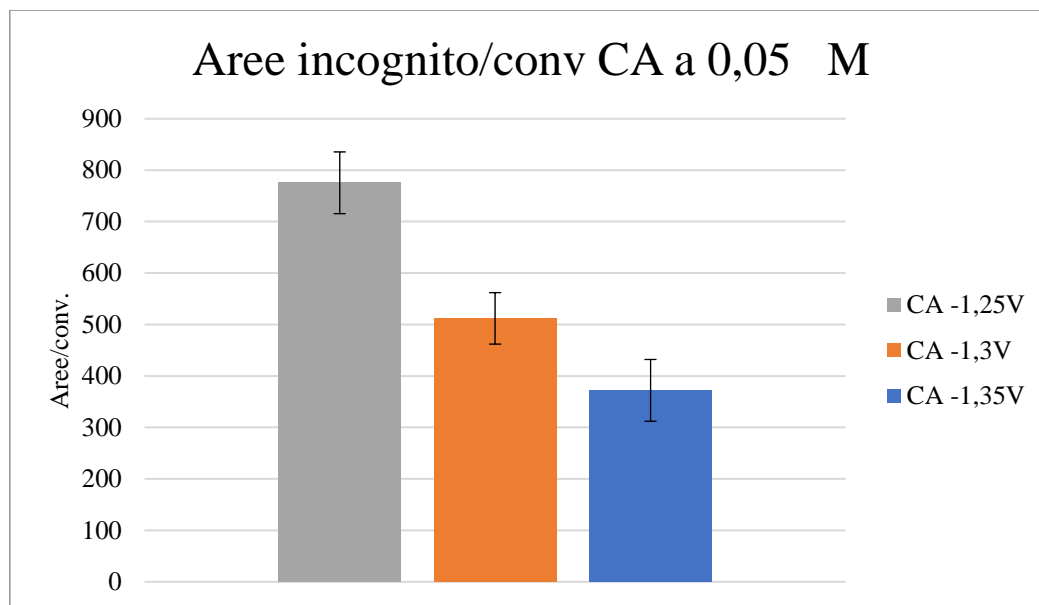


Figura 3.21 Confronto aree CA per le diverse prove.

Dalle prove cronopotenziometriche (figura 3.22), gli andamenti delle aree mostrano che la formazione del nostro incognito aumenta all'aumentare della densità di carica. Confrontando il grafico 3.5 con la figura 3.14 si osserva che la formazione del sottoprodotto aumenta al calare della selettività, al contrario di quanto visto per le cronoamperometrie. Comunque, considerando che all'aumentare della densità di carica applicata aumenta anche il valore medio di potenziale a cui avviene la riduzione, possiamo dire che l'andamento osservato nelle amperometrie coincide.

Tuttavia, c'è da considerare che anche in questo caso all'aumentare della densità di carica si osserva anche un calo della conversione di HMF, che sicuramente influisce sulla quantità finale di incognito formato.

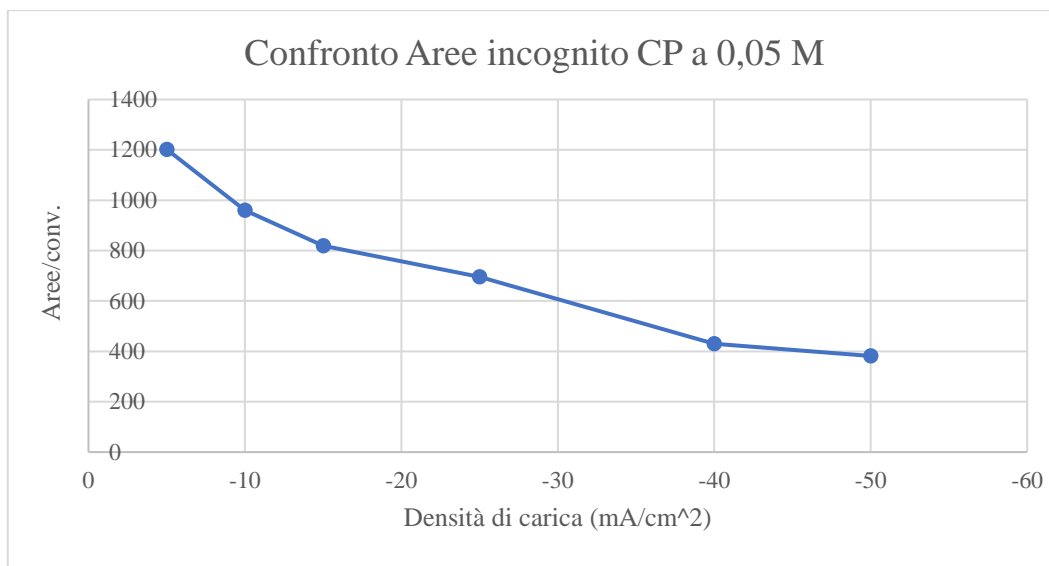


Figura 3.22 Confronto aree CP a densità di carica crescente.

Confrontando inoltre le CP e le CA, in generale le aree dell'incognito sono più basse per le CA piuttosto che per le CP, mentre per quel che riguarda gli andamenti generali sono simili, ovvero all'aumentare del voltaggio o della densità della corrente abbiamo una diminuzione dell'area del picco. Se si prendono in considerazione gli studi condotti fermando la CP prima del flesso (figura 3.23) si sono ottenuti risultati simili rispetto alle prove portate a completezza. Questo suggerisce come in realtà la formazione di questo prodotto incognito avvenga in larga parte nelle fasi iniziali della reazione.

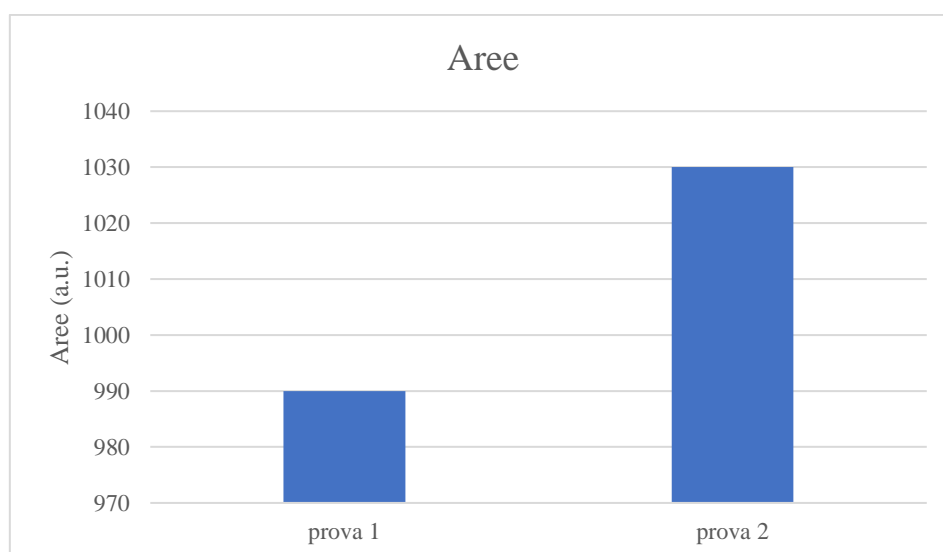


Figura 3.23 Risultati delle aree dell'incognito per le CP a -5 mA/cm^2 fermate prima del flesso.

