

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Ossidazione elettrocatalitica di glucosio su schiume di Nickel per la produzione selettiva di acido gluconico e acido glucarico

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Carla Maggetti

RELATORE

Chiar.ma Prof. Patricia Benito Martin

CORRELATORE

Dott. Giancosimo Sanghez De Luna

Parole chiave

D-Glucosio

Ossidazione elettrochimica

Schiuma metallica di Nichel

Acido Gluconico

Acido Glucarico

Riassunto

L'ossidazione selettiva di D-glucosio rappresenta una via di sintesi promettente per molte molecole piattaforma attualmente prodotte da fonti fossili non rinnovabili. Negli ultimi anni la catalisi elettrochimica si è imposta come metodo alternativo ai processi termocatalitici, grazie alla possibilità di rendere il processo completamente sostenibile, impiegando temperature e pressioni ambiente, solventi green ed energia elettrica da fonti rinnovabili. In questo lavoro di tesi è stata inizialmente confrontata l'attività di tre elettrocatalizzatori, basati su schiume di Ni a cella aperta, verso l'ossidazione elettrochimica del glucosio ad acido gluconico e acido glucarico: una schiuma utilizzata tal quale, una calcinata a 500°C per un'ora e una elettrodepositata con nanoparticelle di Ni). Il catalizzatore calcinato è risultato essere il più attivo. Successivamente sono state studiate le prestazioni di questo catalizzatore al variare delle condizioni di reazione: il potenziale (da 0,50V a 1,0V vs SCE), la concentrazione di D-Glucosio (0,01M 0,05M e 0,10M) e la concentrazione di NaOH (0,10M e 1,0M). Il confronto delle prestazioni è stato eseguito esaminando i risultati in termini di conversione di glucosio, selettività ed efficienza faradica in acido gluconico e acido glucarico ottenuti dalle analisi HPLC della miscela di reazione.

L'utilizzo del catalizzatore di Ni calcinato per l'ossidazione una soluzione di D-glucosio 0,05M a 0,80V vs SCE e con NaOH 0,10M ha fornito i risultati migliori.

Abstract

The selective electro-oxidation of D-glucose represents a promising way for the synthesis of many platform molecules, currently produced from non-renewable fossil fuels. Electrocatalysis is gaining considerable interest as an alternative to the thermochemical process, since it allows the process to be sustainable by operating at room temperature and pressure as well as using green solvents and electricity produced from renewable sources. In this work, the activity of three electrocatalysts, based on open cell Ni foams, towards the electrochemical oxidation of glucose to gluconic acid and glucaric acid was initially compared: a Ni bare foam, and Ni foams calcined at 500 °C for one hour and electrodeposited with Ni NP nanoparticles. The calcined foam turned out to be the most efficient. Then, the performance of this Ni calcined electrocatalyst was studied varying the reaction conditions, such as the potential applied

(from 0,5V to 1,0V vs SCE), D-glucose concentration (0,01M, 0,05M and 0,10M) and NaOH concentration (0,10M and 1,0M). The activity of the electrocatalysts was evaluated in terms of glucose conversion, gluconic and gluconic acid selectivity and faradic efficiency.

The best results were obtained over a Ni calcined foam with a 0,05M solution of D-glucose and 0,10M of NaOH at a 0,80V vs SCE potential.

Sommario

<i>Scopo della tesi</i>	
1.1 La Bioraffineria	2
1.1.1 <i>Biomasse lignocellulosiche</i>	3
1.2 Pretrattamenti della biomassa lignocellulosica	9
1.2.1 <i>Trattamenti fisici</i>	10
1.2.2 <i>Trattamenti chimico-fisici</i>	10
1.2.3 <i>Trattamenti chimici</i>	13
1.2.4 <i>Trattamenti termo-chimici</i>	15
1.2.5 <i>Trattamenti biologici</i>	15
1.3 Il Glucosio e i suoi derivati	16
1.3.1 <i>Prodotti di ossidazione del glucosio</i>	19
1.3.2 <i>Acido Gluconico e Acido Glucarico</i>	21
1.4 Elettrocatalisi	29
1.4.1 <i>Cenni teorici sulle ossidazioni elettrocatalitiche</i>	35
1.4.2 <i>Ossidazione elettrocatalitica del Glucosio</i>	39
1.4.3 <i>Elettro-catalizzatori ad elevata area superficiale</i>	48
1.4.4 <i>Metodi di elettrodeposizione</i>	49
2.1 Materiali e reagenti utilizzati	51
2.2 Preparazione degli elettrocatalizzatori	51
2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori	52
2.3.1 <i>Analisi SEM-EDS</i>	52
2.3.2 <i>Spettroscopia Raman</i>	55
2.3.3 <i>Diffrazione a raggi X</i>	56
2.4 Studio elettrochimico della reazione di ossidazione di glucosio	58
2.5 Analisi dei prodotti di reazione	63
2.5.1 <i>Cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC)</i>	63

3. Risultati e discussione	66
3.1 Confronto delle prestazioni dei catalizzatori	66
3.1.1 <i>Caratterizzazione chimico-fisica delle schiume di nichel pre-reazione</i>	66
3.1.2 <i>Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori pre-reazione</i>	69
3.1.3 <i>Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del D-Glucosio tramite cronoamperometria.</i> ..	72
3.1.4 <i>Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori post-reazione</i>	74
3.1.5 <i>Caratterizzazione chimico-fisica delle schiume di nichel post-reazione</i>	75
3.2 Confronto delle prestazioni dei potenziali applicati	78
3.3 Confronto delle prestazioni di soluzioni di glucosio a diversa concentrazione	79
3.3.1 <i>Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori pre-reazione</i>	80
3.3.2 <i>Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del D-Glucosio tramite cronoamperometria.</i> ..	80
3.4 Confronto delle prestazioni di soluzioni di NaOH a diversa concentrazione	81
3.4.1 <i>Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori pre-reazione</i>	82
3.4.2 <i>Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del D-Glucosio tramite cronoamperometria.</i> ..	83
3.5 Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori post-reazione	84
4. Conclusioni	88
Bibliografia	89

Scopo della tesi

Oggigiorno la riduzione della dipendenza globale dalle fonti fossili costituisce la sfida più impegnativa che il settore scientifico abbia mai affrontato. La biomassa rappresenta l'alternativa alle fonti fossili per la produzione di composti chimici ad alto valore aggiunto, partendo sostanzialmente da scarti provenienti da altre industrie. Grazie alla loro variabilità chimica è possibile valorizzare la biomassa facendone biocarburanti o molecole piattaforma, per affiancare o sostituire i prodotti ottenuti da materie prime non rinnovabili.

Una delle molecole piattaforma più importanti è il D-glucosio, ottenuto dalla depolimerizzazione della cellulosa, dalla cui ossidazione si riescono a ricavare numerose molecole, tra cui l'acido gluconico (GO) e l'acido glucarico (GA). Questi due prodotti trovano molteplici applicazioni nell'industria farmaceutica, alimentare o delle materie plastiche; dall'acido glucarico, infatti, si ricava l'acido adipico, precursore del nylon. Attualmente questi prodotti sono interamente ottenuti da fonti fossili e con processi termocatalitici che impiegano ossidanti forti e inquinanti, come HNO_3 .

Un'alternativa più sostenibile ai processi termocatalitici è rappresentata dall'elettrocatalisi, un ramo della catalisi sviluppatosi principalmente negli ultimi anni e che ha ottenuto un notevole interesse poiché permette l'utilizzo di temperature e pressioni ambiente, l'impiego di solventi green, come l'acqua, da cui vengono generate in-situ le specie ossidanti. Inoltre, il processo può essere reso completamente sostenibile qualora si utilizzino substrati derivanti da biomasse ed energia elettrica da fonti rinnovabili.

Nei lavori precedenti del gruppo di ricerca si è visto come il nickel rappresenti un materiale molto promettente per l'elettro-ossidazione selettiva di D-glucosio e, in questo contesto, il presente lavoro di tesi si è posto l'obiettivo di andare a studiare come le condizioni di reazione influenzino la selettività verso gli acidi gluconico e glucarico.

Sono stati provati tre differenti elettrocatalizzatori basati su schiume di Ni a cella aperta, utilizzate tal quali, calcinate in muffola a 500 °C per un'ora o come supporto sul quale è stato elettro-depositato uno strato superficiale di nanoparticelle di Ni.

Una volta identificato il catalizzatore più performante si è andati ad analizzare l'effetto del potenziale applicato (da 0,5V a 1,0V), la concentrazione di D-glucosio (0,01M, 0,05M e 0,10M) e la concentrazione di NaOH (0,10M e 1,0M).

1. Introduzione

Le emissioni globali di CO₂ nel 2018 hanno raggiunto il massimo storico di 33.5 miliardi di tonnellate, mantenendo un livello simile nel 2019 con un ribasso dell'1%. Questo incremento è dovuto principalmente all'aumento della richiesta di energia primaria, che ha raggiunto le 5,4 miliardi di toe (tons of oil equivalent), il valore più alto registrato dal 2010. La generazione di elettricità e calore, assieme al settore dei trasporti, sono i responsabili di circa due terzi delle emissioni totali di CO₂, il resto invece è diviso tra l'industria e i servizi residenziali, commerciali e pubblici [1].

È noto che l'utilizzo di combustibili fossili rappresenta la principale causa di emissione di gas a effetto serra (greenhouse gasses - GHG). Queste ultime sono aumentate di 12,6 GtCO₂ equivalenti tra il 1990 ed il 2015, mentre in altri settori (processi industriali, agricoltura, ecc) si è registrato un incremento totale di 2,7 GtCO₂.

Le emissioni globali di CO₂ derivanti dal settore energetico ricoprono circa i tre quarti delle emissioni totali di GHG e rappresentano il principale fattore del surriscaldamento globale, come riportato nella review annuale riferita al 2018, redatta dalla International Energy Agency (IEA), [1]. Inoltre, bisogna anche considerare la disponibilità sempre più ridotta di combustibili fossili, i quali, si stima, andranno ad esaurirsi completamente entro 150 anni [3].

In quest'ottica la IEA, nella sua review "World Energy Outlook 2019", delinea tre scenari possibili:

"Lo *Scenario Politiche Correnti (Current Policies Scenario)* mostra cosa accadrebbe se il mondo continuasse a muoversi lungo la traiettoria attuale, quindi senza apportare alcuna modifica alle politiche oggi in vigore. In questo scenario, la domanda di energia cresce dell'1,3% l'anno da qui al 2040, causando un inarrestabile aumento delle emissioni derivanti dal settore energetico";

"Lo *Scenario Politiche Dichiarate (Stated Policies Scenario)* considera le intenzioni politiche odierne e prevede un incremento nella richiesta energetica dell'1% annuo da qui al 2040. Secondo questo scenario, le energie da fonti rinnovabili, guidate dal solare, sopperiscono per la metà a questa richiesta, mentre il gas naturale ad un altro terzo. Inoltre, la domanda di petrolio dovrebbe stabilizzarsi nei futuri 30 anni, assieme alla domanda di carbone".

"Lo *Scenario Sviluppo Sostenibile (Sustainable Development Scenario)* delinea la traiettoria che consente di raggiungere pienamente gli obiettivi di sviluppo sostenibile

legati all'energia. Questo traccia un percorso tale da permettere il contenimento dell'aumento della temperatura mondiale al di sotto dei 2°C. Le emissioni si riducono significativamente in tutti gli ambiti del sistema grazie all'impiego di una molteplicità di fonti e tecnologie in grado di fornire servizi energetici a tutti in modo efficiente e a prezzi abbordabili" [4].

Appare quindi evidente la necessità di ridurre la dipendenza da queste materie prime attraverso la ricerca di nuove tecnologie e l'ottimizzazione di sistemi in grado di produrre energia e materiali da fonti rinnovabili e nello stesso tempo salvaguardare l'ambiente.

Una fonte viene definita rinnovabile se si rigenera in un tempo minore rispetto alla velocità alla quale viene consumata. L'energia eolica, geotermica, solare e idroelettrica ne sono un esempio. Accanto a queste, l'utilizzo e la trasformazione della biomassa rappresenta oggi uno dei metodi più investigati per produrre combustibili e sostanze chimiche.

1.1 La Bioraffineria

In un contesto economico in cui ci si dirige verso un'economia più sostenibile, basata sulle biomasse, la bioraffineria rappresenta il modello principale di sviluppo che permette un utilizzo efficiente delle materie prime disponibili, in modo da ottenere numerosi prodotti, pur rispettando l'ambiente e attuando la filosofia dello "zero waste".

Per bioraffineria si intende l'insieme dei processi di trasformazione della biomassa in prodotti commerciabili ed energia, con l'obiettivo finale di sostituire nel tempo l'industria petrolchimica (Figura 1.1).

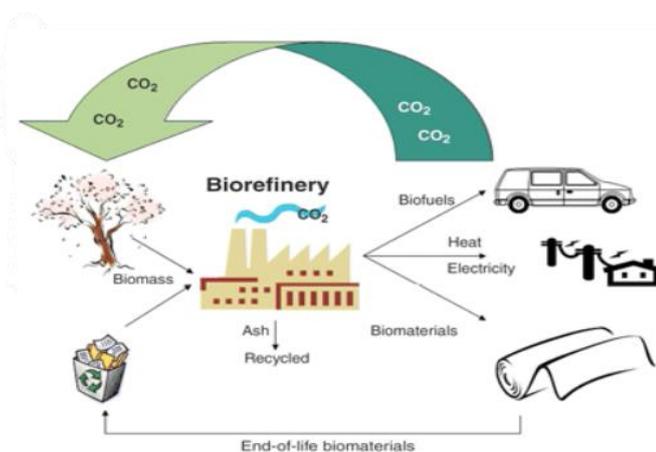


Figura 1.1 Esempio di ciclo di sfruttamento della biomassa in una bioraffineria [5]

La Direttiva Europea 2009/28/CE definisce la biomassa come “la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall’agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l’acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani” [6].

Grazie alla complessità chimica propria delle sostanze biologiche, quasi tutti i materiali prodotti a partire da risorse fossili potrebbero essere sostituiti dalla loro controparte biologica, poiché le numerose funzionalità presenti nei monomeri che la costituiscono possono semplificare il processo di produzione di composti chimici specifici e limitare la quantità di sottoprodotti e materiali di scarto.

In base alla loro origine si ottengono biomasse con diverse caratteristiche e composizione, si possono quindi distinguere tre tipi di materie prime:

- Biomasse di prima generazione: derivante da colture agricole e sottratte all’industria agroalimentare e, quindi, in concorrenza con essa. Vengono ottenute in genere da zucchero, amido, verdura, grassi di origine animale e vegetale, semi o cereali;
- Biomasse di seconda generazione: derivante da colture non alimentari, materiali lignocellulosici come i residui agricoli, scarti di lavorazioni e rifiuti da smaltire;
- Biomasse di terza generazione: derivante dal trattamento di alghe marine.

L’utilizzo di biomasse lignocellulosiche si inserisce perfettamente all’interno dei principi della green chemistry per cui è possibile produrre prodotti di interesse commerciale a partire da materiali di scarto.

1.1.1 Biomasse lignocellulosiche

I materiali lignocellulosici differiscono da specie a specie, tuttavia i costituenti principali comuni sono:

40-50% di **cellulosa** (Figura 1.2), un polimero costituito da unità *β -D-glucopiranosiche* condensate tra loro con legami β -1,4-glicosidici. L’unità ripetente della cellulosa è il cellobiosio, poiché le molecole di glucosio sono ruotate di 180 gradi rispetto a quelle adiacenti. Questa rotazione porta la cellulosa ad essere altamente simmetrica, poiché ogni lato della catena presenta un uguale numero di gruppi idrossilici. Il grado di

polimerizzazione della cellulosa è compreso in un range tra 500 e 15000. Nella cellulosa, gli atomi di idrogeno si collocano tutti nelle posizioni assiali, mentre i gruppi idrossilici in quelle equatoriali. Questi ultimi possono formare legami a idrogeno inter- e intra-molecolari con gli idrossili vicini, conferendo alla cellulosa un alto grado di cristallinità in una struttura formata da piani paralleli. I legami a idrogeno nella direzione a sono a forza media (15 kcal mol^{-1}), mentre nella direzione c la struttura è sorretta da delle deboli forze di van der Waals (8 kcal mol^{-1}). Nella direzione b , invece, sussistono i legami covalenti che conferiscono alla cellulosa la sua forza (50 kcal mol^{-1}). I tre gruppi OH presenti in ogni unità glucosidica garantiscono un'elevata energia superficiale e reattività [7].

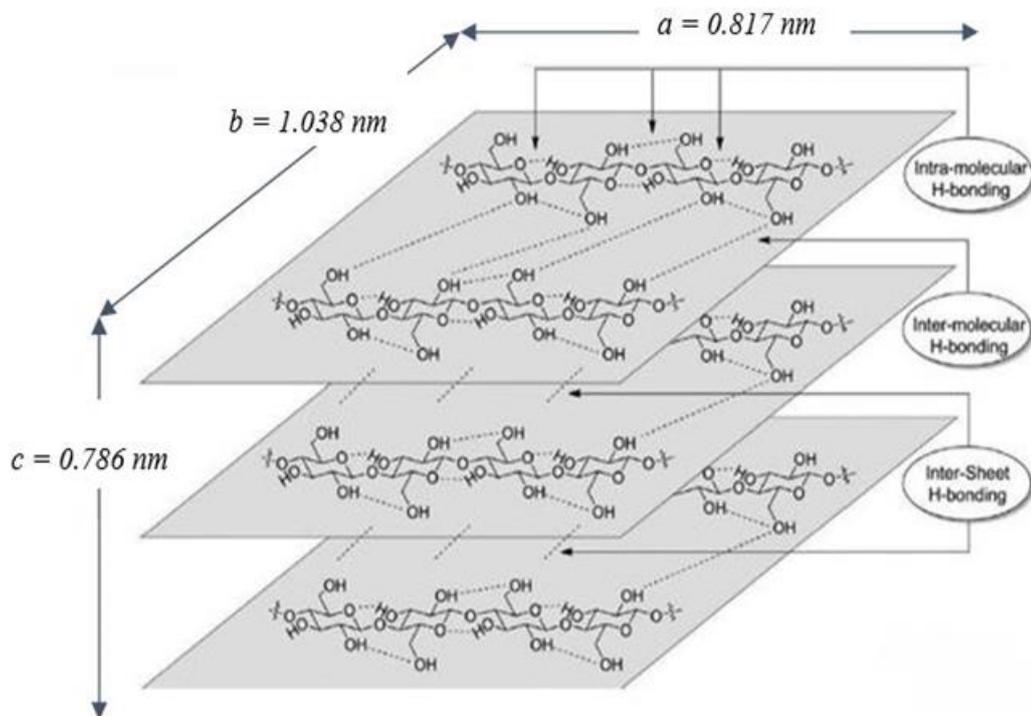


Figura 1.3 Struttura della cellulosa e interazioni caratteristiche [8]

20-30% di **emicellulosa** (Figura 1.3) un polimero eterogeneo amorfo che presenta una struttura macromolecolare meno ordinata, composta da monomeri differenti tra loro. Rispetto alla cellulosa l'emicellulosa presenta più ramificazioni, oltre ad avere un grado di polimerizzazione più basso compreso in un range che varia da 50 a 200 unità monomeriche.

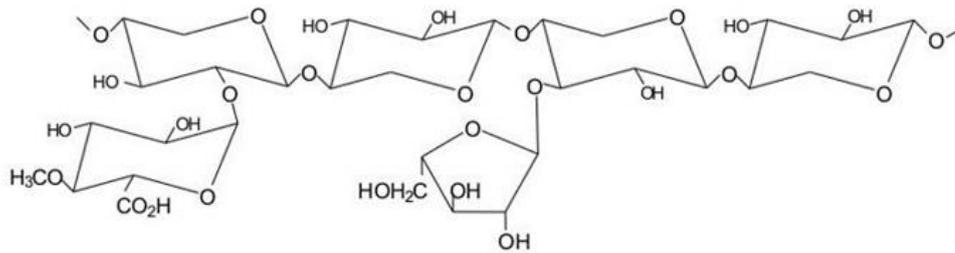


Figura 1.2 Struttura generale dell'emicellulosa

L'emicellulosa è costituita da diversi monomeri tra cui esosi (glucosio, mannosio e galattosio) e pentosi (arabinosio e xilosio), alcuni dei quali acetilati (glucosio, mannosio e xilosio) (Figura 1.4). L'assenza di domini cristallini e, in generale, la struttura più disordinata ed accessibile, ne permette una facile idrolisi. Può essere classificata in tre famiglie in base al monomero principalmente presente. La più diffusa per composizione è quella costituita da uno scheletro di unità xilaniche β -1,4-glicosidiche, dove il 20% circa dei monomeri presenta ramificazioni [9].

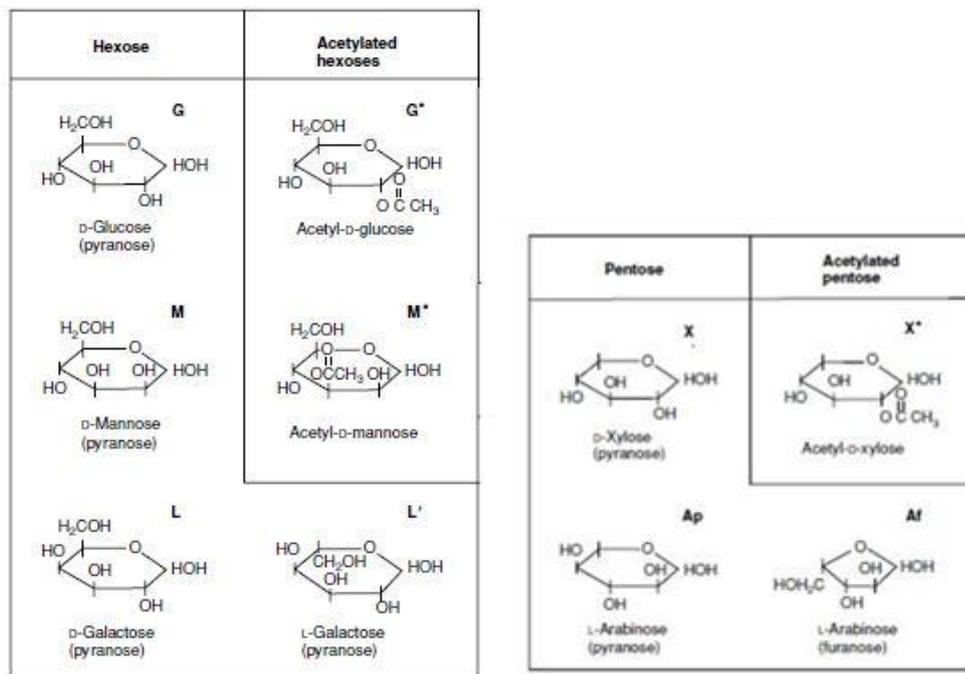


Figura 1.3 Unità monomeriche dell'emicellulosa

10-15% di **lignina** (Figura 1.5) un componente fondamentale per le piante situato nella parete cellulare, attorno al gel fibroso formato da cellulosa ed emicellulosa. La sua struttura è caratterizzata da zone aromatiche e parti alifatiche molto ramificate, che le

conferiscono proprietà idrofobiche, impedendo la perdita d'acqua nei sistemi vascolari delle piante. È inoltre molto resistente alla degradazione enzimatica, proteggendo le piante dall'invasione di insetti e microbi, lesioni, luce ultravioletta e umidità. La lignina è composta da unità fenilpropanoidiche unite tramite legami C-C e C-O-C, resistenti all'attacco chimico [10].

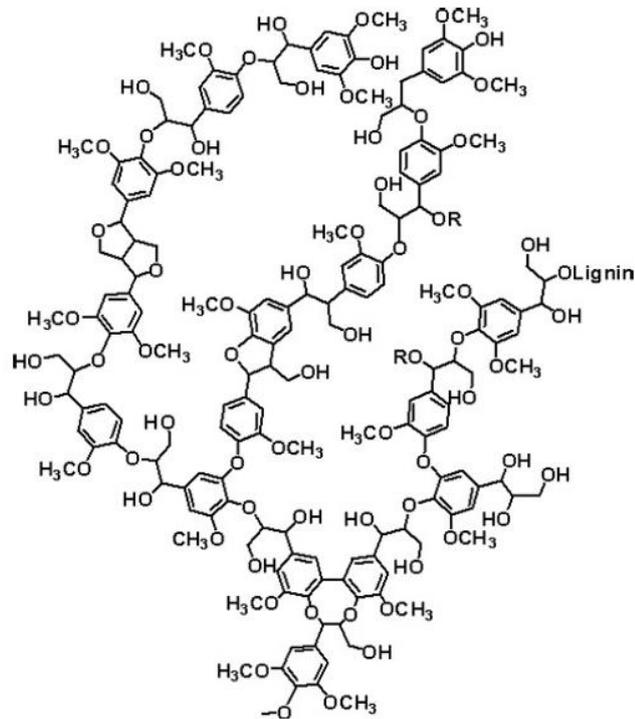


Figura 1.4 Struttura della lignina

Oltre ai tre macro-costituenti sopra citati, nella biomassa lignocellulosica sono presenti in percentuale ridotta anche composti a basso peso molecolare come terpeni, grassi, cere, fenoli e sali inorganici di Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg e Fe, responsabili del deposito delle ceneri durante la combustione.

La biomassa lignocellulosica è organizzata in microfibrille di cellulosa impaccate tramite legami a idrogeno, collegate tra loro da molecole di emicellulosa e altri polisaccaridi amorfi. La lignina costituisce invece lo strato più esterno (Figura 1.6)

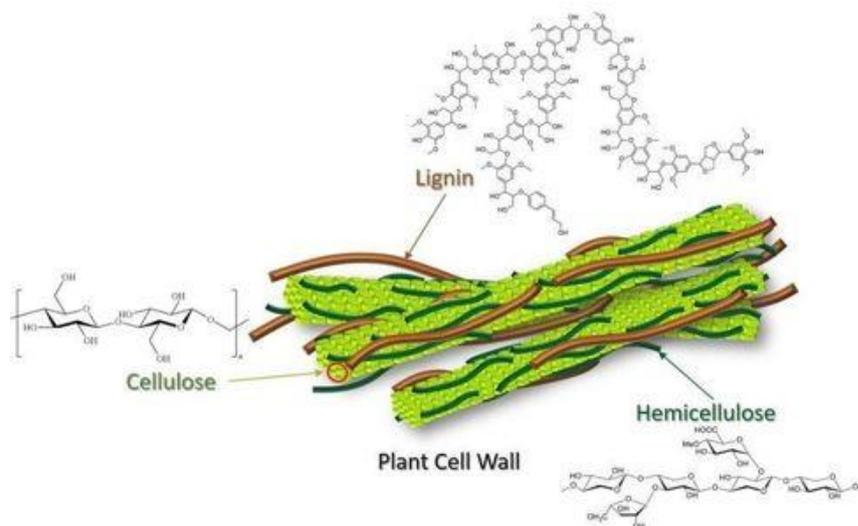


Figura 1.5 Struttura della biomassa lignocellulosica

1.1.2 Impiego della biomassa lignocellulosica in bioraffineria

La biomassa lignocellulosica viene reputata una parte importante dell'economia sostenibile, in quanto considerata una valida alternativa alle fonti fossili di carbonio, come il gas naturale, il petrolio ed il carbone. Ne è un esempio la produzione globale di biocarburanti, che nel 2019 ha raggiunto i 6.8 miliardi di litri, oltre alla produzione di polimeri, fertilizzanti, ecc [11][12]. L'impiego della biomassa lignocellulosica contribuisce allo sviluppo di un'economia circolare, poiché viene utilizzata per produrre bio-prodotti che possono a loro volta essere recuperati e riciclati [13]. La biomassa, a differenza del petrolio, presenta una maggiore quantità di ossigeno e altri elementi come azoto e zolfo. L'alto contenuto di ossigeno può rivelarsi favorevole poiché evita tutte quelle costose operazioni di ossigenazione impiegate in petrolchimica. Al contempo, però, può renderne necessarie altre nel caso in cui non sia desiderato, come nella produzione di biocarburanti [14].

La biomassa lignocellulosica viene convertita in determinate classi di composti attraverso processi dedicati. Dalla lignina, ad esempio, si possono ottenere composti aromatici derivati del benzene (BTX) [15]; cellulosa ed emicellulosa possono invece essere idrolizzate per ottenere i singoli monomeri (zuccheri esosi e pentosi) che possono poi essere convertiti a loro volta, per via fermentativa o chimica, in bPM (bio Platform Molecules), analoghe alle molecole piattaforma ottenute per via petrolchimica (Figura 1.7). Questa caratteristica rende cellulosa ed emicellulosa materiali ideali nell'ottica della

bioraffineria [16].

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

Figura 1.6 Esempi di bPM ottenibili da biomasse lignocellulosiche [17].

La conversione di cellulosa ed emicellulosa richiede temperature più basse (<230 °C) rispetto a quelle necessarie per la conversione della lignina (>250 °C). I due processi, quindi, non possono essere portati avanti simultaneamente, poiché si avrebbero reazioni di degradazione degli zuccheri a temperature superiori a 230 °C, o la lignina rimarrebbe non convertita a temperature inferiori a 250 °C; in alcuni casi, inoltre, la lignina non convertita potrebbe anche avvelenare i siti catalitici attivi. Grazie alla presenza di legami a idrogeno multipli e alla sua regolarità conformazionale, la cellulosa riesce ad impacchettarsi in domini cristallini organizzati che risultano difficili da idrolizzare. Inoltre, la presenza della lignina, che ha il compito di proteggere i polisaccaridi da attacchi chimici e biologici, ne ostacola la conversione.

Risulta quindi necessario pretrattare la biomassa lignocellulosica, al fine di rimuovere la lignina e diminuire la cristallinità della cellulosa, prima di avviare il processo di idrolisi.

I pretrattamenti permettono, inoltre, di evitare la degradazione e la perdita di zuccheri e di rendere l'intero processo più economico ed ecologico. Infine, durante alcuni pretrattamenti, il grado di polimerizzazione della cellulosa diminuisce, aumentandone la

solubilità in acqua per un'idrolisi più efficiente.

1.2 Pretrattamenti della biomassa lignocellulosica

Lo scopo iniziale dei pretrattamenti era quello di isolare la cellulosa, principalmente per produrre bioetanolo, mentre l'interesse negli altri costituenti era limitato. Oggi, invece, l'obiettivo è quello di massimizzare le rese di tutti i composti che formano la biomassa lignocellulosica. Il pretrattamento è il primo tra i vari step che portano alla separazione delle componenti della biomassa e ha lo scopo di facilitare l'accesso alla materia prima.

Un buon pretrattamento deve garantire un alto recupero del singolo polimero ma, al contempo, è necessario ridurre il rischio di formazione di composti che possano provocare effetti negativi durante i passaggi successivi. L'uso di condizioni estreme durante il pretrattamento potrebbe, ad esempio, portare alla degradazione degli zuccheri emicellulosici, che a loro volta porterebbero alla formazione di composti come la furfurale, l'idrossimetilfurfurale (HMF) o acidi organici. Inoltre, la richiesta energetica di un pretrattamento deve essere la minima possibile, poiché è accertato che il bilancio economico di una bioraffineria dipende fortemente anche dal costo dei pretrattamenti impiegati [18].

La maniera tradizionale in cui i pretrattamenti vengono classificati prevede la distinzione in cinque categorie: trattamenti fisici, trattamenti fisico-chimici, trattamenti chimici, trattamenti termo-chimici e trattamenti biologici. Un altro metodo di classificazione distingue i metodi di pretrattamento in base al pH a cui il trattamento viene operato. Questa classificazione non può essere applicata ai metodi che prevedono l'uso di solventi organici o liquidi ionici. In base all'influenza del pH sul prodotto ottenuto dal processo di pretrattamento si può distinguere in:

- pH acido dove si verifica l'idrolisi della parte emicellulosica in zuccheri monomerici, senza la formazione di composti tossici o inibitori, ma, allo stesso tempo, si mantiene la parte cellulosa intatta;
- pH neutro o vicino alla neutralità, che porta alla parziale idrolisi dell'emicellulosa causata dagli acidi organici presenti nel materiale lignocellulosico (autoidrolisi). Poiché le condizioni non sono critiche, la maggior parte dell'emicellulosa rimane in forma oligomerica o polimerica. I materiali lignocellulosici che presentano una bassa concentrazione di acidi organici, perciò, non presentano un'elevata

solubilità dell'emicellulosa in queste condizioni;

- pH basico a cui si verifica la dissoluzione della frazione ligninica, mentre il più dell'emicellulosa rimane ancora nello stato solido.

Risulta evidente come la distribuzione dei costituenti dei materiali lignocellulosici vari al variare del pH: per bassi valori di pH l'emicellulosa viene rimossa dal materiale, mentre a valori più elevati la lignina viene dissolta, con cellulosa ed emicellulosa che costituiscono la frazione solida.

1.2.1 Trattamenti fisici

Lo scopo dei trattamenti fisici (macinazione, fresatura, ultrasuoni, irraggiamento) è quello di diminuire la dimensione delle particelle e il grado di cristallinità della cellulosa.

Macinazione e fresatura: queste tecniche possono diminuire le dimensioni della biomassa da 10-30 mm a 0.2-2 mm. Numerosi studi riportano come durante la macinazione, assieme alle dimensioni, decrescano anche il grado di polimerizzazione e la cristallinità della cellulosa, portando ad un'idrolisi più efficiente [19] [20] [21].

Durante questo processo è importante controllare la temperatura per ottenere dei risultati riproducibili, poiché la depolimerizzazione esotermica porta ad aumento di temperatura, che potrebbe comportare un'ulteriore degradazione incontrollata della matrice.

Ultrasuoni: è una tecnica relativamente nuova in cui si sfrutta la maggiore energia degli ultrasuoni rispetto ai legami a idrogeno presenti nella cellulosa per romperli, abbassando così la cristallinità del materiale cellulosico [22].

Microonde: l'irraggiamento del materiale lignocellulosico con microonde causa un riscaldamento in grado di disgregare la lignina, così da poterla rimuovere facilmente dal resto della biomassa [23].

Raggi γ : il trattamento con raggi γ porta alla riduzione della cristallinità e del grado di polimerizzazione nella cellulosa, ma ha dei costi molto alti e non è, quindi, applicabile su larga scala [24].

1.2.2 Trattamenti chimico-fisici

I pretrattamenti di tipo chimico-fisico della biomassa lignocellulosica sono numerosi, i più utilizzati sono:

Steam explosion STEX (o autoidrolisi): la biomassa viene trattata con vapore saturo (6.9-48.3 bar) ad alta temperatura (160-260 °C) per un determinato periodo di tempo (da secondi a pochi minuti), per poi subire una repentina riduzione di pressione fino al valore atmosferico. Così facendo la biomassa subisce una decompressione esplosiva che porta alla rimozione della cellulosa e alla redistribuzione della lignina. Tuttavia, il termine esplosione non è del tutto corretto, poiché non avviene nessuna esplosione fisica effettiva. I fattori da considerare per operare efficacemente questo trattamento riguardano la dimensione della biomassa, lo stato di idratazione, la temperatura ed il tempo. Per diminuire i valori di temperatura e tempo si possono aggiungere H₂SO₄ e CO₂ (0.3-3 wt/wt), per migliorare l'efficienza del trattamento [25]. Non è ancora del tutto chiaro se la decompressione sia funzionale all'ottenimento di un materiale più facilmente idrolizzabile. Nello studio condotto da Brownell et al. sono state messe a confronto le rese in glucosio ottenute attraverso due esperimenti: nel primo caso è stato effettuato un repentino calo di pressione, nel secondo l'80% del vapore è stato rimosso prima di arrivare a completa depressurizzazione. I risultati hanno evidenziato come non ci siano differenze significative nelle rese [26]. Altri studi hanno invece evidenziato come vari fattori (tempo, pressione e velocità di depressurizzazione) abbiano un effetto sinergico sull'efficienza del trattamento STEX, rendendo la struttura della biomassa più accessibile ad enzimi negli stadi successivi [27] [28]. Tra i vantaggi di questo trattamento si evidenziano la minore richiesta di energia rispetto a quelli fisici (più del 70% in meno) e il minore impatto ambientale. Tra gli svantaggi invece si annovera la parziale degradazione dell'emicellulosa in composti tossici che devono essere separati.

Liquid hot water (LHW): viene utilizzata acqua ad alta temperatura (160-240 °C), mantenuta liquida grazie all'alta pressione, così da promuovere la degradazione e separazione della matrice lignocellulosica. Il parametro temperatura controlla il tipo di zuccheri che si vengono a formare, il parametro tempo (da pochi minuti a ore) la quantità [29]. L'autoidrolisi della matrice viene condotta in un reattore in flusso senza depressurizzazione. L'acqua penetra all'interno delle cellule della matrice e, comportandosi da acido, solubilizza l'emicellulosa, oltre a diminuire la cristallinità della cellulosa, generando fibre reattive per la produzione di zuccheri pentosi. La formazione di componenti tossici o inibitori è direttamente legata alla temperatura, se ne riscontra una frazione più abbondante se quest'ultima aumenta.

Da questo trattamento si ottengono due prodotti: una parte liquida ricca in emicellulosa

solubilizzata ed una parte solida ricca in cellulosa. I prodotti solubilizzati consistono principalmente in oligosaccaridi derivati dall'emicellulosa e dalla lignina (35-60%) e una piccola quantità di cellulosa (4-15%). La parte solida è invece composta per lo più da cellulosa, che sembra essere più suscettibile all'attacco di enzimi e più accessibile alla penetrazione d'acqua all'interno delle cellule. Il principale vantaggio di questo metodo è il basso costo, dovuto alla possibilità di utilizzare reattori meno costosi dato il non necessario utilizzo di catalizzatori acidi [30].

Ammonia Fiber Explosion (AFEX): è un processo molto simile allo steam explosion, in cui la biomassa è trattata con ammoniaca liquida ad alta pressione e temperature più moderate (60-100 °C). La biomassa viene saturata con la soluzione di ammoniaca per un certo periodo di tempo in un reattore pressurizzato, per poi andare incontro a depressurizzazione. La rapida espansione dell'ammoniaca gassosa causa il rigonfiamento della biomassa creando un'interruzione dei collegamenti tra lignina e carboidrati, l'idrolisi della cellulosa, l'amminolisi dei legami glucuronici e una parziale decristallizzazione della struttura cellulosica. Il tempo di residenza varia da 5-10 minuti a 30 minuti per il processo totale, in dipendenza dal grado di saturazione richiesto per il tipo di biomassa. Il grado di disgregazione della lignina dipende dalla temperatura, poiché essa influenza la vaporizzazione dell'ammoniaca liquida all'interno del reattore durante la caduta di pressione. La quantità di ammoniaca utilizzata è tipicamente 1 kg per 1 kg di biomassa secca, ma può variare in base al tipo di materiale da trattare [31]. L'ammoniaca gassosa può, inoltre, essere recuperata per ridurre i costi totali del pretrattamento. I vantaggi di questo processo includono la bassa formazione di prodotti di degradazione degli zuccheri ed il 100% del recupero di materiali solidi. Lo svantaggio principale invece riguarda i costi legati al riciclo e al trattamento dei vari agenti chimici utilizzati [32].

Ammonia recycle percolation (ARP): una soluzione acquosa di ammoniaca (5-15 % wt/wt) viene fatta scorrere in un reattore impaccato contenente la biomassa con una velocità di circa 5 mL/min. La temperatura è più alta (140-210 °C) rispetto al trattamento AFEX, così come il tempo di reazione richiesto, portando a costi energetici più elevati. Con questo processo si riesce a rimuovere la maggior parte della lignina (75-85%) e a solubilizzare più efficacemente l'emicellulosa (50-60%), mantenendo un alto contenuto di cellulosa. Questo è possibile grazie alla selettività dell'ammoniaca e alla sua abilità di rompere i legami della lignina tramite amminolisi e di solubilizzare l'emicellulosa a

tempi di ritenzione più lunghi. Quello che rimane dopo questo trattamento è un materiale solido che consiste in corte catene di materiale cellulosico contenenti una grande quantità di glucani [33].

Supercritical fluid pretreatment (SCF): un fluido supercritico è un liquido o un gas portati al di sopra del proprio valore critico di pressione e temperatura. Hanno densità simile ai liquidi, ma proprietà di trasporto, come diffusività e viscosità, simile ai gas. Un fluido supercritico ha la capacità di penetrare nella struttura cristallina della biomassa lignocellulosica, superando i limiti di trasporto di massa incontrati nei precedenti trattamenti[34]. A questo proposito, viene impiegata la CO₂ supercritica (T_c=31 °C, P_c=7.4 Mpa) che, combinata con acqua, forma acido carbonico favorendo così l'idrolisi. Una volta che la biomassa è stata pretrattata, il rilascio esplosivo di CO₂ scollega cellulosa ed emicellulosa, incrementando così l'area superficiale accessibile per l'idrolisi enzimatica. L'uso di una temperatura moderata permette la stabilità degli zuccheri e previene la degradazione osservata negli altri trattamenti. A causa delle elevate pressioni impiegate, questo trattamento risulta ancora troppo costoso per essere impiegato su larga scala.

1.2.3 Trattamenti chimici

I pretrattamenti dei materiali lignocellulosici con agenti chimici sono i processi correntemente più investigati, grazie alla loro relativa semplicità ed immediatezza. Le tecniche attualmente utilizzate consistono in idrolisi basica, idrolisi acida, wet oxidation e utilizzo di solventi green come i liquidi ionici.

Idrolisi basica: il pretrattamento coinvolge delle basi come NaOH, KOH, Ca(OH)₂ o NH₄OH per provocare degradazione delle catene esteree e glucosidiche laterali, portando ad un'alterazione della struttura della lignina, ad una parziale solvatazione dell'emicellulosa e ad un rigonfiamento della cellulosa con parziale decristallizzazione. L'idrossido di sodio, in particolare, è capace di interrompere la struttura della lignina, aumentando l'accessibilità di enzimi nella parte cellulosica ed emicellulosica [35]. Le condizioni di temperatura e pressione di questo trattamento sono meno severe di quelle dei pretrattamenti chimico-fisici, poiché consistono in valori di temperatura e pressione ambiente. Tuttavia, il processo deve essere protratto per tempi considerevolmente più lunghi ed abbinato ad uno step finale per rimuovere lignina ed inibitori (sali, acidi fenolici, furfurale ed aldeidi) prima dell'idrolisi enzimatica.

I principali vantaggi di questo trattamento consistono in un'efficiente rimozione della lignina e la scarsa formazione di inibitori. Tra gli svantaggi, invece, si annoverano l'alto costo dei catalizzatori alcalini e l'alterazione della struttura della lignina [30].

Idrolisi acida: il pretrattamento consiste nell'utilizzo di acidi come H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e H_3PO_4 sia diluiti che concentrati (0.2%-2.5% wt/wt), capaci di rompere la rigida struttura del materiale lignocellulosico. Dopo l'aggiunta degli acidi alla biomassa, si mantiene sotto costante agitazione a temperature comprese tra 130 e 210 °C. A seconda delle condizioni del pretrattamento l'idrolisi può durare da pochi minuti a ore [32]. Un vantaggio chiave di questo trattamento è che la successiva idrolisi enzimatica non è spesso necessaria, poiché l'acido stesso idrolizza l'emicellulosa a zuccheri, con una degradazione minima della stessa e della lignina. D'altro canto, si fanno necessari intensivi step di lavaggio e separazione per rimuovere l'acido prima dell'eventuale step fermentativo. Inoltre, a causa della natura corrosiva e tossica di questi acidi, è necessario l'utilizzo di reattori costituiti da materiali resistenti, i quali fanno aumentare i costi. Un altro svantaggio è dato dalla produzione di inibitori come la furfurale o l'HMF, che riducono l'efficienza del pretrattamento e dei processi successivi [36]. Il principale vantaggio di questo trattamento riguarda l'abilità degli acidi di rimuovere l'emicellulosa che, se seguito da trattamento alcalino (atto a rimuovere la lignina), porta all'ottenimento di cellulosa relativamente pura [37].

Wet oxidation: viene utilizzato ossigeno o aria (in quest'ultimo caso si parla di Wet Air Oxidation) come ossidante per composti disciolti in acqua. Il processo si divide in due reazioni: idrolisi a bassa temperatura e ossidazione ad alta temperatura. Spesso viene aggiunto Na_2CO_3 per ridurre la formazione di sottoprodotti. L'ossigeno viene immesso nel reattore fino ad ottenere una pressione di 12 bar e la temperatura viene mantenuta a 195 °C per un tempo tra i 10 ed i 20 minuti [38]. La wet oxidation può essere usata per frazionare la biomassa lignocellulosica, solubilizzando l'emicellulosa e rimuovendo la lignina (50-70%), che viene decomposta a CO_2 , acqua e acidi carbossilici [39]. Questo trattamento può essere combinato ad altri processi per incrementare la resa di zuccheri dopo idrolisi enzimatica. Associandolo, ad esempio, con l'idrolisi basica si riesce a ridurre fortemente la formazione di sottoprodotti ed inibitori [40].