La caratterizzazione della miscela di reazione è stata effettuata tramite ESI-MS, attraverso cui si sono ricercate informazioni sulla massa dei sottoprodotti di reazione (figura 3.24).

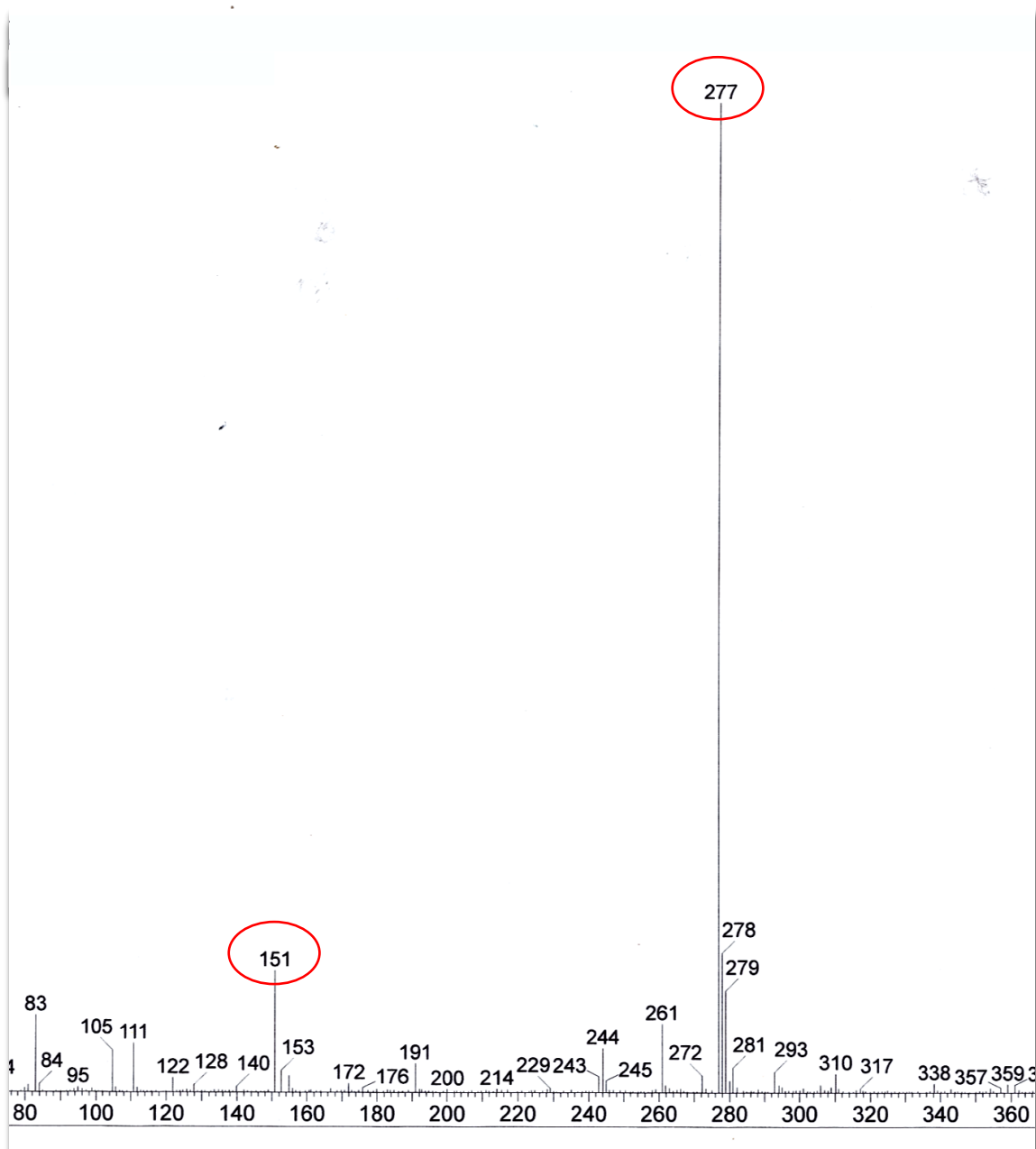


Figura 3.24 ESI-MS in positivo del grezzo di reazione con HMF 0.05M. Cerchiato in rosso le masse corrispondenti agli addotti di BHMF ($m=151$) e del prodotto incognito ($m=277$)

Lo spettro ESI mostra i segnali del prodotto principale (BHMF, 151 m/z, ovvero $128+23$ per via dell'addotto con il sodio). Vi è poi il picco base con massa 277 m/z, che si pensa possa essere riconducibile al coupling di due intermedi derivanti dall'HMF ottenute da una parziale riduzione del gruppo carbonile, probabilmente

attraverso un meccanismo radicalico. Ci sono infatti dei lavori che riportano come dal furfurale sia possibile ottenere dei dimeri attraverso dei processi elettrocatalitici, che passano per intermedi radicalici [65]. Essendo la struttura simile a quella dell'HMF possiamo ipotizzare che il processo sia circa il medesimo. Vi sono invece dei lavori atti alla formazione di polioli che partono dall'HMF e cataliticamente riescono anche loro a ottenere delle strutture dimeriche [66]. La massa del possibile dimero ipotizzato coinciderebbe con le strutture dimeriche da loro ottenute, e si verrebbe ad ottenere una molecola della seguente struttura, con massa 254 che con accoppiamento del Na porta ad una massa di 277, esattamente quella osservata nello spettro esaminato:

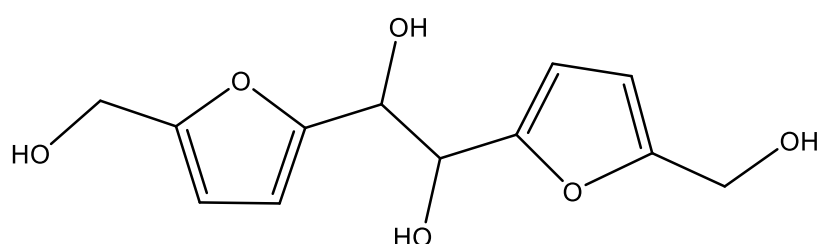


Figura 3.25 Struttura ipotetica del dimero ottenuto dall'HMF avente massa 254.