Solventi green (liquidi ionici): i solventi biocompatibili ed i liquidi ionici riescono a dissolvere una vasta varietà di tipi di biomassa. I liquidi ionici sono sali composti da un anione di piccole dimensioni ed un catione di grandi dimensioni. Esistono come liquidi a

temperatura ambiente e presentano bassa tensione di vapore. Proprio quest'ultima caratteristica rende i liquidi ionici e solventi simili recuperabili al 99%, riducendo così i costi operativi. Essendo facilmente recuperabili e non formando composti tossici, rientrano nella categoria dei solventi green. Per essere usato come solvente, un liquido ionico deve avere alta capacità di dissoluzione, bassa temperatura di fusione, bassa viscosità, alta stabilità e bassa tossicità. La biomassa viene dissolta a pressione ambiente e temperatura tra 90 e 130 °C per un tempo che varia tra 1 e 24 ore [41]. L'anione del liquido ionico forma legami a idrogeno con la cellulosa in rapporto 1:1, rompendo la struttura cristallina e rendendola più suscettibile all'attacco enzimatico, ma senza diminuirne il grado di polimerizzazione. La composizione del liquido ionico può anche essere regolata in modo da sciogliere emicellulosa e lignina. Una limitazione dell'uso dei liquidi ionici si ha nel costo e nel fatto che tendono ad inattivare l'enzima cellulase [30].

1.2.4 Trattamenti termo-chimici

I principali trattamenti termochimici per convertire la biomassa in energia o prodotti chimici sono tre: gassificazione, pirolisi e combustione.

Gassificazione: consiste nel mantenere la biomassa ad alte temperature (>700 °C) e bassi livelli di ossigeno, in modo da produrre syngas (una miscela di H₂ e CO), più altri gas come CO₂ e CH₄ e prodotti condensabili come le tar. Il syngas può essere utilizzato, dopo pretrattamento, direttamente come biofuel o come intermedio chimico per la produzione di carburanti (Fischer-Tropsch-fuels, dimetiletere, etanolo, ecc.) o di molecole piattaforma (alcoli, acidi organici, ammoniaca, ecc).

Pirolisi: la biomassa viene mantenuta a temperature intermedie (300-600 °C) in assenza di ossigeno, per convertirla in bio-olio, carbone solido e light gas simili al syngas. Come per il processo di gassificazione, la resa dipende strettamente dalle condizioni di processo e dagli scopi della bioraffineria.

Combustione: è il processo più antico e più comune in cui la biomassa viene convertita principalmente in calore in presenza di ossigeno[16].

1.2.5 Trattamenti biologici

A differenza dei precedenti trattamenti, i processi biologici avvengono con condizioni di reazione più blande, spesso a valori ambiente, e hanno velocità di reazione molto più lente. I processi biologici più comunemente utilizzati sono la fermentazione e la

digestione anaerobica. Entrambi sfruttano dei microrganismi per degradare la struttura lignocellulosica.

Fermentazione: si usano microrganismi e/o enzimi per convertire zuccheri fermentabili in etanolo o acidi organici. Gli zuccheri esosi, come il glucosio, sono quelli più frequentemente utilizzati come substrati fermentativi per la produzione di etanolo, mentre i pentosi richiedono spesso microrganismi fermentativi personalizzati per permettere la loro conversione [42].

Digestione anaerobica: vengono utilizzati batteri in grado di rompere i legami presenti nel materiale lignocellulosico, in assenza di ossigeno con temperature comprese tra i 30 ed i 65 °C. Il prodotto principale che si ottiene da questo processo è il biogas (una miscela gassosa composta principalmente da CH₄ e CO₂), che può essere portata fino ad un 97% di contenuto di CH₄, in modo da essere usata come surrogato del gas naturale [43].

Una volta terminato il pretrattamento, quello che usualmente si ottiene è una frazione solida, composta principalmente da lignina e parte dell'emicellulosa non disciolta, ed una parte liquida, contenete cellulosa e la restante emicellulosa disciolta. La frazione liquida è quindi pronta per i successivi trattamenti idrolitici finalizzati al recupero di glucosio.

1.3 Il Glucosio e i suoi derivati

Il glucosio è un monosaccaride aldoso a sei atomi di carbonio, uno dei quali aldeidico, contenente cinque gruppi idrossilici legati ai rimanenti carboni. E' lo zucchero semplice più abbondante in natura, sia sotto forma di polimero, che in forma libera[44].

La molecola di glucosio può esistere in forma aperta (aciclica) o in forma ciclica, quest'ultima deriva dalla reazione intramolecolare del carbonio aldeidico con il carbonio 4 o con il carbonio 5 a formare un emiacetale intramolecolare. Se la chiusura avviene sul carbonio 4 si forma un anello furanosico, se avviene con il carbonio 5, invece, un anello piranosico. Si scioglie bene in acqua, in cui le due forme, aperta e ciclica, sono in equilibrio. La reversibilità della reazione di chiusura dell'anello permette la formazione di due strutture cicliche enantiomeriche dette anomeri α e β , che differiscono solamente nella configurazione cis o trans del carbonio emiacetalico (Figura 1.8).

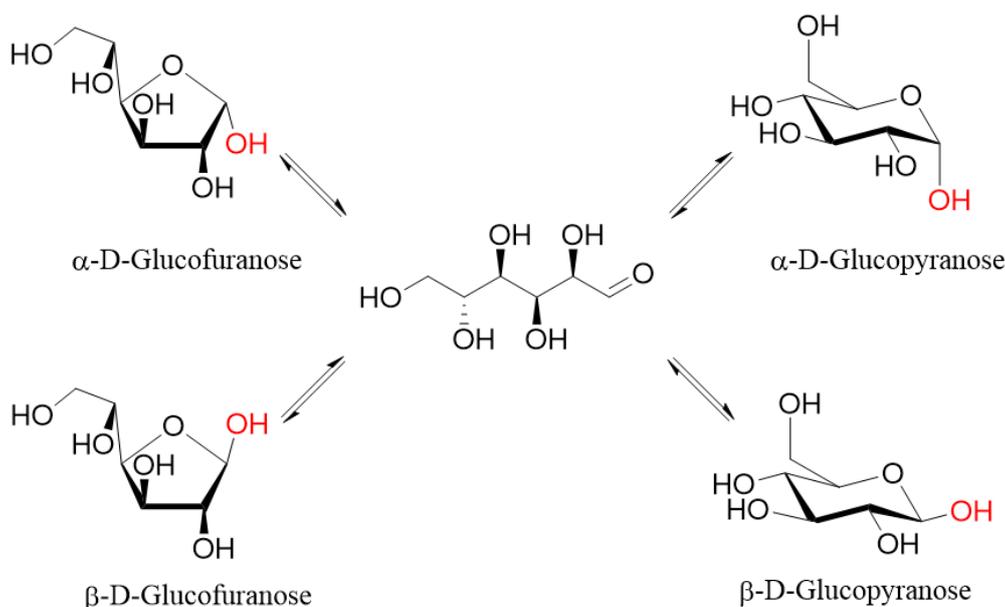


Figura 1.8 Forme animeriche del D-Glucosio

In soluzione acquosa, all'equilibrio, il loro rapporto è circa α -glucopiranosio: β -glucopiranosio: glucofuranosio (α - e β -) : glucosio lineare = 38 : 62 : <1.0 : <0.1. Le forme α - e β -piranose compongono quindi la maggioranza della soluzione di glucosio e si inter-convertono tramite idrolisi acida, con la struttura lineare come intermedio. Questo processo viene definito mutarotazione e avviene abbastanza lentamente, impiegando fino a due ore per raggiungere l'equilibrio a temperatura ambiente. Inoltre, i rapporti tra gli isomeri dipendono fortemente dalle condizioni di reazione come temperatura, pressione e pH. A pH 7 solamente lo 0.0026% del glucosio è presente in forma aperta, questo ha come conseguenza la scarsa reattività verso le tipiche reazioni aldeidiche, mentre il rapporto α : β è 27 : 73. A pH più acidi le due forme hanno un rapporto α : β = 56 : 44 (pH=1), mentre a pH più basici risulta favorito l'anomero β , con un rapporto di 22 : 78 a pH=13 [45]. In soluzione basica il glucosio va incontro a reazioni reversibili di isomerizzazione, portando alla formazione dei monosaccaridi fruttosio e mannosio, via trasformazione di Lobry de Bruyn-van Ekenstein, durante la quale avviene il passaggio da isomero aldeoso a chetoso (e viceversa), con un enediolo tautomerico come intermedio di reazione (Figura 1.9).

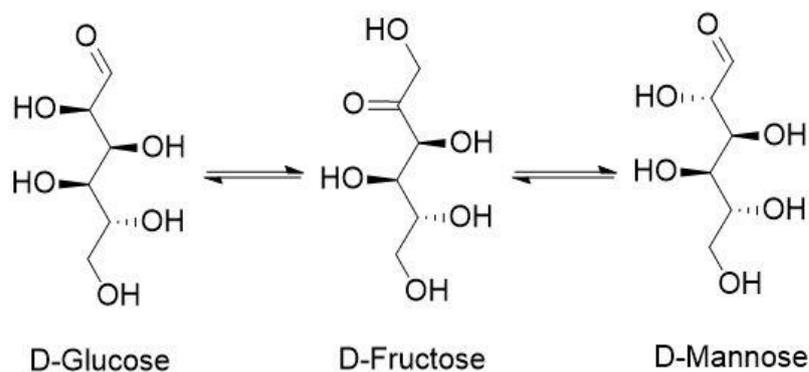


Figura 1.9 Reazioni di interconversione del glucosio in ambiente alcalino

Ciò avviene poiché gli zuccheri, in condizioni basiche, sviluppano capacità fortemente riducenti, promuovendo auto-ossidazione, polimerizzazione, depolimerizzazione ed interconversione. Se esposti ad alcali per lunghi tempi, si può osservare la formazione di 116 prodotti [46].

La molecola di glucosio contiene 4 centri chirali, ovvero i carboni 2, 3, 4 e 5 e, pertanto, esiste sotto due forme enantiomeriche: il D-glucosio (o destrosio) e l'L-glucosio (Figura 1.10). Il D-glucosio è la forma prodotta e utilizzata da tutti gli organismi viventi per ricavare energia.

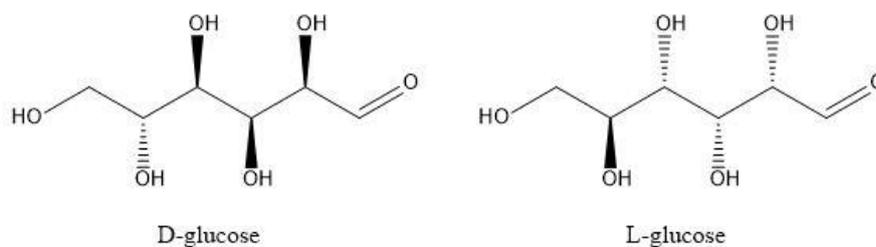


Figura 1.10 Forme enantiomeriche del glucosio

Il D-glucosio viene prodotto industrialmente tramite idrolisi acida dell'amido o idrolisi enzimatica usando la glucosio-amilasi. La produzione di destrosio si attesta sulle 4.7 milioni di tonnellate/anno nel 2018, solo in Europa [47].

A livello industriale viene utilizzato in svariati processi, che spaziano da processi biotecnologici per la produzione di acidi organici (come l'acido acetico, l'acido ascorbico, l'acido fumarico, ecc.), a processi fermentativi per produrre bioetanolo [48]. Dal glucosio si possono anche ottenere precursori di polimeri, come l'HMF (idrossimetilfurfurale), intermedio per la sintesi alternativa di poliuretani, il furfurale,

monomero per le resine furaniche e l'acido levulinico, precursore per farmaci, polimeri e additivi alimentari (Figura 1.11).

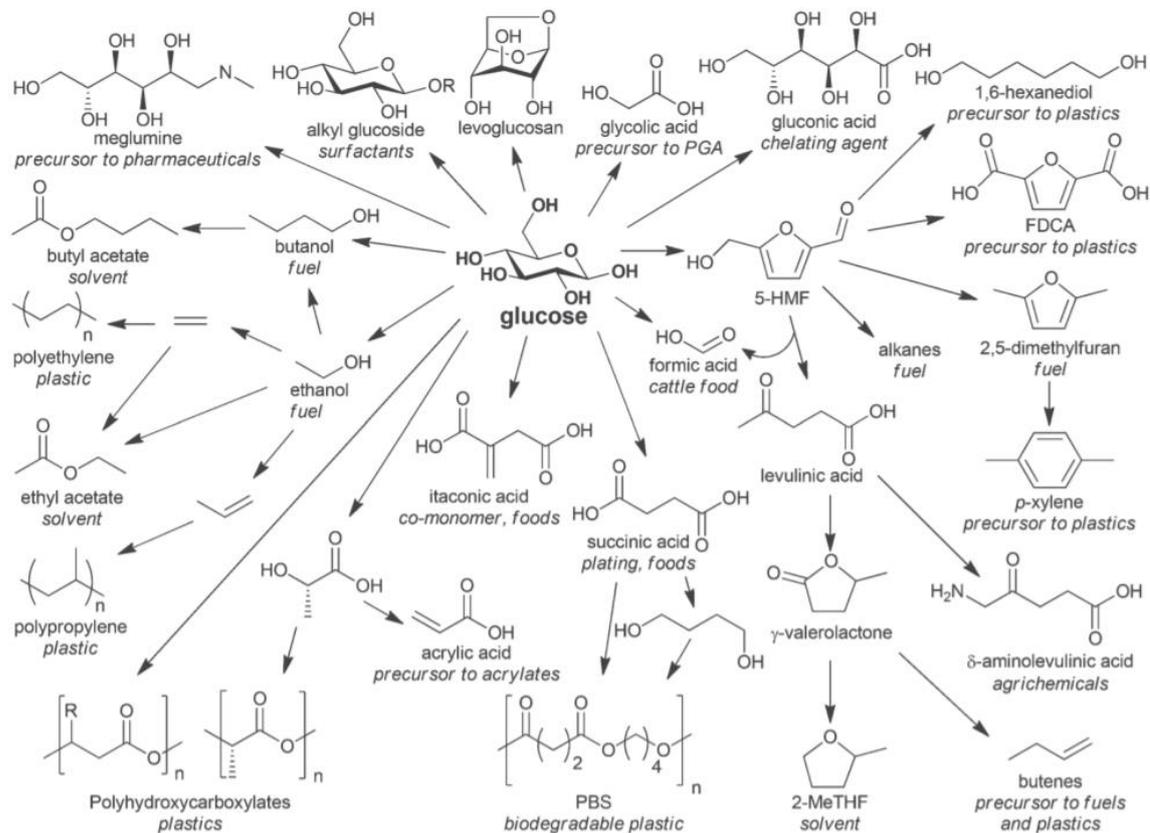


Figura 1.11 Alcuni derivati del glucosio e le loro applicazioni [49]

Dalla reazione di ossidazione del glucosio, invece, si possono ottenere prodotti di interesse industriale come l'acido gluconico o l'acido glucarico che verranno trattati successivamente.

1.3.1 Prodotti di ossidazione del glucosio

In base al gruppo funzionale coinvolto nella reazione di ossidazione si possono ottenere diversi composti chimici di interesse, classificabili in tre diversi gruppi: gli acidi aldarici, aldolici e uronici (o glucuronici).

Acidi aldolici: sono poli-idrossiacidi derivanti dall'ossidazione parziale del solo gruppo aldeidico dello zucchero precursore (che deve quindi trovarsi in forma aperta). La loro formula generale è $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$. La loro sintesi avviene generalmente per via enzimatica o tramite l'utilizzo di bromo. Tendono a formare lattoni, mantenendo la struttura ciclica emiacetale dello zucchero da cui derivano, ma, non avendo i lattoni il

carbonio anomero chirale, non formano legami glucosidici. L'acido aldolico capostipite è l'acido gluconico, intermedio per la formazione dell'acido glucarico, da cui la classe di questi composti prese inizialmente nome: acidi gluconici.

Acidi aldarici: sono acidi poli-idrossi bicarbossilici derivanti dall'ossidazione del gruppo aldeidico ed idrossilico terminali di uno zucchero aldoso in forma aperta. La loro formula chimica generale è $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_n-\text{COOH}$. A differenza del loro zucchero di partenza, gli acidi aldarici presentano lo stesso gruppo funzionale su entrambe le estremità della molecola, un acido carbossilico, e possono essere quindi sintetizzate partendo da due monosaccaridi differenti. Ad esempio, l'acido glucarico può essere ottenuto sia dal glucosio che dal gulosio (Figura 1.12).

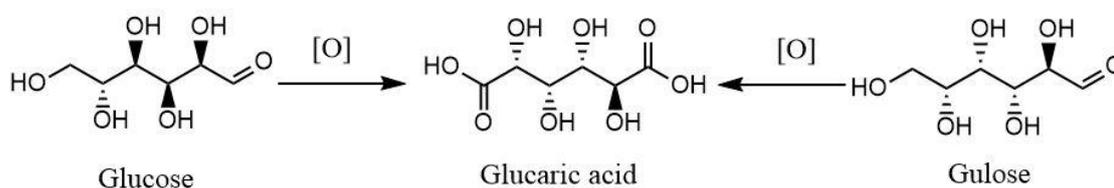


Figura 1.12 Diverse vie di sintesi dell'acido glucarico.

Un'altra possibile via di sintesi parte dal corrispettivo acido aldolico, in cui viene ossidato anche il gruppo idrossilico terminale (Figura 1.13).

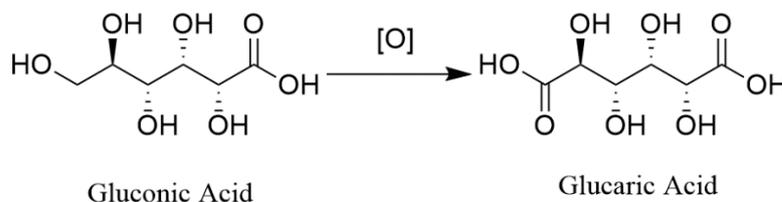


Figura 1.13 Ossidazione completa dell'acido gluconico ad acido glucarico.

Acidi uronici: sono acidi monocarbossilici derivati dall'ossidazione del solo gruppo $-\text{CH}_2\text{OH}$ legato al C-6 dello zucchero aldoso. Vengono sintetizzati principalmente attraverso processi di biosintesi catalizzati da specifici enzimi, che non coinvolgono il gruppo idrossilico sul C-1. Queste molecole esistono soprattutto in forma ciclica, poiché persiste il gruppo aldeidico sul C-1 che viene impegnato nel legame emiacetalico tipico di tutti i monosaccaridi piranosici e furanosici (Figura 1.14).

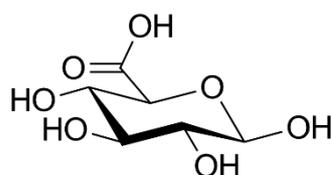


Figura 1.14 Acido glucuronico

1.3.2 Acido Gluconico e Acido Glucarico

Acido Gluconico

Acido gluconico è il nome comune dell'acido 2,3,4,5-pentaidrossiesanoico. È un composto molto abbondante in natura in quanto deriva dall'ossidazione parziale del glucosio. Lo si può trovare nel miele, nella frutta o nel vino. È formato da una catena di sei atomi di carbonio, uno dei quali, il C-1, carbossilico. In soluzione acquosa si presenta in equilibrio con la sua forma ciclica, il δ -gluconolattone. (Figura 1.15)

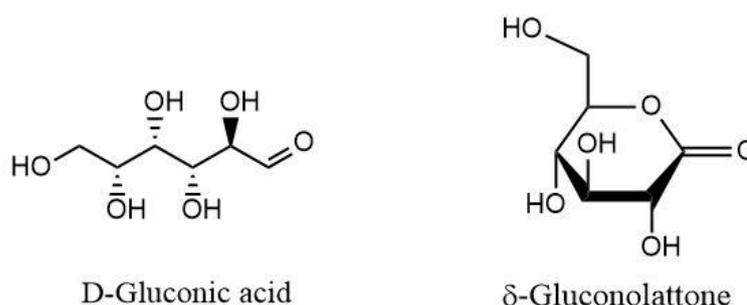


Figura 1.15 Strutture dell'acido D-gluconico e del δ -gluconolattone

In forma acquosa, inoltre, l'acido carbossilico dissocia, formando lo ione gluconato con carica netta negativa che riesce a chelare cationi come calcio(II), ferro(II), alluminio(III) e altri metalli, ma anche lantanidi e attinidi. Grazie a questa sua caratteristica, ed essendo inoltre non corrosivo, è molto usato come anticalcare nel ramo dell'industria chimica dei detersivi. Il gluconato di sodio è riconosciuto come sicuro dalla Food and Drug Administration degli Stati Uniti e come additivo alimentare autorizzato (E574) dal Parlamento Europeo e viene largamente impiegato come correttore di acidità [50]. Molti sali di gluconato trovano impiego nella medicina, nel trattamento di svariate patologie. Altri utilizzi dell'acido gluconico e dei suoi sali riguardano l'industria farmaceutica, lattiero-casearia e alimentare, nelle bevande e nell'industria delle costruzioni [51].

Sintesi dell'acido gluconico

Esistono vari approcci per la produzione di acido gluconico che riguardano metodi chimici, elettrochimici, biochimici e bio-elettrochimici. I tre metodi principali per la produzione commerciale sono: ossidazione chimica del glucosio tramite una soluzione di ipoclorito di sodio; ossidazione elettrolitica di una soluzione di glucosio in presenza di bromo; processi fermentativi in cui specifici microrganismi vengono coltivati in un mezzo di reazione contenente glucosio ed altri ingredienti [52].

L'acido gluconico fu inizialmente rilevato da M. Molliard in una coltura di funghi filamentosi noti come *Aspergillus niger* e da questa scoperta si rilevarono poi numerosi altri funghi in grado di produrre acido gluconico. La sua produzione avviene in coltivazioni batch in discontinuo, rendendo abbastanza difficile la separazione tra il prodotto e le cellule fungine. La fonte di carbonio può essere varia: si può usare fruttosio, saccarosio, glucosio, maltosio o xilosio, ognuno fermentato con un diverso microrganismo, oppure si possono utilizzare fonti rinnovabili come idrolizzati di amido, di patata, melassa o il succo di canna da zucchero. Quest'ultimo metodo risulta più conveniente poiché non necessita di molti pretrattamenti. L'ossidazione enzimatica del glucosio da parte di funghi filamentosi si articola in due step, attraverso i quali il glucosio viene convertito in acido gluconico: nel primo step avviene la deidrogenazione, nella quale due atomi di idrogeno vengono rimossi dal β -D-glucopiranosio per dare il D-glucono- δ -lattone. Quest'ultimo viene infine idrolizzato ad acido gluconico per opera di un enzima glucosio deidrogenase (Figura 1.16) [52].

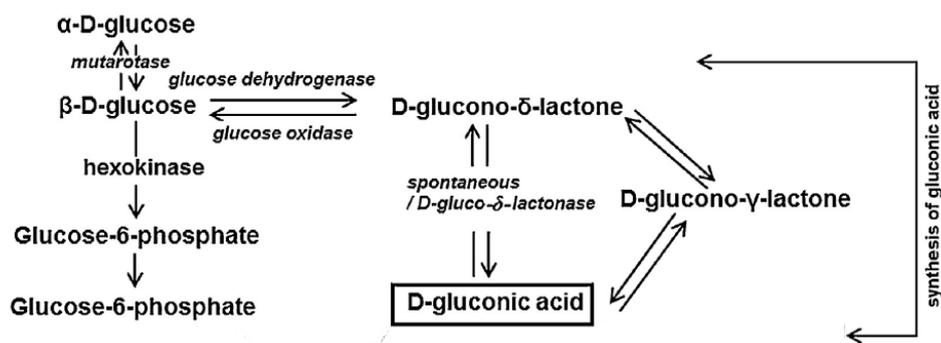


Figura 1.16 Percorso metabolico per la produzione di acido gluconico [53]

Gli svantaggi dei processi fermentativi comprendono: lo stretto controllo della composizione del mezzo dei nutrienti, il basso grado di fermentazione, la formazione di

numerosi sottoprodotti e la difficile separazione del prodotto target e problemi con lo smaltimento dei rifiuti.

I processi chimici, come l'ossidazione del glucosio con ipoclorito di sodio, non sono molto favoriti, a causa dei limiti riscontrati nella selettività verso l'acido gluconico, la tossicità ambientale e i rischi biologici. Infatti, vengono spesso preferiti i processi fermentativi, poiché offrono maggiore selettività ed economicità di processo. I processi chimici più utilizzati sfruttano O_2 in presenza di catalizzatori nanoparticellari di oro, platino o palladio [53]. Grazie alla più alta selettività ed attività, l'oro risulta essere il catalizzatore migliore per l'ossidazione di glucosio ad acido gluconico. Questo processo consiste in un'ossidazione aerobica del glucosio in presenza di una fase solida nanodispersa. Il catalizzatore è composto da un metallo nobile (Pt, Pd, Au) e un promotore metallico non coinvolto nell'assorbimento di idrogeno (Bi, Te, Co, Tl, ecc), fissati su un supporto stabile in un mezzo acquoso (C, SiO_2 , Al_2O_3). Il promotore metallico promuove il cambio della struttura elettronica della fase attiva Pt, Pd, Au, portando ad un effetto sinergico che incrementa la selettività verso il prodotto desiderato. I vantaggi principali di questo metodo riguardano la facilità di separazione del prodotto target, assieme alle alte rese e selettività. Tra gli svantaggi, invece, si annoverano l'alto costo e la difficile separazione del catalizzatore [54].

Negli ultimi quindici anni hanno preso piede anche processi bio-elettroenzimatici, che combinano l'alta selettività della catalisi enzimatica alla rigenerazione elettrochimica dei co-fattori. Si pone ad esempio, il lavoro svolto dal gruppo di ricerca di Pierre Gros e Alain Bergel, nel 2005, riguardante il design di un'interfaccia bioelettrochimica in grado di intrappolare la glucosio-ossidasi su un film di poli-pirrolo elettrosintetizzato su un elettrodo di platino. In questo esperimento lo step elettrochimico porta alla rigenerazione dell'ossigeno, proteggendo così la glucosio-ossidasi da denaturazione. L'effetto combinato di questi due fattori aumenta l'efficienza del processo fino al 50% [55].

Un altro metodo che si è rivelato molto interessante in passato consiste nella produzione di gluconato di calcio attraverso l'elettrolisi di destrosio con carbonato di calcio e $CaBr_2$ come catalizzatore a dare gluconato, anidride carbonica e idrogeno. In questo processo le acque madri vengono percolate su di un filtro, in cui il prodotto viene raccolto, e poi riciclate nella cella dopo l'aggiunta di ulteriore destrosio e carbonato di calcio. Questo processo permette la produzione di gluconato a basso costo [56].

Questo tipo di processi non vengono più utilizzati, poiché per ogni molecola di zucchero convertita si formano due molecole di alogenuro di calcio, le quali interferiscono significativamente con la separazione del prodotto, rendendola più difficoltosa.

Acido Glucarico

L'acido glucarico, più comunemente conosciuto come acido saccarico, è il prodotto di ossidazione completa del glucosio. Presenta infatti struttura a 6 atomi di carbonio, due dei quali carbossilici, e 4 gruppi idrossilici. (Figura 1.17)

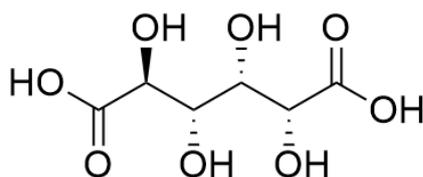


Figura 1.17 Struttura dell'acido glucarico

Essendo quindi un prodotto altamente funzionalizzato, è un'ottima molecola di partenza per la produzione di altre molecole di interesse industriale e prodotti ad alto valore aggiunto (Figura 1.18).

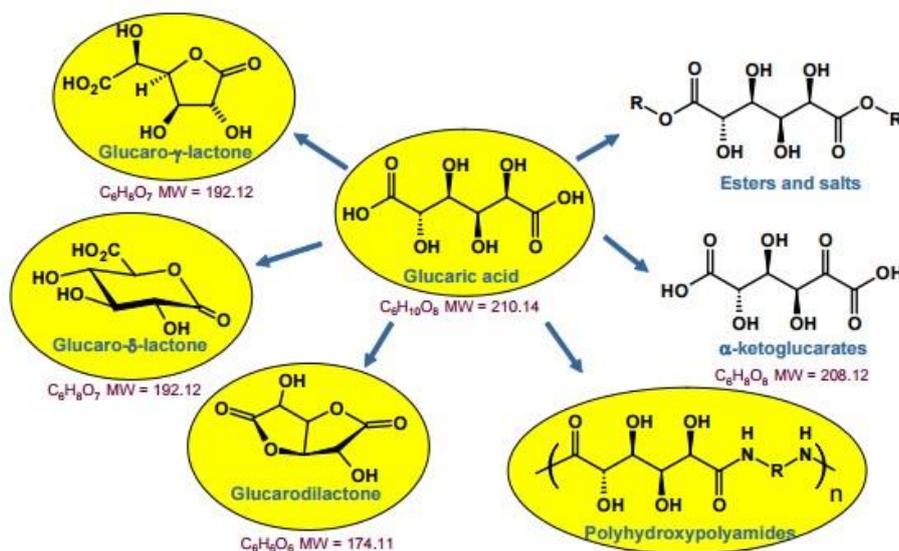


Figura 1.18 Esempi di molecole ottenibili da acido glucarico [57]

Esso è presente in natura in piccole quantità sia in frutta e verdura che in alcuni mammiferi, tra cui anche l'uomo.

Commercialmente viene impiegato principalmente sotto forma di sale sodico nei detersivi per lavastoviglie, poiché agisce come agente chelante verso gli ioni calcio e magnesio, abbassando così la durezza dell'acqua e migliorando le prestazioni detersivi. Il prezzo corrente dell'acido glucarico si aggira tra i 24 ed i 200 dollari al Kg [58], con una domanda crescente negli ambiti alimentare, dei detersivi e come inibitore di corrosione. Il divieto dell'uso di fosfati nei detersivi ne ha aumentato la richiesta, grazie alla sua bassa tossicità e al basso impatto ambientale. Il "Department of Energy (DOE)" americano ha identificato questo acido come uno dei top chemical prodotti da fonti rinnovabili [59].

Altre applicazioni dell'acido glucarico sono:

- adesivi, rivestimenti e film polimerici a breve tempo di vita, favorisce la biodegradabilità del prodotto;
- uso terapeutico come agente antitumorale per inibizione del legame carcinogeno-DNA e agente riducente per il colesterolo [60];
- additivo e acidulante alimentare in prodotti per animali;
- additivo per cementi;
- intermedio per la produzione di acido adipico da risorse rinnovabili.

Il processo comune di sintesi dell'acido adipico parte da benzene, una molecola che presenta tossicità per l'uomo. Esso è inizialmente ridotto a cicloesano ad una temperatura tra 125-165°C e pressione di 8-15 atm per produrre KA oil (ovvero una miscela di cicloesano e cicloesanone). A questo punto, il KA oil viene fatto reagire con acido nitrico per produrre acido adipico, catalizzato da vanadio o rame. Il processo viene illustrato in Figura 1.19.

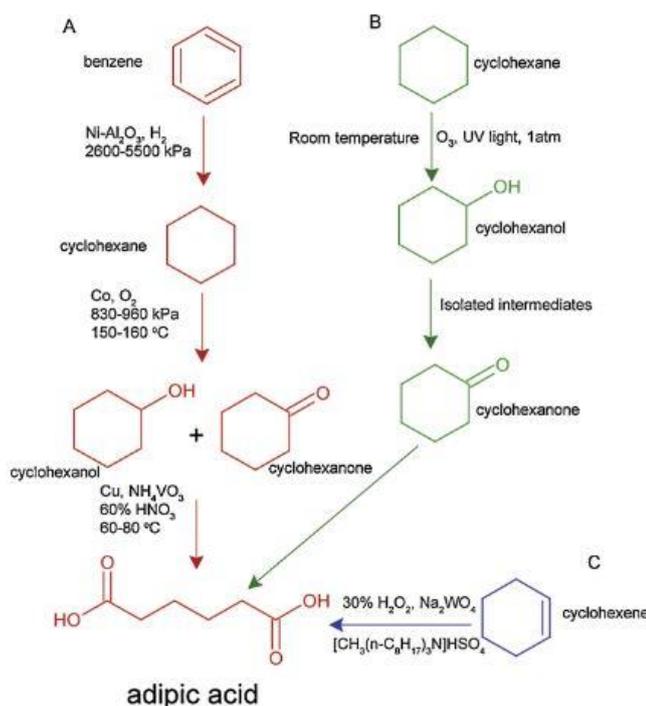


Figura 1.19 Schematizzazione del processo di produzione di acido adipico [61]

Gli svantaggi di questo processo includono la bassa resa totale (4-11%), la corrosività dell'acido nitrico, l'emissione di gas serra come N_2O e l'alto consumo energetico. Un processo più "green" prevede la conversione del cicloesene senza emissione di gas serra. In tempi recenti è stata anche riportata una nuova via di sintesi in cui l'ozono viene fatto gorgogliare nel cicloesene e irradiato con raggi UV a temperatura ambiente. Tuttavia, nonostante la costante ricerca di nuove vie di sintesi, la produzione di acido adipico è ancora strettamente legata all'impiego di derivati petrolchimici [61].

Sintesi dell'acido glucarico

La prima procedura di sintesi dell'acido glucarico risale al 1888 ad opera di Sohst e Tollens. Il processo si basava sull'ossidazione di D-glucosio ad acido glucarico tramite l'utilizzo di acido nitrico [62]. I metodi contemporanei si basano infatti su sviluppi e miglioramenti di questa procedura.

Commercialmente l'acido glucarico viene prodotto utilizzando la tecnologia sviluppata da Rivertop Renewables (USA) nel 2011. Questo processo consiste nell'ossidazione one-pot del glucosio senza rilascio di NO_x e che permette il riciclo di HNO_3 . La tecnologia è stata successivamente ulteriormente migliorata riducendo il consumo di acido nitrico ed aumentando la resa di acido glucarico.

Nel 2013, la Rennovia, Inc ha sviluppato un nuovo metodo di sintesi dell'acido adipico. Il processo consiste in due step catalitici: l'ossidazione catalitica del glucosio ad acido glucarico, in aria, seguita da una idrodeossigenazione dell'acido glucarico ad acido adipico. [63]

Tra i numerosi vantaggi di questo processo si trovano: la mancata necessità dell'aggiunta di una base, che facilita la separazione e l'isolamento del prodotto, rendendo il processo più economico e quindi più affine all'industrializzazione; ma soprattutto l'assenza di azoto come costituente attivo della reazione. Tipicamente l'azoto veniva impiegato nel processo di produzione di acido glucarico come ossidante, sotto forma di nitrato, solitamente come acido nitrico. Ciò porta alla necessità di relative tecnologie per l'abbattimento degli NO_x e rigenerazione dell'acido, risultando in un incremento sostanziale dei costi. [64]

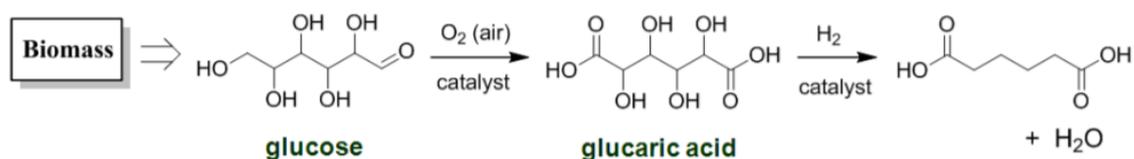


Figura 1.18 Schema di reazione del processo Rennovia per la produzione di acido adipico da fonti Bio-based [63]

Inoltre, vari studi di catalisi eterogenea sono stati effettuati, su diversi catalizzatori in diverse condizioni, per ottenere acido glucarico. Uno dei primi brevetti risale al 1949, sviluppato da Alexander e Mehlretter, in cui veniva riportata una resa del 54% in D-glucosaccarato di potassio, ottenuto con un catalizzatore Pt/C (43,7 g/g substrato/Pt). In questo processo il destrosio viene ossidato cataliticamente tramite bolle di aria a pressione atmosferica e con agitazione vigorosa, in una soluzione di bicarbonato di potassio (per mantenere il pH alcalino), a 50°C per 12 ore [58].

Nel 1971 la Johnson Matthey Company Ltd. brevetta un processo catalitico in continuo per produrre sia acido gluconico che glucarico. Entrambe le reazioni decorrono in ambiente basico con due diversi catalizzatori: Pd/C (o Pt/Al₂O₃) per la produzione selettiva di acido gluconico, Pt/C per il glucarico. Le ossidazioni vengono svolte in un reattore Trickle-bed con una soluzione di glucosio concentrata (1 e 0,5M, 150mL/h) che restituiscono un valore di conversione del substrato di 100 e 84,6% a 50 °C, 1500 mL/h di ossigeno [65].

Ultimamente la Renovia Inc. ha sviluppato un vasto numero di catalizzatori eterogenei, comparando l'attività di svariati metalli di transizione su una selezione di differenti supporti. Il primo brevetto è stato rilasciato nel 2010 per un catalizzatore 1.5% Au/TiO₂ promosso da 1.5% Pt, con una resa in glucarico del 55% a 100°C per 5h. Negli anni successivi si è sviluppato un catalizzatore depositato con particelle di Au/Pt (2:1-1:1) supportato su TiO₂, capace di dare una resa del 71% in acido glucarico con una conversione di glucosio pari al 100%, a 119°C per 3h [64].

Nel frattempo, dei ricercatori dell'Università del Delaware sono riusciti ad ottenere la più alta resa in acido glucarico da glucosio mai riportata in catalisi eterogenea, modulando le condizioni operative della reazione di ossidazione del glucosio, usando un catalizzatore commerciale di Pt/C a 80°C, 13,8 bar di ossigeno per 10h, con selettività del 74% e conversione superiore al 99% [66]. Studi più recenti stanno invece studiando catalizzatori bimetallici di Pt₁Cu₃ e Pt/Pd supportati su TiO₂ con resa rispettivamente del 25% e 40% [66].

Altre vie di sintesi per l'ossidazione del glucosio ad acido glucarico sono rappresentate dalla catalisi elettrochimica e fotochimica.

Thaburet et al. avevano inizialmente sviluppato un processo di ossidazione del glucosio ad acido glucarico impiegando ipoclorito di sodio, bromuro di sodio ed il radicale stabilizzato TEMPO. Questo processo aveva una resa del 90% in condizioni molto blande. Tuttavia, il costo elevato del bromuro e ipoclorito di sodio (più che stechiometrici) e la tossicità dei reagenti e dei sottoprodotti hanno fatto sì che il processo venisse sviluppato diversamente. L'impegno di un metodo elettrochimico ha permesso l'eliminazione di bromo e cloro, abbassando così la tossicità del processo. Questo nuovo metodo impiega un elettrodo di grafite come anodo e acciaio inossidabile come catodo con resa in glucarico del 90% in condizioni abbastanza blande. Per risolvere però il problema della tendenza di questo metodo a dare prodotti sovra ossidati, bisogna portare il pH a 12, dove i prodotti di degradazione possono essere minimizzati [67].

Per quanto riguarda le ricerche condotte sulla catalisi fotochimica, esse si trovano ancora allo stato embrionale. Colmenares et al. hanno riportato una delle rese più alte in acido glucarico in condizioni fotochimiche utilizzando un fotocatalizzatore di TiO₂ irradiato da una lampada a mercurio con $\lambda_{MAX}=365$ nm. La resa ottenuta è stata del 16,8% dopo 5 minuti di irradiazione. Il catalizzatore è stato preparato con metodo sol-gel assistito da tecnica ad ultrasuoni [68]. Lo stesso gruppo di ricerca ha sviluppato, in tempi più recenti,

un nuovo catalizzatore supportato su zeolite, che ha permesso di aumentare la selettività fino al 68% [63]. Ulteriori miglioramenti consistono nel doping del TiO_2 con Fe o Cr.

1.4 Elettrocatalisi

Il termine “elettrocatalisi” fu coniato nel 1936 da Kobozev e identifica uno dei più attuali campi di ricerca dell’elettrochimica. Ha guadagnato rilevanza durante gli anni Ottanta, grazie alle sue possibili applicazioni in nuove tecniche ibride. Le più promettenti riguardano la produzione di energia pulita attraverso, ad esempio, le fuel cell, l’elettrolisi dell’acqua o la conversione di CO_2 a fuel. Queste tecnologie giocano un ruolo cruciale nella futura sostenibilità dei processi chimici.

L’obiettivo dell’elettrocatalisi è quello di migliorare l’attività della reazione di interesse e, allo stesso tempo, evitare o rallentare eventuali reazioni parassite. Come nel caso della termocatalisi, la reazione di interesse viene favorita grazie alla presenza di un catalizzatore che modifica il meccanismo di reazione, abbassando l’energia di attivazione e aumentando quindi la velocità della reazione stessa. Nel caso dell’elettrocatalisi, il catalizzatore è rappresentato dall’elettrodo sulla cui superficie avviene la reazione, che è perciò definito “elettrocatalizzatore”.

Sono molte le analogie riscontrate tra la catalisi classica ed elettrochimica, come ad esempio le condizioni tecniche che i catalizzatori devono soddisfare (stabilità dell’elettrodo, condizioni economiche, impiego di materiali poco costosi, e condizioni ambientali a favore della politica della *green chemistry*), ma altrettante sono le caratteristiche che fanno differire i due processi. In un sistema elettrocatalitico, infatti:

- la velocità della reazione dipende non solo dalle caratteristiche del sistema (composizione del catalizzatore, temperatura, ecc.), ma anche dal potenziale applicato al sistema;
- gli elettroni reagenti durante la reazione sono forniti direttamente dal sistema catalitico per applicazione di un potenziale;
- il catalizzatore entra in contatto con le specie reagenti, i solventi e, in più, gli elettroliti, i quali possono interagire con la superficie del catalizzatore modificandola ed influenzando i processi di reazione.

Nel caso di sistemi elettrochimici costituiti da un elettrodo solido e da un elettrolita liquido, la reazione catalitica ha luogo sulla superficie dell’elettrodo stesso, ossia all’interfaccia tra le due fasi; si parla infatti di “elettrocatalisi eterogenea”. L’attività

catalitica dell'elettrodo influenza quindi la velocità della reazione, la selettività nei confronti dei prodotti di interesse e l'efficienza del processo.

Lo scambio interfacciale di carica può avvenire secondo differenti meccanismi:

-Meccanismo a sfera interna: i due centri redox coinvolti nello scambio di elettroni sono legati covalentemente durante il trasferimento. Se il legame è permanente, il trasferimento viene detto intramolecolare. Se invece, come più comunemente accade, il legame covalente è transitorio, il trasferimento viene detto intermolecolare;

-Meccanismo della sfera esterna: lo scambio di elettroni avviene tra l'elettrodo e le specie attive attraverso interazioni deboli ed indirette, non esistendo legame covalente tra i due centri. Questo tipo di trasferimento è solamente intermolecolare e si compone di cinque step: la diffusione della specie reagente fuori dalla sua sfera solvente, il cambiamento della lunghezza dei legami (con riorganizzazione del solvente), lo scambio di elettroni, il rilassamento delle lunghezze di legame ed infine la diffusione del prodotto formatosi. La cinetica e la termodinamica del trasferimento di carica non sono infatti dipendenti dalla struttura dell'elettrodo.

-Trasferimento elettronico eterogeneo: l'elettrone si muove tra la specie chimica e l'elettrodo allo stato solido. Questo è il trasferimento che si riscontra nelle celle elettrochimiche, in corrispondenza del doppio strato elettrico che si viene a formare tra la superficie dell'elettrocatalizzatore solido e dell'elettrolita.

Così come in catalisi classica esistono vari tipi di catalizzatori, così in elettrocatalisi si possono trovare sia elettrocatalizzatori omogenei che eterogenei. Questi ultimi possono essere bulk o ricoperti, con geometrie planari o complesse. Nel primo caso, la superficie dell'elettrodo è direttamente impiegata per l'elettrocatalisi, mentre nel secondo la fase attiva viene depositata su un supporto, portando alla formazione di un elettrodo modificato. In questo tipo di catalizzatori vengono a formarsi due tipi diversi di interfacce: supporto-fase attiva e fase attiva-elettrolita.

Dal punto di vista elettrochimico, il trasferimento di elettroni a sfera interna risulta essere molto più interessante, poiché con questo meccanismo la cinetica e la termodinamica della reazione sono influenzate dalla struttura dell'elettrodo. Bisogna porre molta attenzione al design di quest'ultimo così da massimizzare l'efficienza dell'intero processo. Il controllo della geometria e delle proprietà elettroniche superficiali dell'elettrodo, assieme al controllo del doppio strato elettrico, sono fondamentali per

massimizzare la velocità della reazione di interesse e minimizzare il sovra-potenziale della reazione.

I processi elettrochimici possono essere condotti mantenendo costante il potenziale, oppure l'intensità di corrente (o la densità di corrente). I processi a potenziale costante presentano il vantaggio di poter controllare direttamente la reazione, permettendo il monitoraggio di eventuali reazioni parassite e la conseguente formazione di prodotti indesiderati. Mantenendo l'intensità di corrente costante, invece, si riesce a calcolare facilmente la carica consumata, ed il tempo utile al suo accumulo, grazie alla dipendenza lineare tra queste due grandezze.

La velocità di un processo elettrochimico dipende dall'intensità della corrente (o densità di corrente) applicata, dall'area superficiale dell'elettrodo e dalla sua natura e dalla velocità di eventuali processi parassiti. L'intensità di corrente circolante nella cella elettrochimica è descritta dalla legge di Faraday sull'elettrolisi.

$$m = \frac{Mq}{ZF} \quad (1.1)$$

Dove m è la massa totale depositata sul catodo, M è la massa molare della sostanza depositata, q è la carica elettrica totale associata ai portatori di carica che attraversano la soluzione, Z è la valenza degli ioni della sostanza ed F è la costante di Faraday. A densità di corrente fissata la velocità di una reazione elettrochimica aumenta all'aumentare dell'area dell'elettrodo. Ad area fissata, invece, per far crescere la densità di corrente, bisogna aumentare l'intensità di corrente. Infatti, per aumentare l'attività di un elettrocatalizzatore si possono attuare due strategie: aumentare il numero di siti attivi sull'elettrodo (ad esempio aumentando il carico o l'esposizione della fase attiva alla soluzione elettrolitica), oppure aumentare l'attività intrinseca di ogni sito catalitico.