Il meccanismo ipotizzato per la formazione di questo dimero prevede la formazione di un intermedio radicalico generato dalla parziale riduzione dell'HMF che non viene però subito idrogenato a BHMF, ma reagisce con altri radicali dimerizzando. Questi vengono a formarsi a causa della carenza di idrogeno adsorbito nei siti vicini a quelli in cui si trova il radicale HMF. Il fenomeno infatti diventa più evidente con l'aumento della concentrazione di HMF, il quale va a saturare i siti attivi disponibili rendendo difficile l'adsorbimento d'idrogeno. A questo punto gli elettroni in arrivo sulla superficie dell'elettrocatalizzatore vanno ad attivare l'HMF, che inizia a reagire con sé stesso attraverso meccanismo di tipo radicalico.

Questo tipo di meccanismo può anche portare alla formazione di trimeri e piccoli oligomeri, anche questo osservabile dalla presenza di picchi sullo spettro con m/z superiore a 400 e non mostrati in figura.

Ad ogni modo, occorrono comunque ulteriori studi approfonditi per poter individuare con certezza una struttura definitiva di questo sottoprodotto, per poi cercare di ipotizzare un possibile meccanismo per la reazione.

3.7 Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori post reazione

Dopo reazione le schiume sono state caratterizzate per valutare eventuali cambiamenti nella struttura e nella morfologia delle stesse, avvenuti durante le prove catalitiche.

In questa prima parte verranno esaminati gli elettrocatalizzatori provate nelle diverse cronoamperometrie. Dalle caratterizzazioni non sono emerse delle grandi differenze tra le schiume, di conseguenza vengono presentate solo alcune delle immagini acquisite a scopo esemplificativo.

Dalle immagini SEM (figura 3.26), si può osservare che la schiuma presenta uno strato di argento depositato omogeneo, sono visibili strutture di tipo dendritico soprattutto sui bordi dei pori e in alcuni casi anche nelle zone interne della superficie, comunque in numero non elevato.

Non si osservano quindi grosse differenze nella morfologia della schiuma rispetto alla stessa prima di reazione.

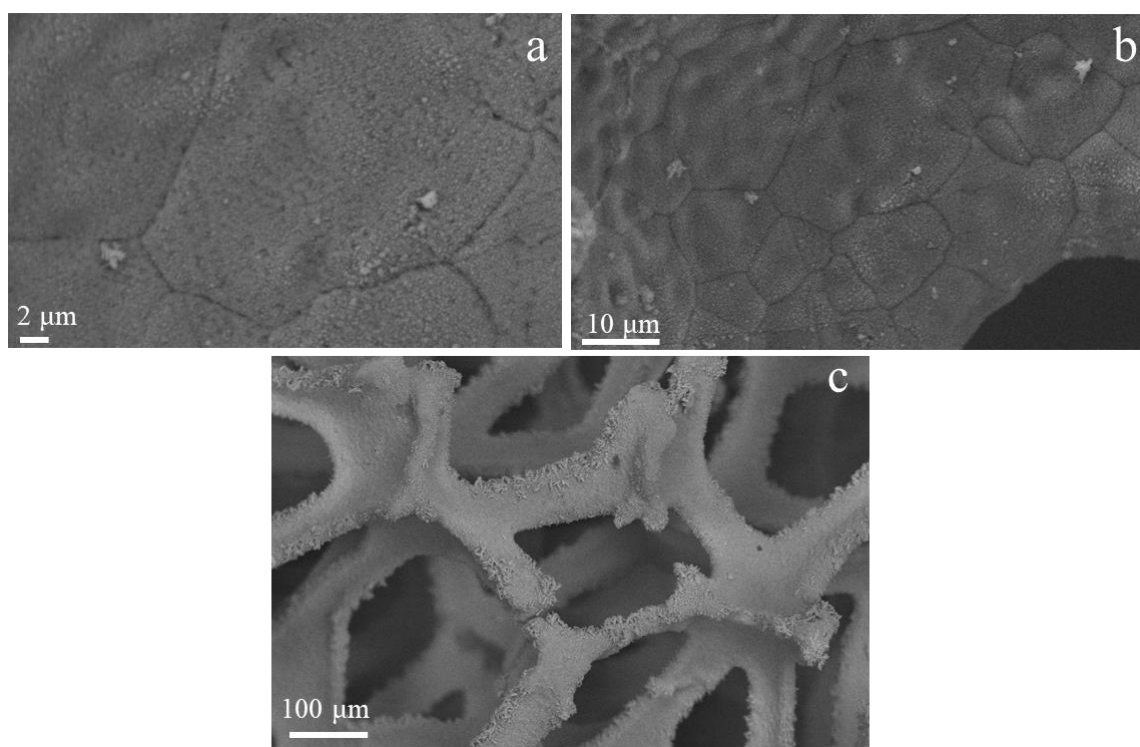


Figura 3.26 Immagini SEM di elettrocatalizzatori Ag/Cu, provato mediante cronoamperometrie, dopo le prove catalitiche.

I risultati dell'EDS (figura 3.27) invece ci indicano la presenza di specie ossidate sulla superficie. Gli spettri Raman (figura 3.28), mostrano le bande appartenenti alle specie ossidate del rame (in particolare Cu_2O), ma comunque con segnali deboli, quindi non presenti in grande quantità, tanto che non vengono rivelati all'XRD (figura 3.29). Non si trova invece presenza di ossidi di Ag.