Per quanto riguarda il potenziale applicato invece, esso influenza la velocità della reazione chimica attraverso due parametri: quello termodinamico, descritto dalla legge di Nernst applicabile all'equilibrio, e quello cinetico, dipendente dai processi dissipativi. Il potenziale necessario per vincere questa resistenza viene definito sovra-potenziale η :

$$E = E_{eq} + \eta \quad (1.2)$$

Il sovra-potenziale di una cella dipende dalla somma di tre contributi:

1. *Sovra-potenziale catodico* η_{Cat} : corrispondente alla sovratensione nella semicella dove avviene la semireazione di riduzione;
2. *Sovra-potenziale anodico* η_{An} : corrispondente alla sovratensione nella semicella dove avviene la semireazione di ossidazione;
3. *Caduta ohmica* η_{Ω} : corrispondente alla caduta di potenziale dovuta alle resistenze elettriche delle fasi omogenee (elettrodi e bulk dell'elettrolita)

$$\eta = \eta_{Cat} + \eta_{An} + \eta_{\Omega} \quad (1.3)$$

Per valori di sovra-potenziale compresi tra 50 e 100 mV e in assenza di effetti di trasferimento di massa, si può usare l'equazione di Tafel per identificare come il sovra-potenziale dipenda dalla densità di corrente:

$$\eta = \pm \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (1.4)$$

con il segno più per la semireazione anodica e meno per la catodica, α coefficiente di trasferimento di carica, per indicare la velocità con cui avviene il trasferimento, j densità di corrente e j_0 come densità di corrente di scambio (ovvero la corrente in assenza di elettrolisi netta e a sovra-potenziale pari a zero).

Analogamente a qualsiasi altra reazione, anche la velocità delle reazioni elettrochimiche dipende da una costante cinetica, determinata dalla legge di Arrhenius:

$$k = A_0 e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (1.5)$$

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

Quindi, per andare a variare il valore della costante cinetica k si può agire sulla temperatura o sull'energia libera della reazione. Andare a variare la temperatura, quando la reazione avviene all'interfaccia solido-liquido potrebbe portare a dei problemi dovuti all'evaporazione di solvente dalla soluzione e al conseguente cambiamento della concentrazione di analita. Rimane più comodo andare ad agire sull'energia della reazione, variando il potenziale applicato al sistema, essendo in una cella elettrochimica, valida la seguente relazione:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (1.6)$$

In realtà, in elettrocatalisi bisogna considerare un processo aggiuntivo, ovvero il trasferimento di carica da o verso le particelle cariche nel sistema elettrodo/elettrolita che si compone di due step: la formazione del complesso elettrolita/superficie elettrodica e il successivo processo di trasferimento di carica. Nella maggior parte dei casi il primo processo avviene rapidamente, mentre il secondo è spesso lo stadio cineticamente determinante.

Ovviamente una reazione elettrochimica che avviene sulla superficie di un elettrodo è soggetta al trasporto di massa dei reagenti dal bulk della soluzione alla superficie dell'elettrodo (Figura 1.19).

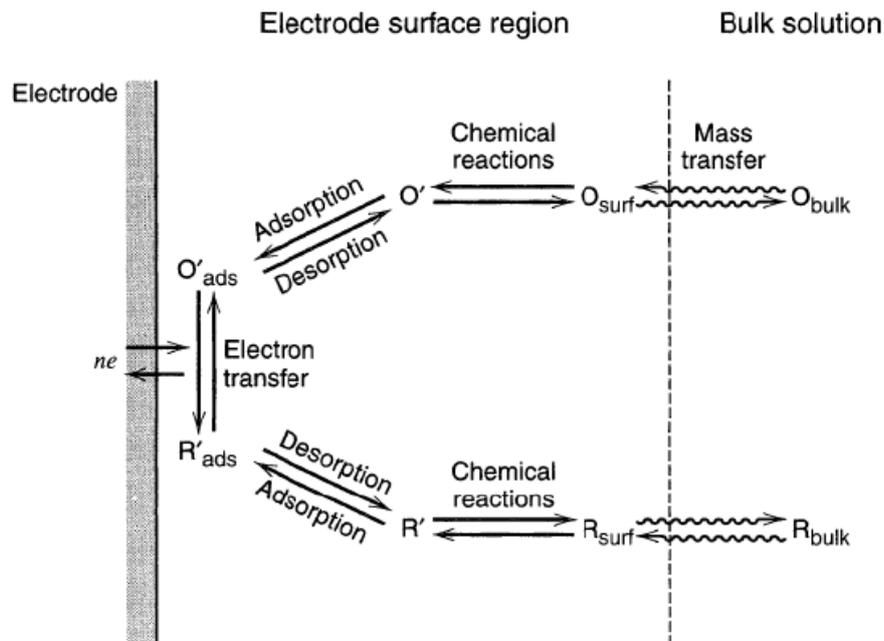


Figura 1.19 Meccanismo del trasferimento di massa per una reazione elettrochimica [69]

Il trasporto di materia di una specie elettroattiva può avvenire in tre modi (Figura 1.20):

1. Migrazione: movimento di specie cariche sotto l'effetto di un campo elettrico;
2. Convezione: movimento di specie indotto dall'agitazione o da gradienti di densità;
3. Diffusione: movimento di specie indotto da un gradiente di concentrazione.

Il trasferimento di massa di una specie chimica, i , in una data soluzione, produce un flusso $J_i(x)$ attraverso la soluzione. Esso si può interpretare come una misura

dell'efficienza del trasporto di massa, rappresentando il numero di moli di specie che attraversano un piano di area unitaria, perpendicolare all'asse x nel punto x , in un secondo. Ciascuno dei modi di trasferimento di massa sopra descritti produce un contributo additivo al flusso totale $J_i(x)$ secondo l'equazione di Nernst-Planck:

$$J_i(x) = -D_j \frac{\partial C_j^x}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j^x \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_j v(x) \quad (1.7)$$

Con D_j coefficiente di diffusione, z_j carica, C_j concentrazione, $v(x)$ velocità con cui gli elementi di volume della soluzione si muovono, $\partial C_j^x / \partial x$ gradiente di concentrazione in x e $\partial \phi(x) / \partial x$ gradiente di potenziale lungo l'asse x . Il primo termine è relativo al contributo del flusso da parte della diffusione (prima legge di Fick), il secondo è il contributo della migrazione, il terzo quella della convezione.

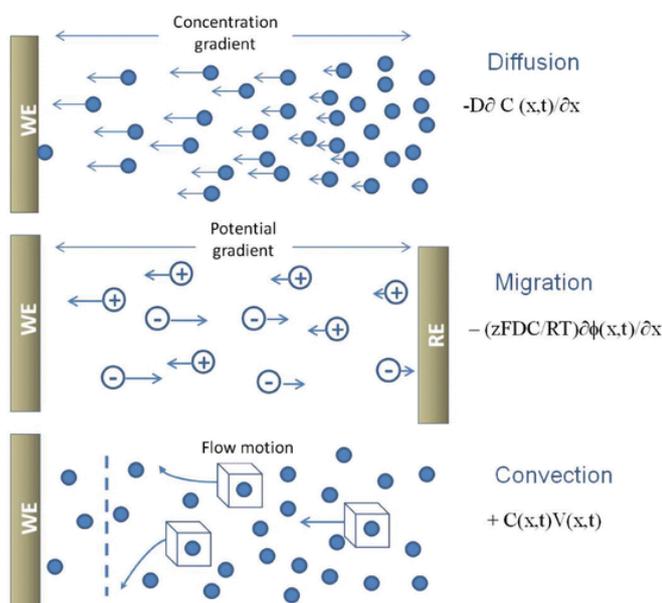


Figura 1.20 Meccanismo di diffusione (sopra), migrazione (centro) e convezione (sotto) [70]

Lo scopo dell'elettrocatalisi è appunto quello di andare a creare nuovi cammini alternativi che mirino all'abbassamento dell'energia di attivazione, così come del sovrapotenziale della reazione in esame, con focus sullo stadio cineticamente determinante. Lo studio di questo processo risulta abbastanza facile per reazioni semplici, come l'evoluzione di idrogeno (HER) o ossigeno (OER), ma molto più complesso per reazioni con meccanismi più articolati, poiché l'energia di attivazione dello stadio cineticamente determinante può spesso essere paragonabile a quella di altri step di reazione [71].

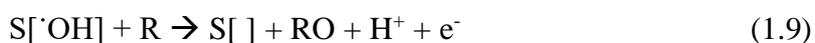
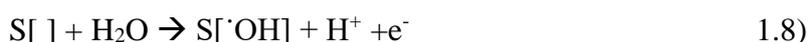
1.4.1 Cenni teorici sulle ossidazioni elettrocatalitiche

I processi fisico-chimici e biologici tradizionali, così come i processi di ossidazione avanzata (Advanced Oxidation Processes AOPs) risultano spesso inadeguati, non efficaci e costosi nei confronti del trattamento delle acque reflue. La costante ricerca in questo campo ha portato alla creazione di nuovi promettenti metodi alternativi che coinvolgono reazioni elettrocatalitiche il cui studio intensivo ha permesso di ottenere informazioni utili nei confronti del meccanismo di ossidazione di sostanze organiche che, a loro volta, hanno permesso di arrivare a dei modelli che analizzano il decorso di queste reazioni. Alcune applicazioni delle ossidazioni elettrocatalitiche comprendono l'ossidazione di contaminanti a CO₂ (ossidazione totale) o l'ossidazione selettiva di molecole derivanti da biomasse a chemicals utili nell'industria chimica (ossidazione selettiva).

L'ossidazione elettrocatalitica in ambiente acquoso può avvenire secondo due meccanismi:

1. Ossidazione anodica diretta (con rese di decontaminazione basse);
2. Ossidazione indiretta o mediata (MEO) da specie fisicamente adsorbite generate elettrochimicamente dall'acqua come radicali ossidrilici o ossoidrossidi derivanti da un ossido metallico impiegato come anodo.

Nel primo caso la specie organica viene adsorbita sulla superficie dell'elettrodo di lavoro (l'anodo), si verifica l'ossidazione ed il conseguente trasferimento di elettroni all'anodo:



Dove con S[] viene indicato il supporto (catalizzatore) e con R la molecola organica [72].

Nel secondo caso l'ossidazione può avvenire indirettamente ad opera di specie (solitamente inorganiche) come gruppi idrossido o ossoidrossido fisioassorbiti generati dal metallo stesso. La reazione avrà quindi luogo al raggiungimento di un dato potenziale della specie ridotta [72]. Prendendo ad esempio un elettrodo a base di Ni, il raggiungimento del potenziale della coppia redox Ni(III)/Ni(II) porterà alla formazione di ossoidrossido di Ni a partire da idrossido di Ni:



La specie Ni(O)OH è la responsabile dell'ossidazione della molecola organica:



Questi gruppi mediatori possono essere rimpiazzati aggiungendo dei sali inorganici, ad esempio a base di Cu per sfruttare la coppia redox Cu(I)/Cu(III), oppure depositando delle specie attive sulla superficie dell'elettrodo [73] [74].

Durante il processo le specie mediatrici si riducono a forme di ossido inferiori per poi essere ripristinate tramite l'ossidazione elettrochimica [72] [74].

Entrambi gli approcci richiedono l'applicazione di alti potenziali anodici, che causano la competizione con la reazione di evoluzione di ossigeno (OER) secondo il meccanismo di seguito illustrato:



Perciò, mentre anodi con un basso sovra-potenziale per l'evoluzione di O₂ (ovvero buoni catalizzatori per la OER) portano alla parziale ossidazione degli organici, anodi con sovra-potenziali alti per l'evoluzione di O₂ favoriscono la completa ossidazione a CO₂. [75]

Reazione di elettrolisi dell'acqua ed evoluzione di ossigeno OER

In una cella elettrolitica la corrente elettrica è in grado di dissociare una molecola d'acqua negli ioni H⁺ ed OH⁻. A pH=0, al catodo gli ioni di idrogeno acquistano elettroni in una reazione di riduzione, portando alla formazione di idrogeno gassoso:



All'anodo, gli ioni idrossido subiscono ossidazione secondo la reazione:



Combinando le due semi-reazioni si ottiene:



A temperatura e pressione standard, la reazione di elettrolisi dell'acqua non è quindi favorita, avendo una variazione di energia libera $\Delta G=237.24$ kJ/mol.

Le due semi-reazioni di scissione elettrolitica dell'acqua vengono anche chiamate reazione di evoluzione di idrogeno (HER) e reazione di evoluzione di ossigeno (OER).

In una soluzione alcalina (pH=14) le reazioni HER e OER possono essere scritte rispettivamente come:



La reazione di OER è altamente dipendente dal pH e richiede il trasferimento di 4 elettroni. Nel corso degli anni sono stati proposti diversi meccanismi di reazione. Durante i primi studi l'OER è stata interpretata come uno scarico iniziale di ioni idrossido a livello superficiale del sito attivo del metallo, portando alla formazione del complesso metallo – idrossido adsorbito:



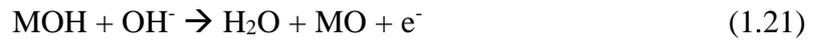
Successivamente si è visto come la OER sia cineticamente favorita e avvenga tramite reazioni multi-step con il trasferimento di un singolo elettrone per volta. In questo modo, l'accumulo di energia ad ogni passaggio rende la cinetica abbastanza lenta, risultando in un grande sovra-potenziale. Perciò si rende necessario un elettrocatalizzatore con alta attività, in modo da superare questa barriera energetica. Per ora, sono i metalli nobili ad occupare il primo posto in termini di stabilità in ampi range di pH, con la loro accettabile attività verso la OER, nonostante l'alto prezzo e la sempre maggiore scarsità. Attualmente, sono stati sviluppati molti elettrocatalizzatori come materiali carbon-based (grafene e ossidi di grafene), leghe di ossidi e idrossidi di metalli (come Mn, Fe, Ni, etc) e loro compositi.

Molti gruppi di ricerca hanno proposto svariati meccanismi per spiegare la reazione di evoluzione di ossigeno sia in mezzo alcalino che acido. La maggior parte dei meccanismi includono gli stessi intermedi MOH ed MO. In mezzo alcalino il meccanismo più accreditato sembra essere:

1- Formazione dell'idrossido metallico con rilascio di un elettrone



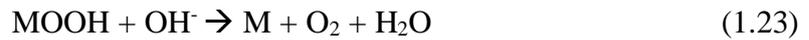
2- Formazione dell'ossido metallico



3- Formazione dell'osso-idrossido di metallo



4- Produzione di ossigeno molecolare con ripristino del sito metallico.



Oppure l'ossido metallico non diventa osso-idrossido ma produce direttamente ossigeno per tornare a metallo (0):



I meccanismi della OER in ambiente alcalino (rosso) ed in ambiente acido (blu) sono riassunti in Figura 1.21.

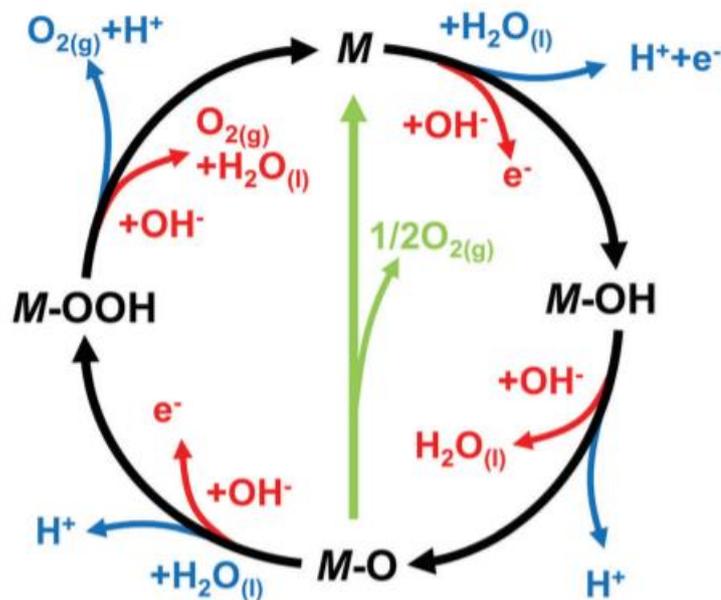


Figura 1.21 Meccanismo della OER in condizioni acide (linea blu) e basiche (linea rossa). La linea nera indica l'evoluzione di ossigeno che coinvolge la formazione dell'intermedio perossido M-OOH. La linea verde indica la via diretta di reazione tra due osso-intermedi (M-O) adiacenti[76]

L'attività catalitica dipende dall'energia con cui l'ossigeno formato viene adsorbito sulla superficie del metallo, perciò metalli che mostrano energie di adsorbimento troppo forti o troppo deboli risultano poco attivi per la reazione [76].

La OER è la principale concorrente per il processo di ossidazione elettrocatalitica del glucosio (GOR), influenzando l'efficienza del trasferimento elettronico selettivo per la formazione del prodotto. Inoltre, la formazione di ossigeno sotto forma di bolle all'anodo disturba l'esito della reazione e ne diminuisce l'efficienza, poiché porta ad una riduzione dell'interazione elettrocatalizzatore-elettrolita.

1.4.2 Ossidazione elettrocatalitica del Glucosio

Il campo in cui la reazione elettrocatalitica di ossidazione del glucosio viene più utilizzata è sicuramente quello dei biosensori per la diagnosi del diabete. Questi sensori sfruttano l'elettro-ossidazione del glucosio a δ -gluconolattone e la relativa densità di corrente sviluppata, per restituire una stima del livello di glucosio presente nel sangue e quindi in circolo nel corpo umano. Gli stessi sistemi vengono studiati anche per lo sviluppo di Fuel Cell impiantabili, per alimentare l'energia prodotta dall'ossidazione del glucosio, all'interno del corpo umano, a dei pacemaker eventualmente presenti.

Ad oggi sono stati studiati più di 80 dispositivi per il rilevamento del glucosio nel sangue e si contano oltre 60 pubblicazioni riguardo possibili materiali non enzimatici. [77]

Sono 3 i tipi di biosensori studiati e sviluppati nel corso degli ultimi 15 anni:

-Enzimatici;

-Microbici;

-Abiotici o non enzimatici.

Dal punto di vista del presente elaborato, è interessante andare ad analizzare l'ultima categoria.

L'elettro-ossidazione abiotica del glucosio è stata finora realizzata con diversi composti: metalli (Pt, Au, Pd, Cu, Ni, Ag, Fe, Co), ossidi e idrossidi metallici (come RuO₂, Ni(OH)₂, MnO₂, ecc.), leghe (come PtPb o PtRu), complessi (come Co-ftalocianina) o materiali grafenici (grafene, nanotubi di carbonio, diamanti drogati al boro) [78].

Il meccanismo consiste generalmente nell'adsorbimento del glucosio sulla superficie dell'elettrodo, si suppone che questo processo avvenga coinvolgendo gli elettroni d del metallo, i quali formano un legame substrato-sito attivo dalla forza intermedia [79].

Il meccanismo del processo elettrocatalitico che avviene fra l'elettrodo ed il glucosio è stato finora spiegato secondo due approcci diversi.

Il primo asserisce che la reazione avviene in maniera concertata, ovvero che l'idrogeno emiacetalico del glucosio viene ceduto durante l'adsorbimento delle specie organiche. Ciò è stato suggerito dal fatto che la rimozione di questo idrogeno è risultato essere lo stadio determinante in molti esperimenti [80] (Figura 1.22).

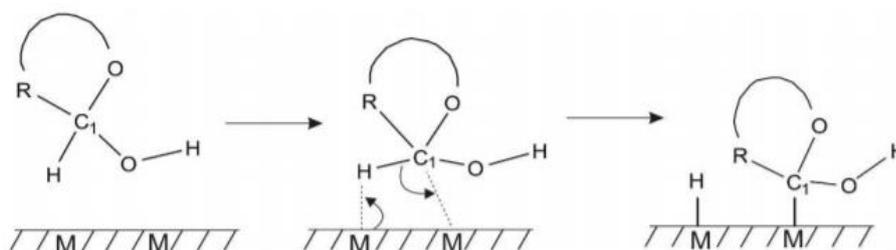


Figura 1.22 Illustrazione della teoria di adsorbimento con meccanismo concertato e rimozione dell'idrogeno emiacetalico, proposta da Pletcher nel 1986 [77]

Questo tipo di meccanismo spiega però solamente il processo di assorbimento sulla superficie e non considera il ruolo che hanno i radicali liberi nel processo di ossidazione. Infatti, è risultato evidente in numerose pubblicazioni che l'elettro-ossidazione del glucosio, e di molte altre molecole organiche, coincide con l'on-set dell'assorbimento dell' OH_{ads} . L'importanza di questo strato di ioni idrossido viene descritta per la prima volta da Burke nel modello "Incipient Hydrrous Oxide Adatom Mediator" (IHOAM). Secondo questo modello, la superficie attiva del metallo subisce uno step preliminare di ossidazione in cui si forma un "premonolayer", ovvero uno strato di OH_{ads} reattivo, che funge da mediatore per la reazione di ossidazione ed aumenta la cinetica lenta delle reazioni andando a ridurre il sovrapotenziale [77] (Figura 1.23).

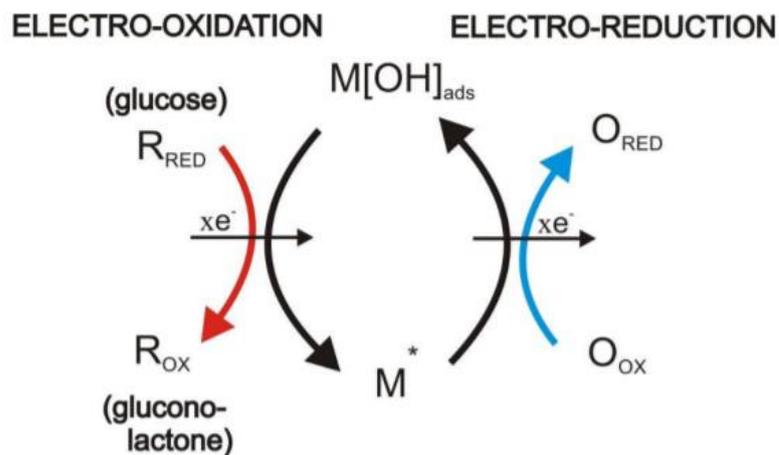


Figura 1.23 Illustrazione schematica del modello IHOAM in cui M^* è il sito metallico riducente di adsorbimento e $M[OH]_{ads}$ è il sito in cui lo ione idrossile si è adsorbito [77]

Il modello IHOAM risulta più adatto per la catalisi che coinvolge metalli come palladio ed oro, ma ciò può essere dovuto al fatto che la ricerca si è concentrata principalmente su questi metalli. Lo ione idrossile gioca comunque sicuramente un ruolo importante nell'elettrocatalisi del glucosio con elettrodi al nichel e al rame, ma con un diverso stato di ossidazione del metallo-idrossido. In quest'ultimo caso, infatti, il premonolayer non serve ad indurre la catalisi, ma solo il cambio di stato di ossidazione dell'idrossido metallico. La deduzione principale è che la reazione venga favorita in condizioni alcaline, poiché avviene una più facile formazione delle specie MOH ed MO (i principali responsabili dell'ossidazione elettrochimica del glucosio) [81], si previene la precipitazione degli acidi organici (che causerebbero l'avvelenamento del catalizzatore ed un abbassamento dell'efficienza del processo), si favorisce la presenza della forma β -glucopiranosio (più facilmente ossidabile rispetto all' α) e si aumenta la stabilità degli elettrodi a base metallica o di ossidi metallici [45].