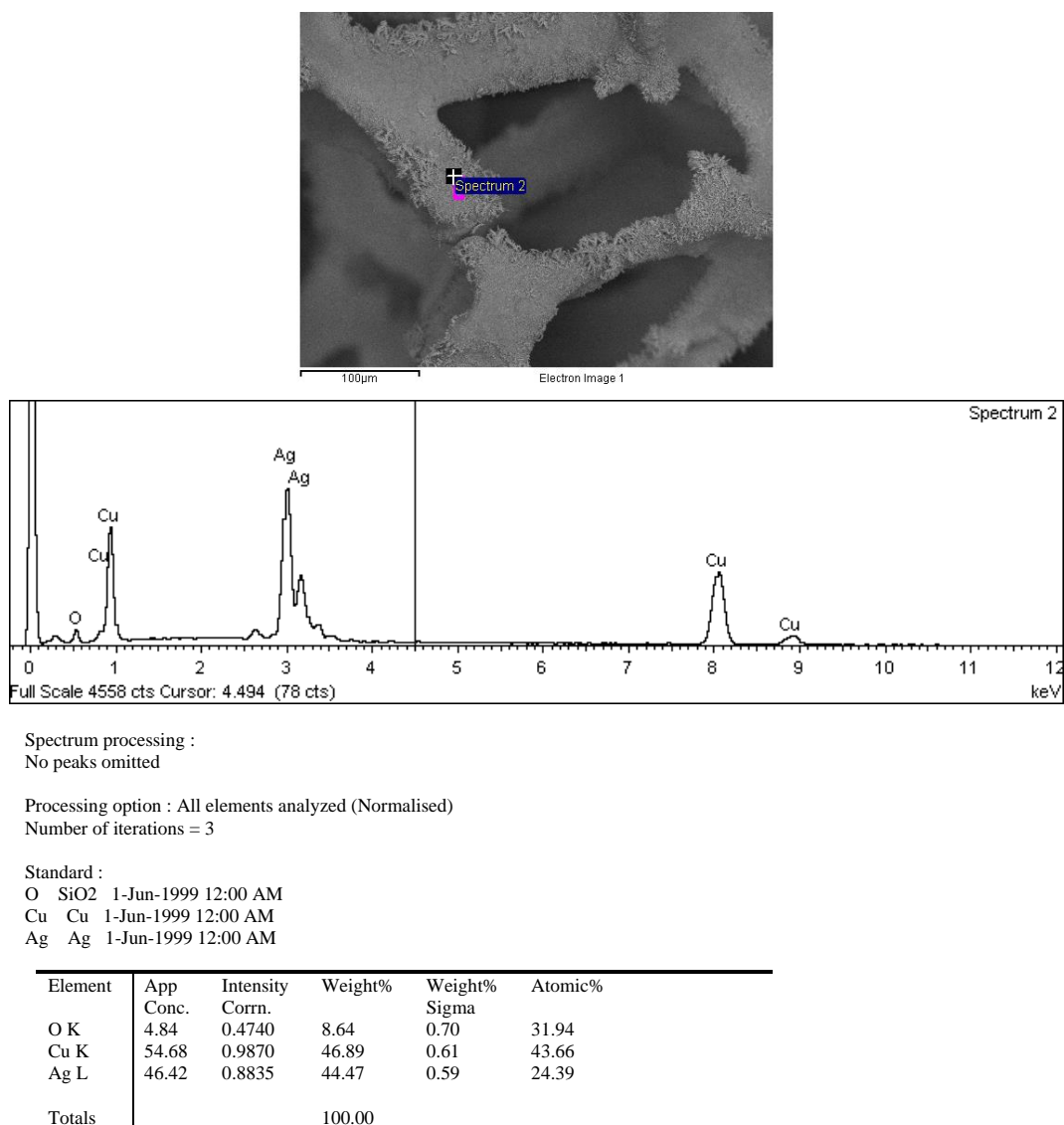


Figura 3.27 Risultati delle analisi EDS per un elettrocatalizzatore Ag/Cu, provato mediante cronoamperometrie, dopo le prove catalitiche.

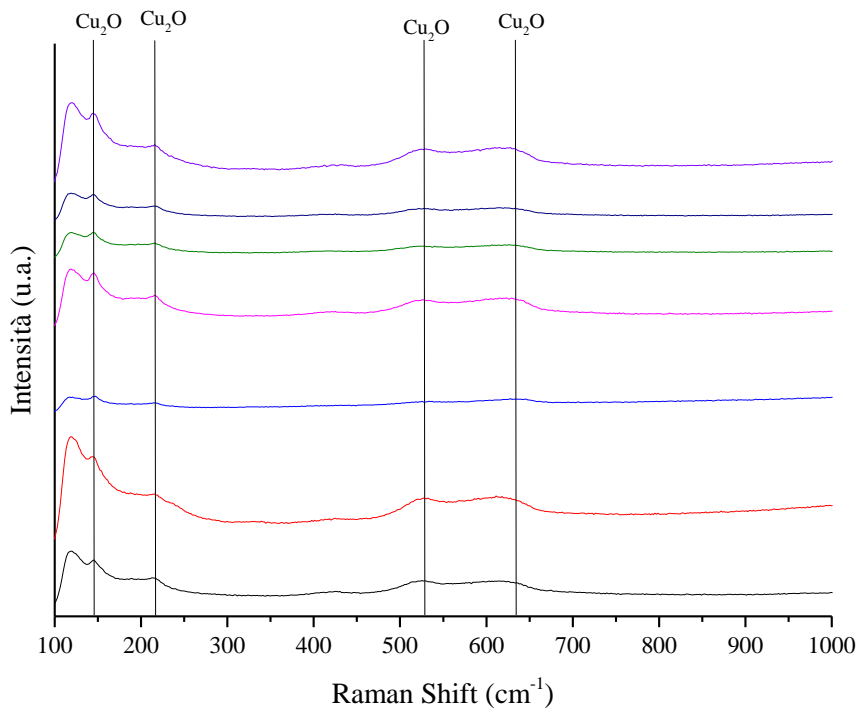


Figura 3.28 Spettro Raman per un elettrocatalizzatore Ag/Cu, provato mediante cronoamperometrie, dopo le prove catalitiche.

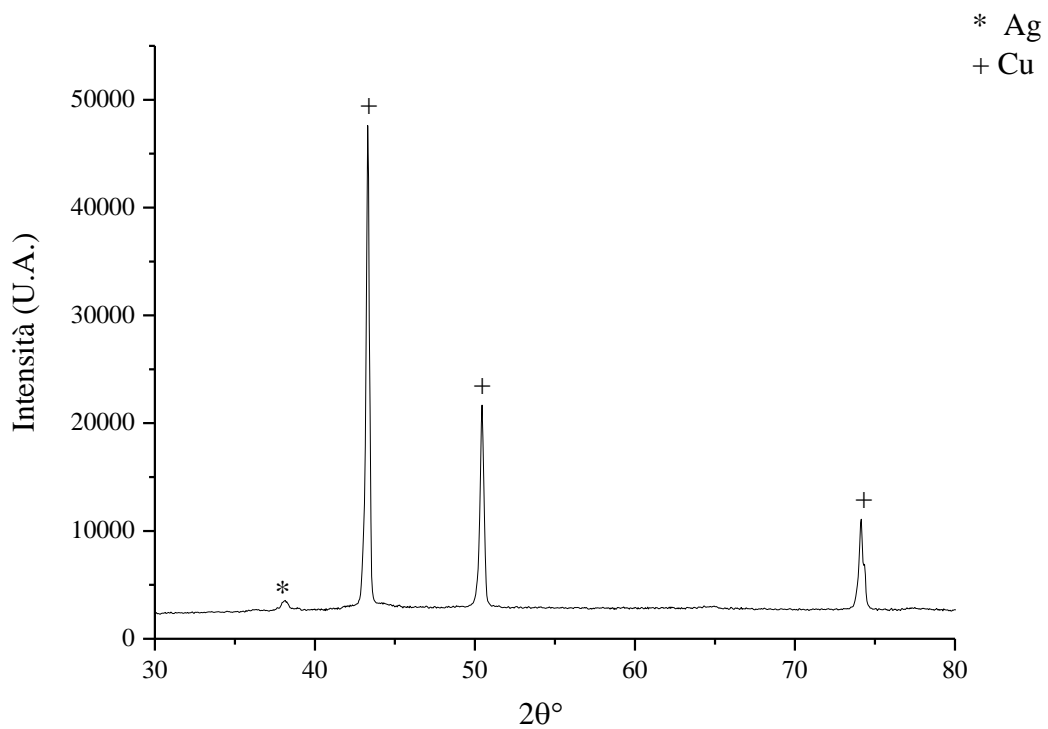


Figura 3.29 Diffrattogramma XRD per una schiuma Ag/Cu, provata mediante cronoamperometria, dopo le prove catalitiche.

Anche per i catalizzatori sottoposti a cronopotenziometria sono stati illustrati alcuni risultati ottenuti con questa tecnica amperometrica, in quanto risultano tutte molto simili tra loro a prescindere dalle condizioni di densità di carica applicate.

In questo caso, dalle immagini SEM (figura 3.30), si osservano ancora strutture di tipo dendritico sui bordi delle celle e in parte anche sulla superficie interna. La figura 3.30a mostra il ricoprimento di argento che appare anche in questo caso omogeneo. Le schiume quindi non mostrano differenze significative rispetto al catalizzatore prima di reazione, né tantomeno rispetto alle schiume utilizzate nelle cronoamperometrie.

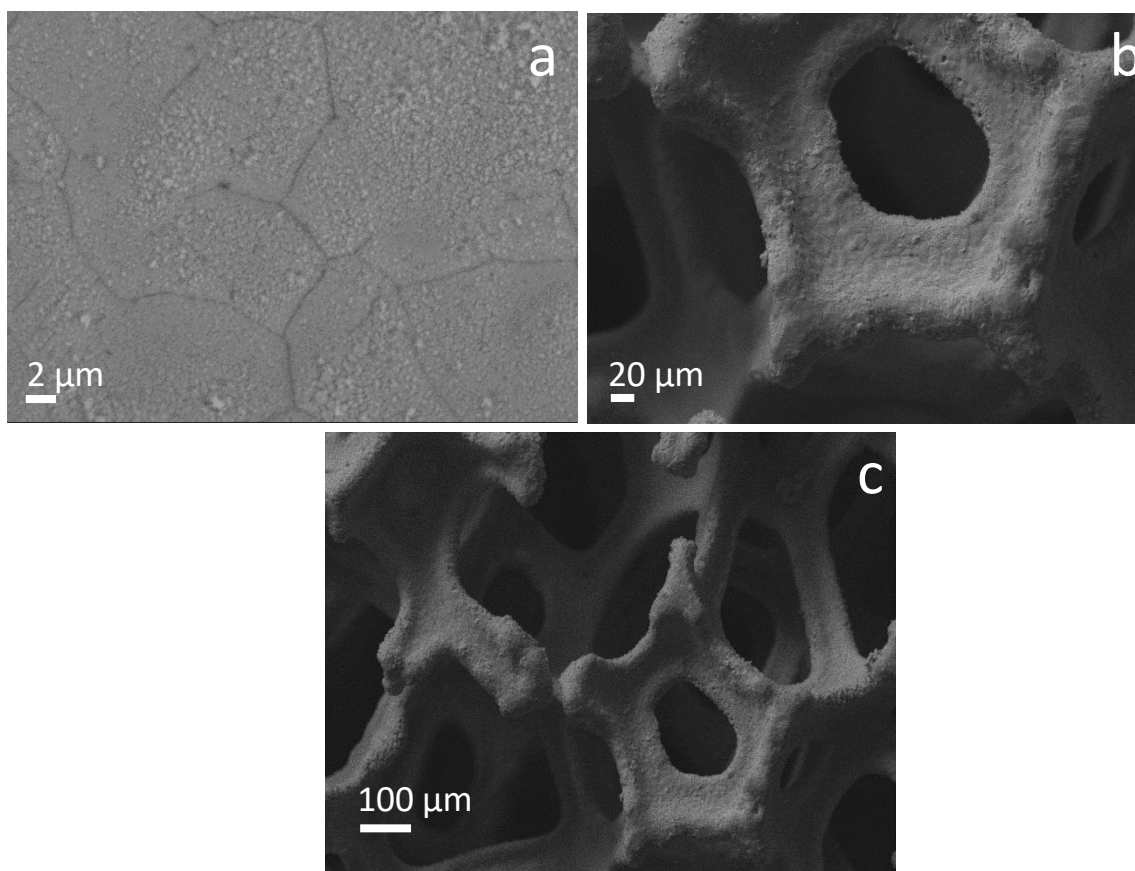
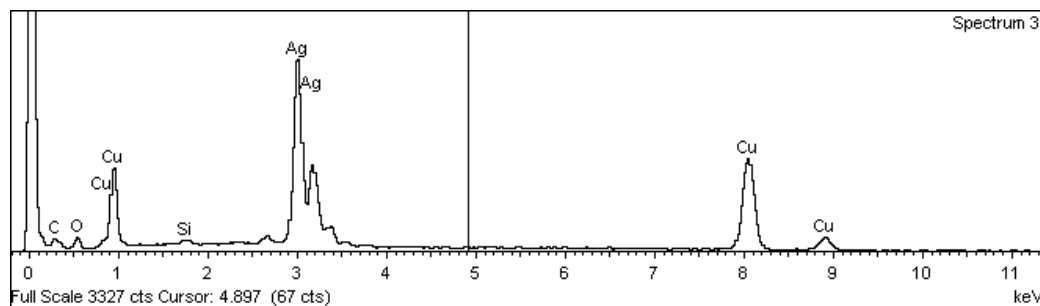
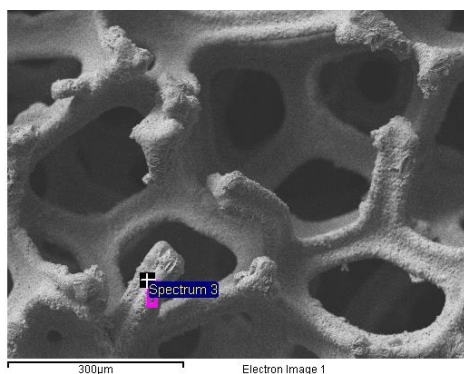


Figura 3.30 Immagini SEM di elettrocatalizzatori Ag/Cu, provati mediante cronopotenziometrie, dopo le prove catalitiche.