In questo lavoro di tesi, ci si è concentrati sullo studio di catalizzatori a base di Nickel, per l'ossidazione selettiva del glucosio ad acido gluconico ed acido glucarico, e verrà quindi approfondito il comportamento elettrochimico solo di questo metallo tra i vari possibili.

Gli elettrodi di Nickel sono stati studiati principalmente per l'ossidazione di molecole organiche in ambiente basico. Da questi studi si è evinto che la specie cataliticamente attiva è l'ossi-idrossido di Ni(III), ovvero il partner ossidato della coppia $Ni(OH)_2/NiOOH$.



L'immersione di un elettrodo di Ni metallico in una soluzione alcalina porta alla formazione di Ni(OH)_2 , presente in due forme cristalline diverse: la forma α - Ni(OH)_2 , idrata, e la forma β - Ni(OH)_2 , anidra. La forma β è la più stabile, avendo una struttura in cui il nickel è coordinato in maniera ottaedrica ad otto atomi di ossigeno, ed è di conseguenza anche quella cataliticamente più attiva. Quando avviene l'ossidazione, si possono formare due specie di Ni(III), corrispondenti alle due forme di nickel idrossido presente in soluzione: γ - NiOOH e β - NiOOH (Figura 1.24).

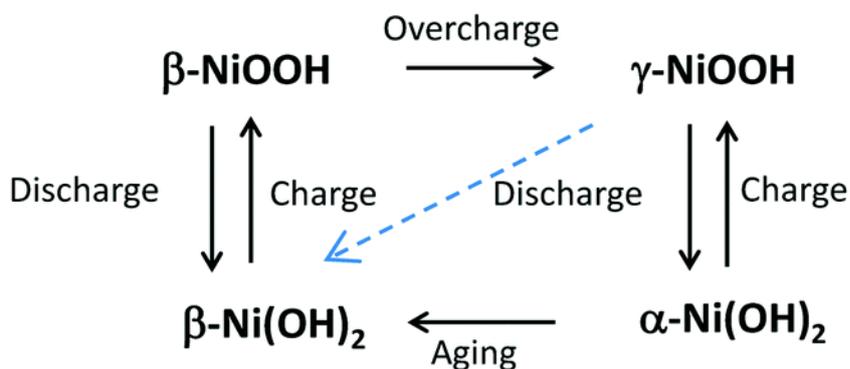


Figura 1.24 Diagramma di fase della trasformazione della specie Ni(II)/Ni(III) [82]

L'ossidazione delle molecole organiche all'elettrodo di Ni avviene subito dopo la formazione della specie di Ni(III), quest'ultima forma infatti degli intermedi radicalici che reagiscono con i radicali idrossilici attivi presenti sulla superficie del NiOOH . (Figura 1.25).

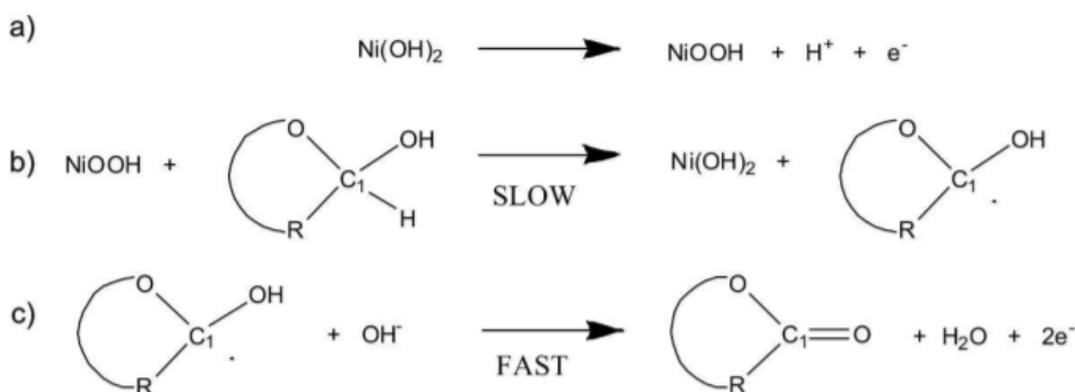


Figura 1.25 Ipotesi di meccanismo per l'ossidazione di molecole organiche all'elettrodo di Ni(OH)_2 in mezzo alcalino [77]

Secondo questa ipotesi il $\text{Ni}(\text{OH})_2$ viene inizialmente ossidato a NiOOH (a), successivamente il glucosio subisce astrazione dell'idrogeno sulla superficie per formare un radicale intermedio e ripristinare la specie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (b). A questo punto l'anione idrossile presente in soluzione completa velocemente la reazione di ossidazione del radicale organico intermedio formando il gluconolattone (c) che verrà successivamente idrolizzato ad acido gluconico. (Figura 1.26)

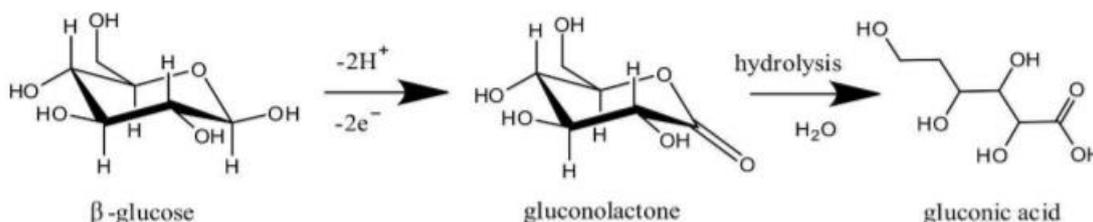


Figura 1.26 Reazione di ossidazione del glucosio a gluconolattone e successiva idrolisi ad acido gluconico [77]

Si ha ragione di credere che l'ossidazione abbia luogo nel bulk dell'elettrolita e non sia limitata solamente all'interfaccia elettrodo-elettrolita [82].

Gli elettrodi di Nickel sembrano essere quelli più sensibili tra gli elettrodi per l'ossidazione non enzimatica del glucosio, con una sensibilità dell'ordine dei $\text{mA mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ [83] [84] [85]. Tuttavia, tra gli svantaggi principali che non ne permettono l'applicazione nel campo, ad esempio, dei biosensori si trova la loro impossibilità a lavorare in condizioni fisiologiche, attorno a $\text{pH } 7$. La catalisi con NiOOH è strettamente dipendente dalla presenza di anioni OH^- [86], gli elettrodi al Nickel sono quindi inadatti all'impiego in soluzione acide o neutre e perciò il loro utilizzo nel campo dei biosensori è limitato. Questo non è però il caso del campo delle Fuel Cells o dell'industria chimica, nelle quali la scelta del mezzo elettrolitico non ha conseguenze e più la corrente catalitica è alta migliore sarà il risultato. Inoltre, è stato dimostrato che il Nickel non viene influenzato dalla presenza di ioni cloruro [85], non subisce fouling se associato ad un substrato adatto [83] [85] e mostra stabilità a lungo termine, sebbene la selettività rimanga ancora il problema principale.

Le reazioni di ossidazione sfruttate dai biosensori hanno l'unico scopo di ossidare il substrato organico per poter rilevare una corrente proporzionale alla quantità di glucosio nel sangue. Lo sviluppo della ricerca in questo settore ha permesso l'avvio di studi che sfruttano questo processo per poter ricavare in maniera selettiva molecole ad alto valore

aggiunto come l'acido gluconico o l'acido glucarico. A differenza dello scopo del sensing, il presente lavoro di tesi si pone invece l'obiettivo di studiare l'ossidazione selettiva del glucosio ad acido gluconico e acido glucarico per la successiva produzione di acido adipico, precursore del polimero Nylon 6,6, andando quindi a dare più attenzione alla selettività e alla produttività della reazione.

L'ossidazione di glucosio per via elettrochimica risulta più vantaggiosa rispetto alla catalisi convenzionale. Innanzitutto, permette di evitare l'impiego di ossidanti chimici, come ad esempio HNO_3 (tossico, corrosivo, difficile da smaltire), e quindi di evitare costosi processi di smaltimento. Inoltre, permette l'impiego di condizioni di reazione più blande, come temperatura e pressione ambiente, senza utilizzare alte pressioni di O_2 e alte temperature. Un altro vantaggio è rappresentato dall'impiego di acqua come fonte di ossigeno, il solvente green per eccellenza. Il processo non può, tuttavia, essere considerato completamente green e sostenibile se l'energia elettrica utilizzata ed il substrato di partenza non provengono da fonti rinnovabili.

Comunemente ai processi termocatalitici, uno degli svantaggi principali dell'ossidazione elettrocatalitica è la presenza di numerose reazioni di ossidazione parassite che portano alla formazione di molteplici sottoprodotti, i quali, oltre a rendere più complicato lo studio della reazione, possono avvelenare il catalizzatore, oltre ad abbassare la resa di reazione (Figura 1.27).

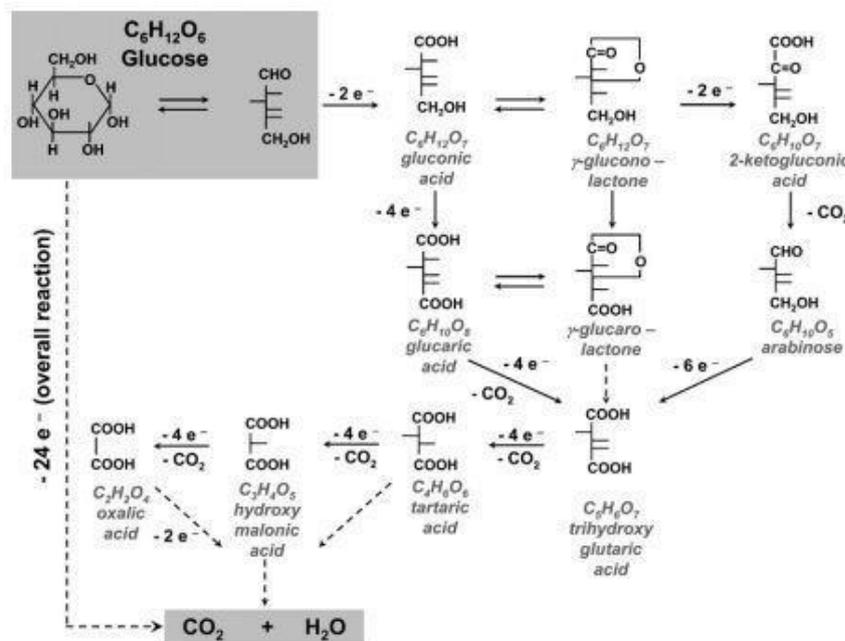


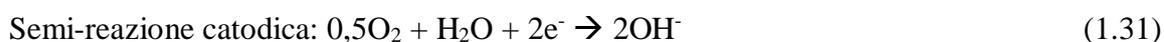
Figura 1.27 Possibili percorsi di reazione per l'ossidazione del glucosio [87]

Se la reazione di ossidazione giunge a completezza, si ottengono anidride carbonica ed acqua, secondo la reazione di ossidazione completa:



in cui vengono rilasciati 24 elettroni, per un totale di $\Delta G^\circ = -2780 \text{ kJ/mol}$.

L'ossidazione selettiva di glucosio ad acido gluconico coinvolge, invece, solamente 2 elettroni, con $\Delta G^\circ = -2,5 \times 10^5 \text{ J/mol}$



Il potenziale di reazione dipende dall'elettrodo di riferimento impiegato, dal pH e dalla temperatura a cui viene condotta la reazione.

L'acido gluconico viene infine ossidato nuovamente per dare acido glucarico con il rilascio di 4 elettroni:



I primi elettro-catalizzatori per la reazione di ossidazione del glucosio sono stati studiati nell'ambito delle fuel cell. Platino [88], argento [89], oro [90], rame [91], nickel [91], ferro e cobalto [92] sono stati comunemente provati come materiali elettro-catalitici. Il platino ha mostrato una buona attività in mezzo acido, mentre l'oro ha il più alto grado di ossidazione in mezzo neutro o alcalino. Un altro metallo che mostra un'attività molto alta per l'elettro-ossidazione di alcol in mezzi alcalini è il palladio [92]. La combinazione di Pt e Au ha mostrato una buona attività catalitica nei confronti dell'ossidazione selettiva del glucosio [93]. Inoltre, è stato recentemente riportato un elettrodo di Pd combinato con Rh, capace di aumentare la velocità dell'ossidazione in mezzo alcalino [94]. Nel 2010, è stato sintetizzato dal gruppo di ricerca di Kerzenmacher un elettrodo formato da un film di Raney-platino che può essere usato come anodo nell'ossidazione del glucosio per fuel cell impiantabili [95]. Nell'ultimo decennio, l'ingegneria molecolare ha permesso la sintesi nuovi catalizzatori disegnati specificatamente per l'ossidazione selettiva del

glucosio: Elouarzaki et al. hanno studiato un complesso estereo di rodio (III) ((DPDE)RhIII) immobilizzato con un elettrodo MWCNT/Nafion [96], Zhao et al. hanno riportato interessanti risultati con elettrodi a base di Ni [97], mentre Schechner et al. hanno prodotto membrane con un alto rapporto superficie volume usando fibre di policaprolattone (PCL). [98] Prilutsky et al. hanno fabbricato un elettrocatalizzatore di nanofibre di PAN (poliacrilonitrile) carbonizzato tramite un processo di elettrospinning, con e senza incorporazione in nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNTs), con argento come catodo [99]. Infine, si è visto come $\text{MnO}_2\text{-C}$ sia superiore al Pt sia per resa che per corrente sviluppata [100] [101].

Per quanto riguarda l'ossidazione selettiva del glucosio ad acido gluconico e glucarico, i processi che hanno effettive applicazioni industriali sono ancora molto ristretti.

Nel 2010 è stato sviluppato un processo che impiega un catalizzatore omogeneo (2,2,6,6-tetramethyl piperidina-1-ossiradicale - TEMPO) in una soluzione a pH 12. L'anodo è costituito da grafite mentre il catodo di acciaio inossidabile. La resa in acido glucarico arriva all'85%. Sebbene questo processo impieghi condizioni di reazione abbastanza blande e sia pollution-free, l'alto costo del catalizzatore, la sua scarsa riciclabilità ed il difficile controllo del pH ne hanno ostacolato la realizzabilità su scala industriale [102].

Lo studio di catalizzatori per l'ossidazione selettiva di glucosio ad acido gluconico e glucarico ha tratto spunto dai risultati ottenuti nel processo di ossidazione elettrocatalitica di acque reflue, utilizzando TiO_2/C come anodo, e dall'ossidazione di propano ad acido propionico in un reattore tubolare poroso elettrocatalitico, con un elettrodo poroso di MnO_2/Ti , in un sistema in flusso a pH neutro. Impiegando lo stesso tipo di catalizzatore che per la reazione di ossidazione del propano, si è riusciti ad ottenere una selettività totale in acido gluconico e acido glucarico superiore al 90% [102].

In tempi più recenti, con il brevetto cinese CN102492957A, viene realizzato un metodo di ossidazione elettro-catalitica tramite membrana. In questo processo la reazione elettrocatalitica viene accoppiata ad una separazione tramite membrana, restituendo un'alta selettività sia in acido gluconico che in acido glucarico. Le condizioni di reazioni blande sia in temperatura che in pressione, la mancata necessità dell'aggiunta di ossidanti e il facile controllo di tutte le operazioni unitarie, rendono questo metodo adatto alla realizzazione di un processo industriale di produzione di acido gluconico e acido glucarico da glucosio [103].

Nel 2019, Rafaideen et al. hanno studiato l'attività catalitica di un elettrodo formato da una lega di PdAu supportato su carbonio, immerso in mezzo alcalino. La reazione di ossidazione del glucosio ad acido gluconico è stata condotta tramite cronoamperometria ad un voltaggio di 0,4V vs RHE e a 25 °C. L'analisi dei prodotti di reazione tramite analisi HPLC ha determinato una selettività in acido gluconico dell'87% per una conversione di glucosio del 67%, con valori di selettività crescenti per conversione decrescente [104].

Sempre nel 2019, dei ricercatori dell'Università di Antwerp (Belgio) hanno studiato l'attività di diversi metalli (Rame, Platino e Oro) verso l'ossidazione selettiva del glucosio ad acido glucarico ed acido gluconico in mezzo basico, ponendo particolare attenzione a tutte le reazioni parassite. Per determinare quale gruppo funzionale possa reagire sono stati condotti esperimenti di ciclovoltammetria in tre diverse soluzioni contenenti acido gluconico, acido glucuronico o acido glucarico 0,04M in NaOH acquoso 0.1M. L'ossidazione del glucosio con l'elettrodo al rame ad alti potenziali ha portato principalmente a prodotti di C-C cleavage, per lo più acido formico con una selettività del 54%; a potenziali più bassi, invece, l'ossidazione del gruppo aldeidico sul C1 o del gruppo idrossimetilico sul C6 produce moderate quantità di acido gluconico e glucarico.

Con gli elettrodi al platino, l'ossidazione del gruppo aldeidico sul C1 è il processo più rilevante: la selettività verso l'acido gluconico arriva al 78,4%, mentre a potenziali più bassi la selettività verso il glucarico si alza (12,6%) ma si abbassa quella in gluconico (68%). Ciò dipende dall'ossidazione più efficace sul gruppo idrossimetilico sul C6. L'oro si è confermato essere il catalizzatore più selettivo: a potenziali bassi l'ossidazione dell'aldeide in C1 produce l'86,6% di selettività in acido gluconico, mentre a potenziali più alti avviene l'ossidazione sul C6 con una selettività in glucarico fino al 13,5% [105].

Nell'anno corrente, il gruppo di ricerca di Neha et al. ha riportato una selettività del 100% in gluconato, con un'efficienza faradica del 100% per una conversione di glucosio del 40%. Questi risultati sono stati raggiunti utilizzando un elettrodo di Pt₉Bi/C come anodo e Pt/C come catodo. La cronoamperometria è stata condotta per 6 ore a 0,30V vs RHE, i prodotti di reazione sono stati analizzati tramite analisi HPLC [106].

Altri ricercatori dell'Università di Scienza & Tecnologia della Cina hanno riportato una selettività in acido glucarico dell'83% (efficienza faradica 87%) dall'elettrolisi del glucosio tramite elettrodi nanostrutturati di NiFe ossido (NiFeO_x) e nitruri (NiFeN_x). La

cella elettrolitica così assemblata porta all'ottenimento di una densità di corrente di 100 mA/cm² per un voltaggio di 1,39V vs RHE [107].

Ad oggi, questi sono gli unici processi di ossidazione elettrochimica di glucosio che presentano valori accettabili in termini di selettività e resa in acido gluconico e glucarico.

1.4.3 Elettro-catalizzatori ad elevata area superficiale

Per implementare l'attività catalitica di un sistema elettrochimico esistono due metodi:

-aumentare il numero di siti attivi presenti all'elettrodo (e ciò è possibile aumentando la quantità di fase attiva o modificando la struttura del catalizzatore);

-incrementare l'attività intrinseca dei singoli siti attivi.

Nell'ambito dell'elettrocatalisi la prima opzione è quella più utilizzata, in quanto è possibile impiegare diverse strutture dell'elettrodo metallico, passando da sistemi 2D a sistemi 3D. Questi ultimi offrono numerosi vantaggi, come il miglioramento del trasporto di ioni ed elettroni, l'aumento del carico di fase attiva per unità di area ed il miglioramento della stabilità durante i vari cicli del processo. I catalizzatori 3D più largamente impiegati in elettrocatalisi sono le schiume metalliche a cella aperta, poiché possono essere utilizzate direttamente come catalizzatori 3D, o come substrati su cui depositare una fase attiva. Avendo struttura macroporosa possiedono un'elevata area superficiale specifica, che si traduce in un numero maggiore di siti attivi, permettendo una migliore diffusione di gas, liquidi ed elettroliti ed un migliore scambio termico. La loro struttura 3D è continua e conduttiva e fornisce quindi resistenza meccanica e percorsi di trasferimento elettronico più veloci, ciò permette di ottenere valori di intensità di corrente più elevate.

Tra i catalizzatori 3D macroporosi commerciali si trovano schiume di Ni, schiume di Cu, schiume di FeNi, schiume di carbonio e schiume di grafene. Esse sono spesso impiegate in reazioni come la reazione di evoluzione di ossigeno (OER), la reazione di evoluzione di idrogeno (HER), la reazione di ossidazione del metano (MOR) o la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR). Recenti studi stanno focalizzando la loro attenzione su catalizzatori 3D rappresentati da fibre porose. Le prestazioni elettrocatalitiche di questi materiali sono connesse all'incorporazione della fase attiva nanoparticellare all'interno della struttura della fibra, che permette di facilitare il trasporto di elettroni lungo la fibra stessa. Anche questi catalizzatori trovano impiego nelle reazioni sopracitate di HER, OER, ORR [108].

1.4.4 Metodi di elettrodeposizione

In elettrocatalisi vengono generalmente impiegati materiali che fungono sia da elettrodi che da catalizzatori per la reazione di interesse. Questi materiali possono essere utilizzati sia come elettrodi bulk, in cui supporto e fase attiva presentano la stessa composizione (e.g. schiume o lastre di Cu e Ni, carbone attivo, ecc), oppure come elettrodi composti da un supporto di un materiale sul quale viene deposita una fase attiva di un altro materiale.

I metodi comunemente usati per depositare la fase attiva sono molteplici (e.g. Chemical vapour deposition, Galvanic Displacement, ecc.), ma tra questi l'elettrodeposizione rappresenta il metodo di sintesi di più facile applicazione in fase acquosa. Per elettrodeposizione si intende il processo di applicazione di un film sottile o di particelle di dimensioni più o meno ridotte su di un supporto, attuato sfruttando la corrente per depositare lo ione presente in soluzione in forma metallica o come idrossido.

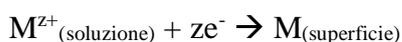
L'efficienza di un catalizzatore strutturato dipende non solo dalle proprietà dei materiali costituenti, quali la composizione, la dimensione, la dispersione delle specie attive e la quantità, ma anche dall'adesione del rivestimento sulla superficie del supporto [108].