L'EDS e il Raman (rispettivamente figure 3.31 e 3.32) mostrano i medesimi risultati rispetto a quanto detto per le prove cronoamperometriche. Il diffrattogramma XRD in figura 3.33 presenta i picchi caratteristici del Cu^0 , e di Ag^0 ; non sono presenti picchi di riferimento per ossidi di rame o argento, che invece erano presenti nelle caratterizzazioni pre-reazione.



Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
Ag Ag 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	2.91	0.5539	3.91	0.71	17.55
O K	3.85	0.4634	6.19	0.66	20.83
Si K	0.31	0.6481	0.36	0.11	0.69
Cu K	61.20	0.9795	46.50	0.69	39.43
Ag L	50.89	0.8801	43.04	0.66	21.50
Totals			100.00		

Figura 3.31 Risultati delle analisi EDS per un elettrocatalizzatore Ag/Cu, provato mediante cronopotenziometria, dopo le prove catalitiche.

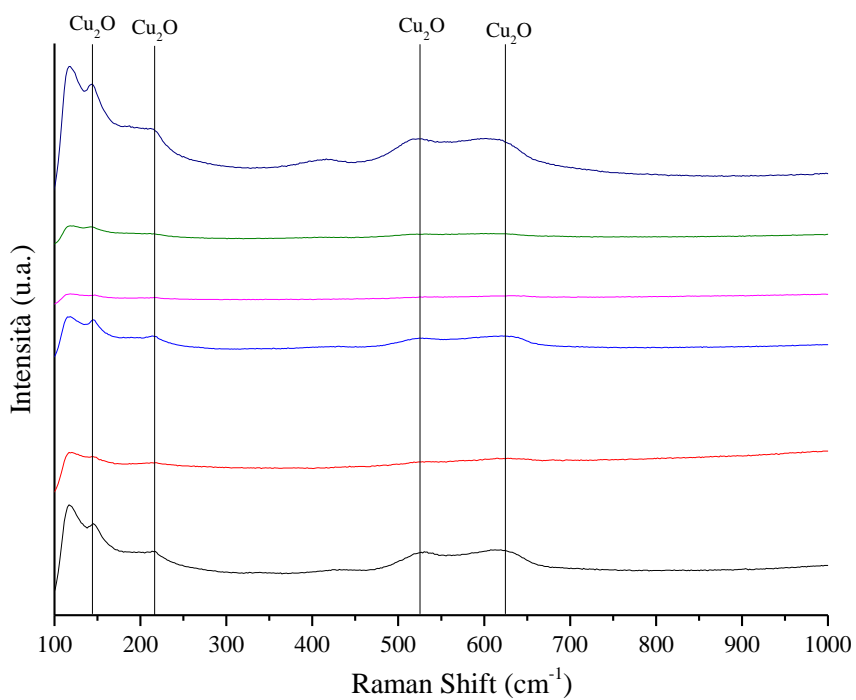


Figura 3.32 Spettro Raman per un elettrocatalizzatore Ag/Cu, provato mediante cronopotenziometria, dopo le prove catalitiche.

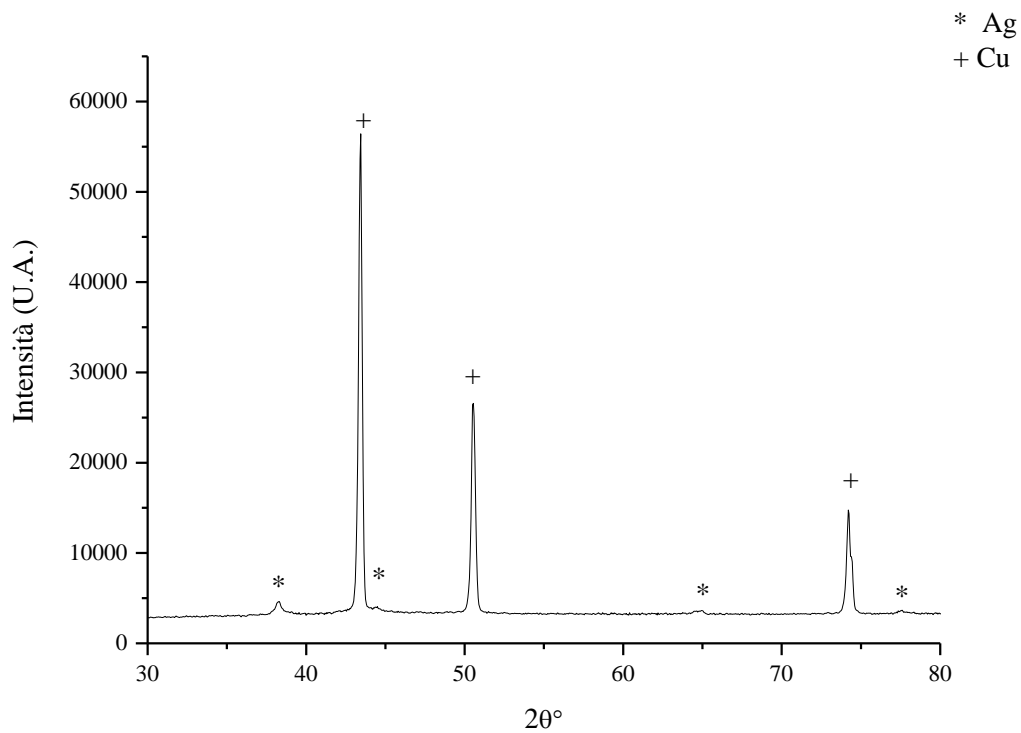


Figura 3.33 Diffrattogramma XRD per una schiuma Ag/Cu, provata mediante cronopotenziometria, dopo le prove catalitiche.

Per entrambe le schiume si è quindi osservata una riduzione dell'intensità dei picchi appartenenti agli ossidi di rame (o una loro scomparsa agli XRD), rispetto al catalizzatore prima di reazione, riconducibile ad una diminuzione della loro presenza sulla superficie. Questo si può supporre sia dovuto ai cicli di riduzione a cui si sottopone la schiuma, che possono andare a ridurre le specie ossidate di rame.

4. Conclusioni

Nel lavoro di tesi presentato si sono studiati i parametri di reazione e la loro influenza nella elettroriduzione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale a 2,5-bis(idrossimetil)furano, usando degli elettrocatalizzatori di rame e argento preparati per elettrodeposizione.

Lo studio è partito dai dati sulle prestazioni catalitiche ottenuti a diverse concentrazioni di HMF, effettuati a $-1,3\text{V vs SCE}$. Dai risultati si evince che all'aumentare della concentrazione la selettività in BHMF decresce dal 99% all'86%, a fronte di un aumento della conversione.

Al fine di migliorare la selettività a 0,05M si è deciso modificare il potenziale di lavoro, svolgendo le reazioni a $-1,25\text{ V}$ e $-1,35\text{ V vs SCE}$. Le prestazioni migliori si sono ottenute a $-1,25\text{V vs SCE}$, con la selettività che ha raggiunto il 95%, questo perché a potenziali meno catodici la riduzione selettiva è favorita rispetto ad altri processi competitivi. Tuttavia, le produttività sono molto basse, per via dei lunghi tempi di reazione.

Le prove svolte applicando una densità di carica costante mostrano invece dei risultati concordanti tra di loro, per quel che riguarda conversione, selettività ed efficienza faradica, ed in particolare per le prove presentate a -5 mA/cm^2 e -15 mA/cm^2 . Più in generale si nota un aumento di selettività all'aumentare della densità di corrente, mentre l'efficienza faradica tende a rimanere a un valore circa costante. Diminuisce invece la conversione.

Le prove a densità di carica indicano una possibile attivazione degli elettrocatalizzatori. Confrontando i risultati ottenuti nelle prove eseguite a -5mA/cm^2 alternando delle CP a densità di carica più alta, si è notato un aumento della selettività, che è cresciuta dal 70% della prima prova a circa 85% delle altre due, a parità di conversione.

Confrontando le due modalità di reazione utilizzate si può concludere che al momento le prove a potenziale costante risultano essere il metodo migliore per la riduzione selettiva di HMF a BHMF. Attraverso le CA si sono infatti ottenute selettività fino al 95% a seconda del potenziale applicato, con conversioni prossime al 100% ed FE

superiori al 90%. Invece con le CP si sono ottenute selettività e conversione massime dell'85% ad elevate densità di corrente, con FE attorno al 70%.

Nonostante la prova a -1,25 V vs SCE abbia fornito i risultati migliori, non è possibile utilizzare questo valore di potenziale per via dei lunghi tempi di reazione necessari, quindi il potenziale di -1,3V vs SCE resta al momento quello che fornisce le migliori prestazioni in termini di selettività e produttività.

Bibliografia

- [1] Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov e T. F. Jaramillo, *Science*, vol. 355, p. 6321, 2017.
- [2] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/ALL/?uri=CELEX%3A32009L0028>, «Direttiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo e del Governo,» [Online].
- [3] J. Y. Zhu e x. s. Zhuang, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, pp. 583-598, 2012.
- [4] F. R. Amin, H. Khalid, S. R. H. Zhang, R. Zhang, G. Liu e C. Chen, *AMB Express*, vol. 7, n. 72, 2017.
- [5] B. Volynets, F. Ein-Mozaffari e Y. Dahman, *Green Processing and Synthesis*, vol. 6, pp. 1-22, 2017.
- [6] P. F. H. Harmsen, W. J. J. Huijgen, L. M. B. López e R. R. C. Bakker, *Energy research centre of Neitherslands*, 2010.
- [7] M. D. Kärkäs, B. S. Matsuura, T. M. Monos, G. Magallanes e C. R. J. Stephenson, *Organic and Biomolecular Chemistry*, vol. 14, pp. 1853-1914, 2016.
- [8] R. Ravindran e A. K. Jaiswal, *Bioengineering*, vol. 3, n. 30, p. 22, 2016.
- [9] L. Capolupo e V. Faraco, *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 100, pp. 9451-9467, 2016.
- [10] M. Badiei, N. Asimb, J. M. Jahima e K. Sopian, *APCBEE Procedia*, vol. 9, p. 170–174, 2014.
- [11] M. M. Ibrahim, W. K. El-Zawawy, Y. R. Abdel-Fattah, N. A. Soliman e F. A. Agblevor, *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, pp. 720-726, 2011.
- [12] J. S. Bak, J. K. Ko, I. G. Choi, Y. C. Park, J. H. Seo e K. H. Kim, *J. S. Bak, J. K. Ko, I. G. Choi, Y. C. Park, J. H. Seo, K. H. Kim, Fungal pretreatment of lignocellulose*, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 104, p. 471–482, 2009.
- [13] B. Kamm, M. Kamm e P. Gruber, «SK Biorefinery systems – An overview, in *Biorefineries – Industrial Processes and Products (Status Quo and Future Directions)*,» Weinheim, Kamm B.; Gruber P.R.; Kamm M., 2006.

- [14] O. Ajao, M. Marinova, O. Savadogo e J. Paris, *Industrial Crops and Products*, vol. 126, pp. 250-260, 2018.
- [15] J. H. Clark, *Green chemistry*, pp. 1-8, 1999.
- [16] Y. Roman-Leshkov, J. Chheda e J. Dumesic, *Science*, vol. 312, p. 1933–1937, 2006.
- [17] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade e A. M. C. Afonso, *Green Chemistry*, vol. 13, pp. 754-793., 2011.
- [18] F. Menegazzo, E. Ghedini e M. Signoretto, *Molecules*, vol. 23, n. 2201, 2018.
- [19] R.-J. v. Putten, J. v. d. Waal, E. d. Jong, C. Rasrendra, H. Heeres e J. d. Vries, *Chem. Rev.*, n. 113, pp. 1499-1597, 2013.
- [20] M. J. Antal, W. S. L. Mok e G. N. Richards, *Carbohydr. Res.*, vol. 199, pp. 91-109, 1990.
- [21] A. Amarasekara, L. Williams e C. Ebede, *Carbohydr. Res.*, vol. 343, pp. 3021-3024, 2008.
- [22] H. Zhao, J. Holladay, H. Brown e Z. Zhang, *Science*, vol. 316, p. 1597–1600, 2007.
- [23] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, T. Aida, C. Levy, K. Sue e H. Inomata, *Carbohydr. Res.*, vol. 340, p. 1925–1930, 2005.
- [24] L. Mika, E. Cséfalvay e Á. Németh, *Chem. Rev.*, n. 118, p. 505–613, 2018.
- [25] B. Cämmerer, B. L. Wedzicha e L. W. Kroh, *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 2099, p. 261, 1999.
- [26] K. Kohli, R. Prajapati e B. Sharma, *Energies*, vol. 12, p. 233, 2019.
- [27] G. Huber, S. Iborra e A. Corma, *Chem. Rev.*, vol. 106, pp. 4044-4098, 2006.
- [28] J. Long, Y. X. W. Zhao, H. Li e S. Yang, *Catalysts*, vol. 8, n. 633, 2018.
- [29] F. A. Kucherov, L. Romashov, K. I. Galkin e V. P. Ananikov, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 6, pp. 8064-8092, 2018.
- [30] X. Wang, X. Liang, J. Li e Q. Li, *Applied Catalys A: General*, pp. 85-95, 2019.
- [31] J. Mitra, X. Zhou e T. Rauchfuss, *Green Chem.*, vol. 17, pp. 307-313, 2015.