Attraverso la deposizione elettrochimica si riesce, in un unico step, a rivestire supporti conduttivi con particelle metalliche, ossidi o idrossidi, sfruttando condizioni di temperatura ambiente e, spesso, pressione atmosferica.

L'elettrodeposizione può essere ottenuta applicando un determinato potenziale o impulso di corrente che permette la formazione di germi di nucleazione sull'elettrodo di lavoro, i quali si andranno ad aggregare formando uno strato continuo e disperso [109].

La morfologia e lo spessore dello strato di materiale depositato dipendono da vari fattori quali: il tempo di applicazione dell'impulso, il potenziale applicato, il materiale che funge da supporto, la temperatura della soluzione e la sua agitazione, la purezza dell'elettrolita e la concentrazione della specie elettroattiva da depositare.

Quando si vogliono depositare particelle metalliche, è importante che il potenziale scelto sia in grado di permettere una riduzione elettrochimica diretta, efficiente e selettiva, secondo la seguente equazione:



Quando, invece, l'obiettivo è la deposizione di ossidi ed idrossidi, viene impiegata l'"Electro-base generation": durante l'applicazione del potenziale si vengono a ridurre specie come NO_3^{-} e H_2O , producendo un aumento di pH all'interfaccia elettrodo-

elettrolita, che causa la precipitazione chimica dei cationi presenti in soluzione come ossidi ed idrossidi. Questo metodo può essere usato con molti metalli, come ad esempio Ni, Al, Fe, Co, Mg, eccetera [110].

2. Parte sperimentale

2.1 Materiali e reagenti utilizzati

L'elenco dei materiali e dei reagenti impiegati per lo studio della reazione di ossidazione elettrocatalitica di glucosio su schiume di Nickel è riportato in Tabella 2.1.

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
NaOH	Pellets	39,997	98,0	Sigma-Aldrich
Glucosio	Solido bianco	180,16	99,0	Sigma-Aldrich
NiCl ₂ *6H ₂ O	Solido verde	129,60	99,8	Alpha-Aesar
Schiuma metallica di Ni	Solido macroporoso	-	-	Alantum
HCl	Soluzione acquosa	36,460	-	Sigma-Aldrich
2-propanolo	Liquido	60,090	100	Sigma-Aldrich

Tutte le soluzioni acquose sono state preparate utilizzando acqua ultrapura ottenuta con sistema Milli-Q-plus (Millipore Co.).

2.2 Preparazione degli elettrocatalizzatori

I catalizzatori impiegati per lo studio della reazione di elettro-ossidazione selettiva del glucosio sono basati su schiume di nickel a cella aperta con struttura 3D. Questa schiuma è stata provata tal quale (Ni bare), calcinata in muffola a 500°C per un'ora (Ni_C500_1h), o come supporto sul quale è stata elettrodepositata una fase attiva composta da nanoparticelle di Ni metallico (Ni_Ni). Per ricavare la schiuma di partenza si è partiti da un foglio 300 mm x 200 mm x 1,6 mm macroporoso di Ni, composto da celle delle dimensioni di 450 µm, dal quale è stato ricavato un quadrato 10 mm x 10 mm

x 1,6 mm. Infine, le schiume così ottenute sono state opportunamente trattate e fissate su una bacchetta di vetro attraverso dei contatti in platino per connettere il così composto elettrodo di lavoro al resto del circuito. Per quanto riguarda le schiume di Ni bare e depositata, prima di qualsiasi altra operazione, è stato effettuato uno step di pretrattamento del catalizzatore, consistente in un ciclo di lavaggio composto da:

- lavaggio in acqua UPP;
- lavaggio in isopropanolo per 30-45 secondi;
- lavaggio in HCl per 5 minuti;
- ulteriore lavaggio in acqua UPP.

Questo ciclo si rende necessario in quanto sulla schiuma potrebbero essere presenti degli ossidi, o altri composti, indesiderati che vengono rimossi grazie a questo pretrattamento. A questo punto la schiuma è pronta per affrontare il ciclo catalitico (Ni_bare) o per la deposizione superficiale di fase attiva (Ni_Ni).

La deposizione di Ni NPs è stata effettuata in una cella in flusso a doppio comparto, con l'ausilio di tre elettrodi, connessa ad un potenziostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204 e software NOVA. I tre elettrodi impiegati consistono in: schiuma di Ni come elettrodo di lavoro (WE), elettrodo a calomelano saturo SCE come elettrodo di riferimento (RE) e una garza di platino come controelettrodo (CE). L'elettrodeposizione è stata effettuata applicando un potenziale di -1,20V vs SCE per 50s, con NiCl₂ 0,01M/NH₄Cl 0,10M come elettrolita. La soluzione è ricircolata mediante pompa peristaltica Watson-Marlow, con flusso di 2 ml/min.

Infine, le schiume Ni_C500_1h sono state calcinate direttamente in una muffola Lenton a 500 °C per un'ora con una rampa di riscaldamento di 10 °C/min.

2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

2.3.1 Analisi SEM-EDS

L'analisi SEM (Scanning Electron Microscopy) è una tecnica microscopica, facente parte del gruppo delle microscopie elettroniche, utile per lo studio della morfologia e della composizione chimica di superfici solide. Il microscopio elettronico basa il suo

funzionamento non sulla luce, bensì su fasci di elettroni e, quindi, ha un potere risolvante sostanzialmente migliore di quello di un microscopio ottico, poiché la lunghezza d'onda elettronica (dell'ordine degli Å) è molto inferiore rispetto a quella della luce. La lunghezza d'onda degli elettroni è inoltre modulabile mediante l'applicazione di un potenziale accelerante. Il microscopio elettronico a scansione (SEM) permette una visualizzazione delle superfici esterne dei campioni (topografia). La scansione viene condotta in una camera ad alto vuoto (pressioni minori di 10^{-3} Pa). Viene prodotto un fascio di elettroni, detti primari, tramite riscaldamento elettrico di un filamento di tungsteno (emissione termoionica) o sfruttando il fenomeno Field Emission (emissione di campo). Quest'ultima tecnica richiede però un grado di vuoto estremamente spinto (10^{-8} Pa) e non è quindi applicabile da SEM convenzionali. Gli elettroni vengono poi accelerati da un potenziale elettrico dell'ordine 1-400 kV e convogliati in una serie di lenti condensatrici sull'apertura di un diaframma. Il fascio viene quindi focalizzato sulle diverse zone del campione attraverso un meccanismo di scansione (Figura 2.1).

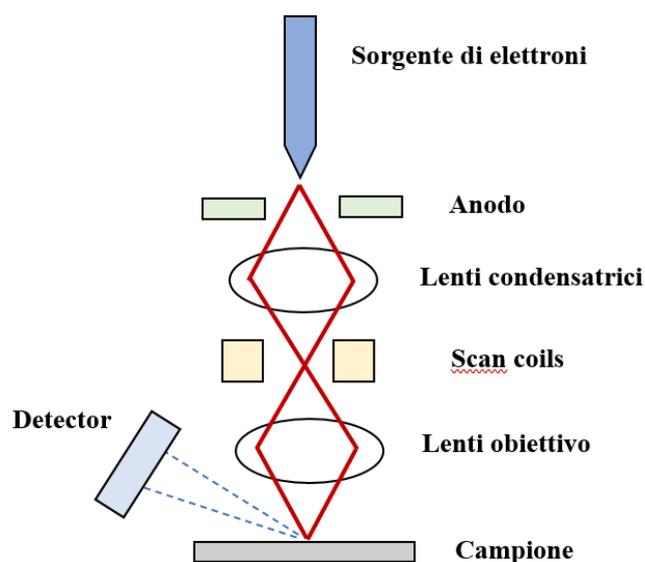


Figura 2.1 Schema di funzionamento del microscopio elettronico a scansione (SEM)

L'interazione fascio primario-campione genera quattro tipi di segnali, che vengono acquisiti da opportuni detector e successivamente elaborati fino a formare un'immagine 3D a diversi livelli di grigio. Quando gli elettroni colpiscono la superficie, trasferiscono parte della loro energia al campione, causando l'emissione di elettroni secondari, retrodiffusi e di raggi X.

Il primo tipo di segnale riguarda l'emissione di elettroni secondari (SE) poco energetici; questi provengono dall'interazione degli elettroni del fascio con quelli del campione. Il rivelatore converte gli elettroni riflessi dalla superficie del campione in un'immagine 3D in scala di grigi poiché gli elettroni rilevati possiedono lunghezza d'onda al di fuori dello spettro visibile. La profondità dell'immagine dipende quindi dal contrasto tra la diversa tonalità di grigio.

Il secondo tipo di segnale interessa gli elettroni di Back-Scattering (BSE): sono elettroni retrodiffusi a più alta energia (>50 kV) che derivano dalle interazioni degli elettroni del fascio con i nuclei degli atomi del campione, quindi da strati inferiori (dell'ordine dei μm). Non tutti questi elettroni possiedono la stessa energia, che dipende dalle proprietà della superficie in cui il campione viene colpito. Generalmente, atomi più pesanti riflettono gli elettroni primari più intensamente di atomi più leggeri, traducendosi in tonalità di grigio rispettivamente più chiare e più scure, fino ad arrivare al nero quando non avviene riflessione alcuna.

Solo gli elettroni che si trovano in prossimità della superficie (entro circa 1 nm) riescono a fuoriuscire dal campione e sono quindi gli unici in grado di fornire indicazioni sulla topografia del campione. Al contrario, gli elettroni retrodiffusi, provenendo da strati più interni, non danno alcuna informazione sulla topografia, bensì sulla composizione. Il segnale BSE è infatti correlato al numero atomico, fornendo informazioni sulla distribuzione degli elementi.

Il terzo segnale riguarda l'emissione di raggi X: il fascio incidente di elettroni primari causa l'allontanamento dal nucleo degli elettroni appartenenti ai gusci elettronici più interni, provocando una lacuna elettronica che viene coperta dagli elettroni più esterni. Questo fenomeno di decadimento si traduce in un'energia in eccesso, smaltita attraverso l'emissione di raggi X, i quali hanno lunghezza d'onda caratteristica relativa all'elemento. Con l'analisi EDS si sfruttano queste radiazioni per ricavare informazioni sulla composizione del microvolume in oggetto.

Il quarto segnale riguarda, infine, interessa gli elettroni di Auger, ovvero gli elettroni derivanti da emissioni superficiali (5-75 Å) e che possiedono quindi bassa energia, fornendo informazioni compositive sul legame chimico degli atomi eccitati. La loro emissione si differenzia da quella dei raggi X a causa del ripristino della condizione di

equilibrio: in questo caso l'energia dell'elettrone proveniente dal guscio esterno, che decade nel core, viene ceduta ad un terzo elettrone risedente negli orbitali più esterni, che viene espulso.

Il SEM ha un limite di risoluzione di 10 nm e offre ingrandimenti dell'immagine dell'oggetto osservato di circa 20000x [111].

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato per le analisi è stato un EVO 50 EP (LEO ZEISS), con differenza di potenziale applicata per l'accelerazione di 20 kV.

2.3.2 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di spettroscopia molecolare che sfrutta l'interazione della luce con la materia per ottenere informazioni sulla struttura o sulle caratteristiche di un materiale. A differenza della spettroscopia ad infrarossi, basata sull'assorbimento della luce da parte di un campione, la spettroscopia Raman sfrutta il processo di diffusione (o scattering), fornendo informazioni sulle vibrazioni inter- ed intramolecolari nel campione relativi a frequenze inferiori rispetto a quelle osservate col la spettroscopia IR. Quando la luce interagisce con le molecole di un composto, la maggior parte dei fotoni viene diffusa mantenendo la stessa energia dei fotoni incidenti; questo fenomeno prende il nome di diffusione elastica (o diffusione di Rayleigh). La restante piccola parte, invece, dopo la diffusione ha una frequenza diversa da quella del fotone incidente; questo fenomeno viene denominato diffusione anelastica (o effetto Raman). Il fenomeno dell'effetto Raman è dovuto alla variazione di polarizzabilità degli atomi componenti il campione, indotta dalle transizioni vibrazionali causate da una radiazione monocromatica (laser) incidente. Il fotone, interagendo con una molecola, può provocare l'eccitazione di quest'ultima ad un livello energetico virtuale superiore. Quando la molecola si trova in questo livello può ricadere ad un livello energetico vibrazionale diverso da quello iniziale e quindi produrre un fotone con energia diversa. La differenza in energia tra il fotone incidente e quello diffuso viene denominata Raman shift. Quando l'energia del fotone diffuso è minore di quella del fotone incidente (ovvero la molecola ricade in uno stato energetico vibrazionale eccitato), il fenomeno prende il nome di diffusione di Stokes (verso il rosso). Alcune molecole, invece, possono già trovarsi in uno stato vibrazionale eccitato e, una volta salite al livello energetico superiore, possono ricadere in un livello finale inferiore allo stato eccitato iniziale; questo

fenomeno è denominato diffusione di anti-Stokes (verso il blu). Poiché il fenomeno di anti-Stokes è poco frequente (dal momento che a temperatura ambiente il livello più popolato risulta essere quello fondamentale), ciò che viene misurato è sostanzialmente la differenza in energia tra la radiazione incidente e quella diffusa (Figura 2.2).

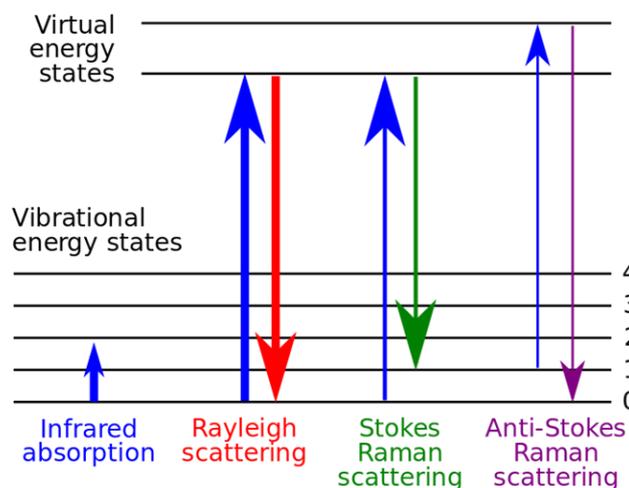


Figura 2.2 Fenomeni di diffusione nelle spettroscopie Raman e IR [112]

La spettroscopia Raman fa parte della categoria delle spettroscopie vibrazionali, così come la spettroscopia IR. Le due tecniche, fornendo entrambe uno spettro caratteristico delle specifiche vibrazioni di una molecola, possono essere considerate complementari, poiché la spettroscopia IR si basa sulle variazioni dei momenti di dipolo, mentre la spettroscopia Raman, come già specificato, si basa sulle variazioni di polarizzabilità dei legami molecolari [113].

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

2.3.3 Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi X è una delle più antiche, ma allo stesso tempo più attuale, tecniche di analisi di composti cristallini di varia natura. Essa studia e misura gli effetti di interazione tra un fascio di raggi X e la materia cristallina, in un modo non distruttivo. I

raggi X costituiscono un ampio spettro di radiazioni elettromagnetiche molto penetranti, con lunghezze d'onda comprese tra 10 nm e 0,01 nm. Quando la radiazione incidente interagisce con la materia cristallina avviene il fenomeno della diffrazione, attraverso il quale si riesce a determinare in modo non ambiguo la struttura completa corrispondente alla conformazione di un minimo energetico. I solidi cristallini sono caratterizzati da una geometria ripetitiva che si estende nelle tre dimensioni. La diffrattometria a raggi X sfrutta questa regolarità di distribuzione degli atomi nel cristallo per ottenere informazioni riguardo la cella elementare costituente. Quando un fascio di raggi X colpisce un solido a struttura cristallina provoca la vibrazione degli elettroni che circondano ogni singolo atomo, che, comportandosi come un dipolo oscillante, emette radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda λ in tutte le direzioni. Le onde diffuse possono interferire sia in modo distruttivo che costruttivo; in quest'ultimo caso l'interferenza avviene in direzioni specifiche. Ciò vuol dire che quando i raggi X vengono riflessi da una famiglia di piani atomici reticolari paralleli ed equidistanti, i raggi si rinforzano reciprocamente. Questo fenomeno si verifica quando la differenza di cammino ottico della radiazione tra piani cristallini adiacenti è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda. Tale condizione è descritta dalla legge di Bragg (2.1):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.1)$$

dove n è un numero intero che indica l'ordine della riflessione, λ è la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti, d_{hkl} è la distanza tra i piani cristallini paralleli indicizzati da una terna numerica di indici di Miller e θ è l'angolo di incidenza dei raggi X rispetto ai piani considerati (Figura 2.3).

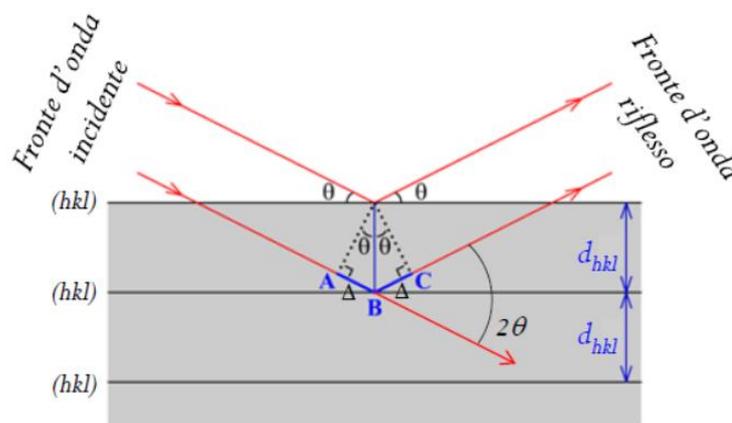


Figura 2.3 Rappresentazione grafica della legge di Bragg [114]

Quando i raggi X sono in concordanza di fase, si genera uno spettro caratteristico di macchie di diffrazione (Figura 2.4a), che viene registrato da un rivelatore e trasformato in uno spettro di diffrazione bidimensionale (Figura 2.4b). Esso mette in relazione le differenti intensità I (in ordinata) con le posizioni angolari 2θ (in ascissa) caratteristiche di ogni singola fase cristallina.

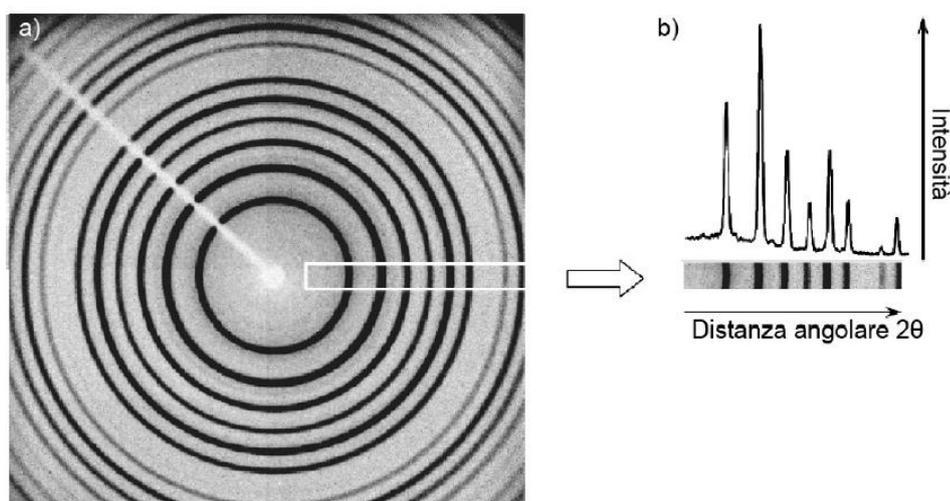


Figura 2.4 (a) Immagine di diffrazione in cui tonalità di grigio più intense corrispondono intensità del picco maggiori; (b) diffrattogramma relativo [114]

Conoscendo la lunghezza d'onda λ della radiazione utilizzata ed il valore angolare 2θ dei raggi emessi si può risalire alle distanze tra i piani reticolari d_{khl} che hanno dato luogo al fenomeno di diffrazione e quindi alla natura del cristallo [114].

2.4 Studio elettrochimico della reazione di ossidazione di glucosio

Le prove catalitiche sono state condotte in una cella elettrochimica batch a tre comparti, separati da due setti porosi in vetro (Figura 2.5). Nel comparto centrale si inseriscono l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento. L'elettrodo di lavoro è rappresentato dall'elettrocatalizzatore, quindi dalle diverse schiume metalliche di Nickel, mentre l'elettrodo di riferimento è composto da un elettrodo a calomelano saturo SCE inserito all'interno di un capillare di Luggin, posizionato a circa 1-1.5 mm dall'elettrodo di lavoro. Nei due comparti laterali sono invece stati inseriti i controelettrodi, costituiti da reti di platino di 4 cm².

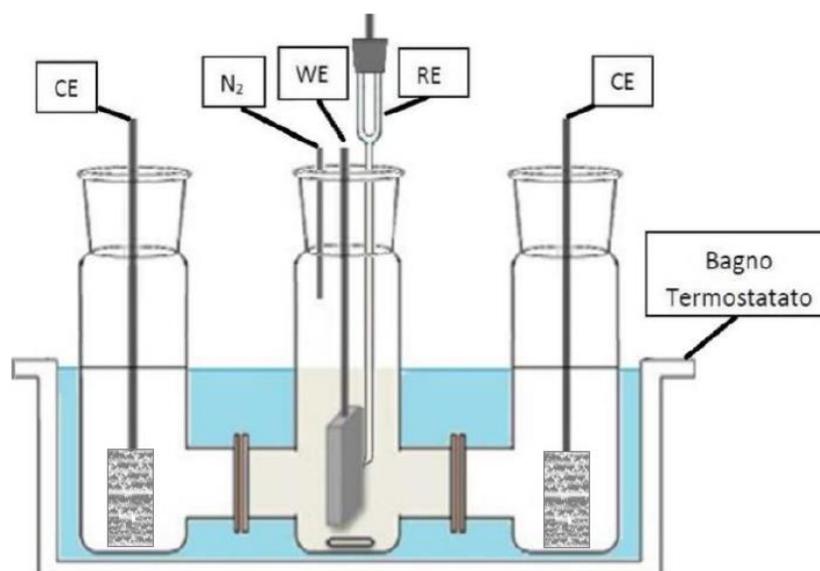


Figura 2.5 Rappresentazione schematica della cella a tre comparti utilizzata.

La reazione di ossidazione di interesse avviene quindi sulla superficie della schiuma metallica. L'elettrodo di riferimento SCE possiede un potenziale elettrodo noto e stabile ($E=0,2412$ V vs SHE a 25 °C). Il contro elettrodo (o elettrodo ausiliario) serve a garantire il flusso di corrente all'interno della cella elettrochimica e non partecipa alla reazione. La corrente fluisce tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo ausiliario, in modo da non influenzare il potenziale dell'elettrodo di riferimento, che risulta in questo modo non condizionato né dalla caduta ohmica, né da sovratensione e polarizzazione di concentrazione. La cella è collegata ad un potenziostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204, che controlla accuratamente il potenziale che si instaura tra il contro elettrodo e l'elettrodo di lavoro in modo che la differenza di potenziale tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento sia ben definita e corrispondente al valore prescelto.