- [32] A. H. Motagamwala, W. Won, C. Sener, D. M. Alonso, C. T. Maravelias e J. A. Dumesic, *Science Advances*, vol. 4, n. 1, 2018.
- [33] X. Tang, J. Wei, N. Ding, Y. Sun, X. Zeng, L. Huc, S. Liud, T. Leie e L. Lin, *Renew. Sust. Energy Rev.*, vol. 77, pp. 287-296, 2017.
- [34] J. Ohyama, A. Esaki, Y. Yamamoto, S. Arai e A. Satsuma, *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 1013-1036, 2013.
- [35] M. Chatterjee, T. Ishizaka e H. Kawanami, *Green Chem.*, vol. 16, pp. 4734-4739, 2014.
- [36] R. Mazzoni, T. Pasini, G. Solinas, V. Zanotti, S. Albonetti e F. Cavani, *Dalton Trans*, vol. 43, pp. 10224-10234, 2014.
- [37] Y. Zhu, X. Kong, H. Zheng, G. Ding, Y. Zhu e Y. Li, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, pp. 4208-4217, 2015.
- [38] L. Yu, L. He, J. Chen, J. Zheng, L. Ye e H. Lin, *ChemCatChem*, vol. 7, pp. 1701-1707, 2015.
- [39] J. Masa e W. Schuhmann, *Nano Energy*, vol. 29, pp. 466-475, 2016.
- [40] A. Appleby e J. J. Zagal, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, pp. 1811-1832, 2011.
- [41] Y. Kwon, Y. Y. Birdja, S. Raoufmoghaddam e M. T. M. Koper, *ChemSusChem*, vol. 8, pp. 1745-1751, 2015.
- [42] J. J. Roylance, T. W. Kin e K.-S. Choi, *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 1840-1847, 2016.
- [43] W. Zhu, R. Zhang, F. Qu, A. M. Asiri e X. Sun, *chemcatchem*, vol. 9, pp. 1721-1743, 2017.
- [44] Y. Kwon, E. d. Jong, S. Raoufmoghaddam e M. T. M. Koper, *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 1659-1667, 2013.
- [45] L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou e S. Liu, *Renew. Sust. Energy Rev.*, vol. 74, pp. 230-257, 2017.
- [46] X. Shang, B. Dong, Y.-M. Chai e C.-G. Liu, *Science Bulletin*, vol. 63, pp. 853-876, 2018.
- [47] P.-C. Shen, Y. Lin, H. Wang, J.-H. Park, W. S. Leong, A.-Y. Lu, T. Palacios e J.

- Kong, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 65, n. 8452147, pp. 4040-4052, 2018.
- [48] A. Grodzicki, I. Lakomska, P. Piszczek, I. Szymańska e E. Szłyk, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, pp. 2232-2258, 2005.
- [49] A. Papaderakis, I. Mintsouli, J. Georgieva e S. Sotiropoulos, *Catalysts*, vol. 7, n. 80, 2017.
- [50] S. M. Alia, Y. S. Yan e B. S. Pivovar, *Catalysis and Technology*, vol. 4, pp. 3589-3600, 2014.
- [51] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez e G. Pinto, *Coatings*, vol. 8, n. 402, 2018.
- [52] Y. Gu, J. Liu, Q. Shengxiang, Y. Deng, X. Han, W. Hu e C. Zhong, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 690, pp. 228-238, 2017.
- [53] U. S. Mohanty, *J Appl Electrochem*, vol. 41, p. 257, 2011.
- [54] K. D. Vernon-Parry, *Ill-Vs Review*, vol. 13, n. 4, pp. 40-44, 2000.
- [55] A. Altomare e A. M. R. R. C. Cuocci, in *Inorganic Micro- and Nanomaterials: Synthesis and Characterization*, 2013, pp. 57-92.
- [56] [Online]. Available: <https://www.cif.iastate.edu/acide/xrd-tutorial/xrd>.
- [57] P. Rostron, S. Gaber e D. Gaber, *Int. J. Res. Eng. Technol.*, vol. 6, pp. 50-64, 2016.
- [58] E. B. S. Mendoza, J. Manriquez e L. A. Godinez, «Voltammetric Techniques,» in *Agricultural and Food Electroanalysis*, 2015, pp. 21-48.
- [59] J. Hoyos-Arbeláez, M. Vázquez e J. Contreras-Calderón, *Food Chemistry*, vol. 221, pp. 1371-1381, 2017.
- [60] D. Britz, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 1, pp. 379-382, 2006.
- [61] S. Sarkar, S. C. S. Lai e S. G. Lemay, *Micromachines*, vol. 7, n. 81, 2016.
- [62] D. C. Harris, in *Chimica Analitica Quantitativa*, Zanichelli, 2005, pp. 607-631.
- [63] D. C. Harris, in *Chimica Analitica Quantitativa*, Zanichelli, 2005, pp. 517-538.
- [64] I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simbürger e M. Schreiner, *e-PS*, vol. 9, pp.

1-8, 2012.

- [65] D. J. C. X. H. Chadderdon, J. E. Matthiesen, Y. Qiu, J. M. Carraher, J.-P. Tessonier e W. Li, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, pp. 14120-14128, 2017.
- [66] H. Zang, K. Wang, M. Zhang, R. Xie, L. Wang e E. Y.-X. Chen, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, n. 1777, 2018.