Le prove elettrochimiche sono state condotte impiegando una soluzione di D-Glucosio in NaOH, entrambe a concentrazione nota. Le soluzioni elettrolitiche sono state flussate con N_2 gassoso al fine di rimuovere l'ossigeno in esse disciolto. Nel comparto centrale vengono versati 25 mL di soluzione di D-Glucosio in NaOH, mentre nei comparti laterali viene introdotta una soluzione di NaOH.

Al fine di studiare l'attività dei diversi elettrocatalizzatori per l'ossidazione del glucosio, sono state effettuate delle prove di voltammetria ciclica (o ciclo voltammetria CV) in

NaOH e in D-glucosio. L'andamento della reazione è stato invece studiato tramite una cronoamperometria (CA) e successiva analisi tramite cromatografia ad alta prestazione (HPLC).

Ciclovoltammetria e Cronoamperometria

La ciclovoltammetria è una tecnica potenziodinamica durante la quale viene applicato un potenziale a forma di onda triangolare ad un elettrodo stazionario immerso in una soluzione non agitata (Figura 2.6a) A differenza della Voltammetria a Scansione Lineare (LSV), durante una ciclovoltammetria (CV) il potenziale non termina, ma viene fatto variare linearmente fino al raggiungimento di un determinato valore, al quale l'andamento viene invertito.

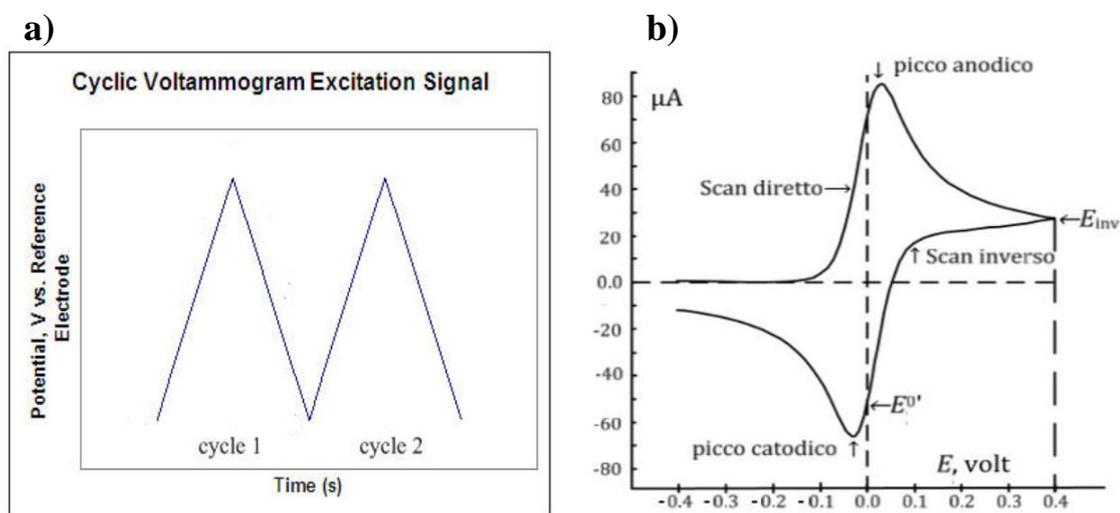


Figura 2.6 Rappresentazione dell'onda triangolare applicata durante una CV (a) ed esempio di un ciclovoltammogramma simulato per una reazione reversibile (b).

Questa tecnica è una delle più utilizzate in ambito elettrochimico poiché permette di studiare le proprietà di un analita in soluzione, nonché per lo studio di sistemi redox ed in chimica dello stato solido e delle superfici. Durante una ciclovoltammetria il potenziale varia linearmente con una velocità di scansione costante nel tempo (generalmente compresa tra 2 e 50 mV/s). Il potenziale viene registrato tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento (a potenziale costante), mentre la corrente fluisce tra il contro elettrodo e l'elettrodo di lavoro. La variazione di corrente relativa alla differenza di potenziale applicata viene registrata in un voltammogramma (Figura 2.6b). La variazione del potenziale è responsabile dell'ossidazione o riduzione degli analiti in soluzione, causando quindi uno scambio di elettroni, che si traduce in una variazione della corrente

misurata. Quest'ultima produce un picco nel voltagramma, che, se il processo è reversibile, avrà un corrispettivo di polarità opposta, relativo al processo redox inverso. Nello specifico, un picco positivo nel voltagramma corrisponde ad un'ossidazione, uno negativo ad una riduzione. Il processo redox si può definire reversibile se i due picchi hanno forma simile, polarità opposte e, nel caso di una reazione a singolo trasferimento elettronico, i due picchi sono separati da una differenza di potenziale massima di ΔE di 57 mV. Con una ciclovoltammetria si può quindi ricavare il potenziale ossidoriduttivo di una specie attiva.

Nel caso di analita in soluzione il trasferimento di elettroni può essere limitato dalla diffusione della specie che deve raggiungere la superficie dell'elettrodo. All'aumentare della velocità di scansione si verifica una diminuzione dello strato diffusivo, con un aumento dell'intensità dei picchi redox. Se il trasferimento elettronico all'elettrodo è veloce e il processo è limitato dalla diffusione della specie sulla superficie dell'elettrodo, l'intensità della corrente di picco è proporzionale alla radice quadrata della velocità di scansione descritta dall'equazione di Randles-Sevcik (2.2):

$$\text{-per processi reversibili} \quad I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3 D |v|}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} AC \quad (2.2)$$

$$\text{-per processi irreversibili} \quad I_p = 0,496 \left(\frac{F^3 D |v|}{RT} \right)^{1/2} \alpha^{1/2} n^{3/2} AC \quad (2.3)$$

Con F = costante di Faraday, D = coefficiente di diffusione, v = velocità di scansione, R = costante dei gas, T = temperatura di lavoro, α = coefficiente di trasferimento di carica, n = numero di elettroni scambiati, A = superficie elettrodica e C = concentrazione dell'elettrolita.

Se la diffusione non è limitante rispetto al trasferimento di elettroni, la corrente è proporzionale alla velocità di scansione [115].

La cronoamperometria è una tecnica elettroanalitica con la quale si misura la corrente che attraversa un elettrodo al variare del tempo. Tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento viene applicato un potenziale che può essere costante oppure seguire una programmata. Il potenziale viene applicato per un intervallo di tempo sufficiente al completo avvenimento della reazione e la corrente registrata è dovuta ai processi faradici.

L'equazione che descrive come cambia la corrente elettrica rispetto al tempo in un esperimento a potenziale controllato è l'equazione di Cottrell:

$$I = \frac{nFAC_0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (2.4)$$

Dove n rappresenta il numero di elettroni coinvolti nel processo, F è la costante di Faraday, A è l'area dell'elettrodo di lavoro, C_0 è la concentrazione iniziale dell'analita in soluzione, D è la diffusività e t il tempo per il quale intercorre il processo [116].

Nel presente lavoro di tesi il ciclo catalitico è stato così strutturato:

1. una ciclovoltammetria “di andata” in NaOH dalla concentrazione nota, per investigare la reazione di evoluzione di ossigeno e le specie redox presenti sulla superficie del catalizzatore;
2. una ciclovoltammetria “di andata” in D-glucosio dalla concentrazione nota, per investigare l'attività catalitica dell'elettrodo verso la reazione di ossidazione del glucosio;
3. una cicloamperometria a potenziale costante, durante la quale avviene la reazione di ossidazione del glucosio;
4. una ciclovoltammetria “di ritorno” in NaOH dalla concentrazione nota, per studiare eventuali cambiamenti avvenuti sulla superficie del catalizzatore;
5. una ciclovoltammetria “di ritorno” in D-glucosio dalla concentrazione nota, per studiare eventuali cambiamenti avvenuti sulla superficie del catalizzatore.

Le ciclovoltammetrie sono state condotte effettuando 3 scansioni, ciascuna da -0,40 V a 0,80V e ritorno a -0,40V, vs un elettrodo di riferimento a calomelano SCE, con scan rate di 5 mV/s. Le cronoamperometrie sono state condotte a diversi potenziali e diverse concentrazioni di glucosio ed NaOH, con un'agitazione costante di 1000 rpm. Tutti i processi sono stati condotti inoltre a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Le concentrazioni di glucosio analizzate sono state 0,01M, 0,05M e 0,10M, mentre quelle di soda sono state 0,10M e 1,0M. I potenziali investigati sono andati da 0,50V vs SCE a 1,00V, con incremento di 0,10V per prova.

2.5 Analisi dei prodotti di reazione

2.5.1 Cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC)

La miscela di reazione ottenuta dopo la cronoamperometria è stata analizzata tramite cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC). Questa tecnica cromatografica è utilizzata principalmente per analiti poco volatili o termolabili. Essi devono, però, essere solubili nel solvente (eluente) utilizzato per l'analisi. La soluzione così formata (analita ed eluente/i) si definisce fase mobile. Essa viene pompata ad alta pressione attraverso una o più colonne impaccate con del materiale cromatografico, definito fase stazionaria. Durante il flusso di fase mobile attraverso la colonna, gli analiti interagiscono tra le due fasi in maniera diversa e con velocità diversa delle interazioni che si instaurano con la fase stazionaria. I composti che avranno affinità migliore verso la fase stazionaria presenteranno un'interazione migliore con quest'ultima e usciranno più lentamente dalla colonna; al contrario, analiti che presentano scarsa interazione con la fase stazionaria o una buona interazione con la fase mobile usciranno più velocemente dalla colonna, quindi avranno un tempo di ritenzione minore. Gli analiti in uscita dalla colonna vengono rivelati con un'analisi quali-quantitativa, impiegando rivelatori che inviano l'informazione ad un computer che genera il cromatogramma.

Lo strumento utilizzato per questo progetto di tesi è un HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity con autocampionatore Series, equipaggiato con rivelatore DAD (Diode Array Detector) UV-Vis impostato a lunghezza d'onda di 202 nm per la rivelazione degli acidi organici e un rivelatore RID (Refractive Index Detector) termostato a 40 °C per la rivelazione dei monosaccaridi. Per la separazione analitica dei prodotti sono state utilizzate due colonne Rezex ROA-H + (8%) 300x7,8 mm in serie. Queste colonne sono composte da resine apolari costituite da stirene-divinilbenzene (SDVB) reticolato all'8% e ramificato con lunghe catene idrofobiche che terminano con gruppi solfonici a carattere acido (-H⁺). Questo tipo di colonne permette di ottenere diversi gradi di separazioni, basate su molteplici modalità di interazione fase mobile-fase fissa, tra cui principalmente scambio ionico, ma anche esclusione ionica, setacci dimensionali e partizione. Quando questi metodi vengono combinati, si riescono a separare più classi di elementi con una sola colonna.

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

Il DAD è un rivelatore UV a lunghezza d'onda fissa o variabile, in cui l'assorbimento UV dell'effluente viene continuamente misurato a lunghezze d'onda singole o multiple. La lunghezza d'onda impiegata con il rivelatore DAD è pari a 202,0 nm.

Il RID è invece un rivelatore che si basa sulla misura dell'indice di rifrazione di un analita rispetto al solvente e può quindi, virtualmente, analizzare qualsiasi composto che abbia indice di rifrazione diverso da quello dell'eluente. Esso è però meno sensibile del DAD, anche se entrambi i rivelatori sono non distruttivi nei confronti del campione posto in esame.

Nei cromatogrammi acquisiti con il rivelatore DAD si verifica la sovrapposizione tra i picchi del glucosio e quelli dell'acido gluconico, impedendo la corretta quantificazione di questi ultimi. Il problema è stato risolto sottraendo alla concentrazione del glucosio ottenuta al RID quella dell'acido gluconico ricavata con il DAD.

La costruzione di una retta di calibrazione costruita utilizzando soluzioni a titolo noto preparate con standard commerciali ha permesso di risalire alle concentrazioni di acido gluconico e acido glucarico formati e di D-glucosio non convertito.

Da queste, si sono successivamente calcolati i valori di conversione, selettività ed efficienza faradica (FE) secondo le relazioni seguenti:

$$\text{Conversione Glucosio (\%)} = \frac{\text{moli di glucosio finali} - \text{moli di glucosio iniziali}}{\text{moli di glucosio iniziali}} * 100 \quad (2.5)$$

$$\text{Selettività } x \text{ (\%)} = \frac{\text{moli di prodotto } x \text{ formate}}{\text{moli di glucosio iniziali} - \text{moli di glucosio finali}} * 100 \quad (2.6)$$

con x = acido gluconico o acido glucarico;

$$\text{FE acido gluconico (\%)} = \frac{\text{moli di acido gluconico finali} * F * n}{\text{carica totale trasferita}} * 100 \quad (2.7)$$

$$\text{FE acido glucarico (\%)} = \frac{\text{moli di acido carico finali} * F * n}{\text{carica totale trasferita}} * 100 \quad (2.8)$$

con $F =$ costante di Faraday ($96\,485,33\text{ C/mol}$) ed $n =$ numero di elettroni trasferiti nel processo ($n=2$ per la reazione da glucosio ad acido gluconico, $n=6$ per la reazione glucosio ad acido glucarico).

3. Risultati e discussione

Nel seguente capitolo verranno elaborati e discussi i risultati dell'ossidazione elettrocatalitica di glucosio su schiume 3D di Ni, utilizzate tal quali o come supporto per la deposizione di fase attiva.

Inizialmente, verrà presentata la caratterizzazione chimico-fisica dei tre catalizzatori utilizzati ovvero di una schiuma di Ni nuda, di una schiuma di Ni calcinata a 500 °C per un'ora e di una schiuma di Ni su cui è stato elettrodepositato uno strato superficiale di Ni. Verrà poi descritta la caratterizzazione elettrochimica eseguita utilizzando la tecnica analitica della voltammetria ciclica (da qui in poi denominata CV). Per entrambe le caratterizzazioni verranno confrontati i risultati ottenuti pre e post reazione. Successivamente verranno confrontati i vari parametri di reazione testati, potenziale, concentrazione di glucosio e concentrazione di soda, al fine di identificare le condizioni di reazioni che massimizzano i valori di conversione di glucosio, selettività ed efficienza faradica in acido gluconico e selettività ed efficienza faradica in acido glucarico.

3.1 Confronto delle prestazioni dei catalizzatori

Nei seguenti paragrafi verranno messe a confronto le prestazioni dei tre catalizzatori testati per l'elettro-ossidazione selettiva del glucosio. Essi verranno caratterizzati chimico-fisicamente ed elettrochimicamente sia pre- che post- reazione, al fine di identificare eventuali variazioni avvenute sulla schiuma di questi ultimi.

3.1.1 Caratterizzazione chimico-fisica delle schiume di nichel pre-reazione

Le immagini SEM della schiuma di Ni nuda (Figura 3.1a) mostrano una struttura macroporosa. Nell'ingrandimento in figura 3.1b si distinguono i bordi di grano.

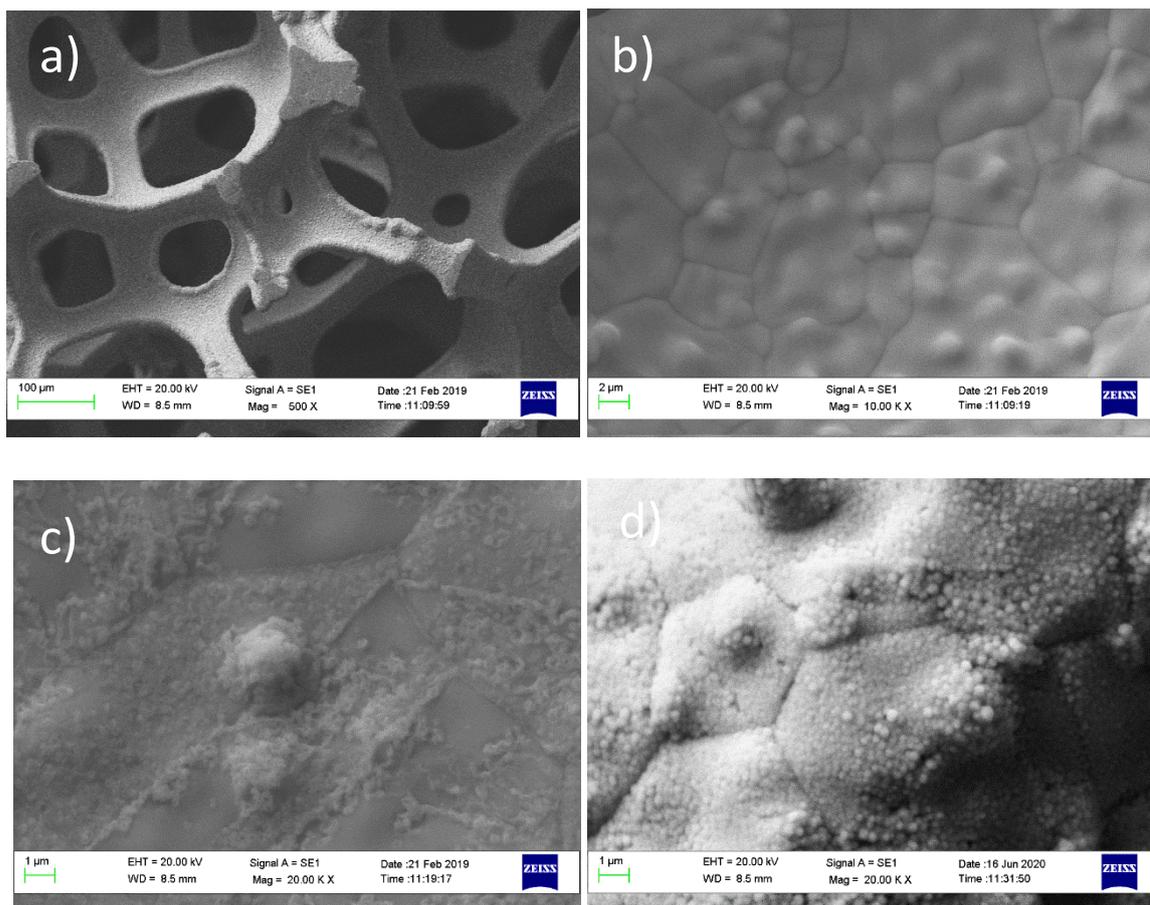


Figura 3.1 Immagini SEM di a) e b) una schiuma di Ni nuda a diversi ingrandimenti, c) una schiuma di Ni calcinata a 500 °C per 1 ora e d) una schiuma di Ni ricoperta da uno strato di Ni

Dopo calcinazione a 500 °C per un'ora si può notare la formazione di uno strato disomogeneo di ossidi superficiali, con conseguente aumento della rugosità della superficie (Figura 3.1c). Le analisi EDS della schiuma calcinata confermano la presenza di ossigeno con una percentuale atomica di circa 34%.

La schiuma di Ni depositata (Figura 3.1d), invece, presenta una superficie più irregolare, estremamente rugosa, dovuto alla formazione di un sottile strato superficiale di particelle di Ni(0). Le analisi EDS di questa schiuma mostrano la presenza di ossigeno sulla superficie del catalizzatore. La spiegazione può essere duplice: durante l'applicazione del potenziale catodico (-1.20V), che permette l'avvenimento della reazione redox che forma Ni(0) a partire da Ni(II), si potrebbe essere ridotta anche un po' della specie H₂O ad OH⁻, andando a formare delle specie ossidate di Ni nell'ambiente di reazione; oppure, più semplicemente, si potrebbero essere formato dell'ossido in superficie a causa del contatto

della schiuma con l'atmosfera. Nonostante ciò, né nei diffrattogrammi, né negli spettri Raman si sono registrati i picchi caratteristici del NiO.

Dal confronto dei diffrattogrammi dei tre catalizzatori (Figura 3.2), si può identificare la presenza di ossido di Ni nella schiuma calcinata. Si notano infatti i tre riflessi a bassa intensità, rispettivamente a 37°, 43° e 62°, assegnabili ai piani (110), (200) e (220) caratteristici del NiO [117].

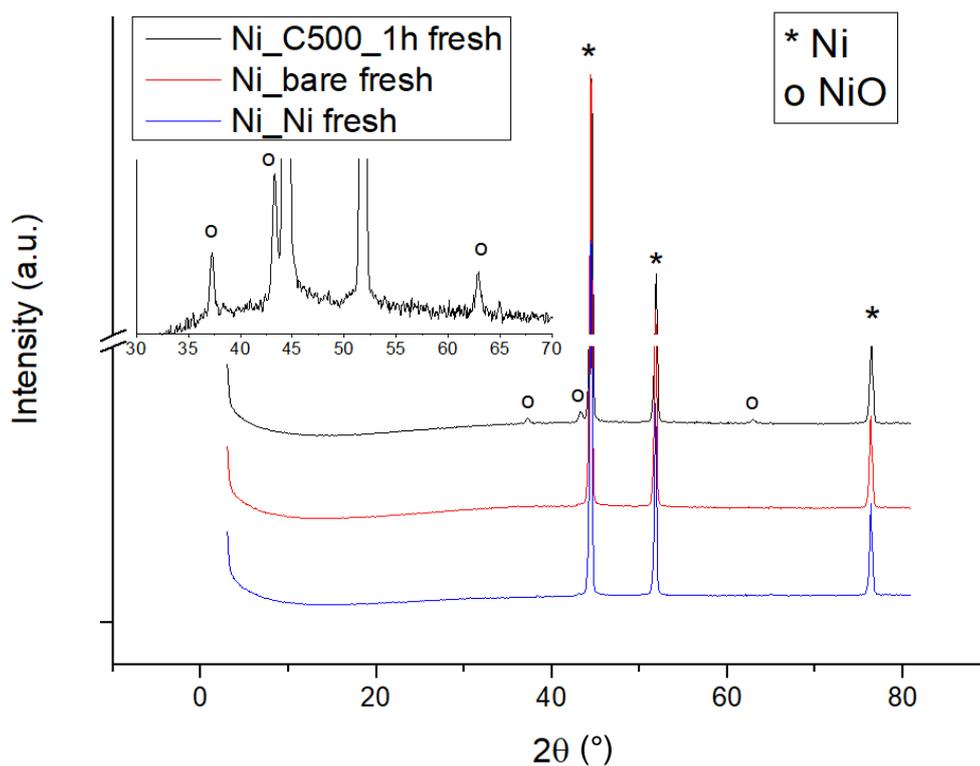


Figura 3.2 Diffrattogramma per la schiuma di Ni nuda (rosso), Ni calcinata a 500 °C per 1 ora (nero) e Ni depositata (blu)

Come ulteriore conferma, anche gli spettri Raman della schiuma calcinata (Figura 3.3) mostrano la presenza di tre bande dovute al NiO: una banda a 530 cm⁻¹ relativa alla vibrazione di un fonone (LO), una a 1100 cm⁻¹ corrispondente alla vibrazione di due fononi (2LO) e un'ultima banda a 1500 cm⁻¹ relativa alla vibrazione di due magnoni (2M) [118].

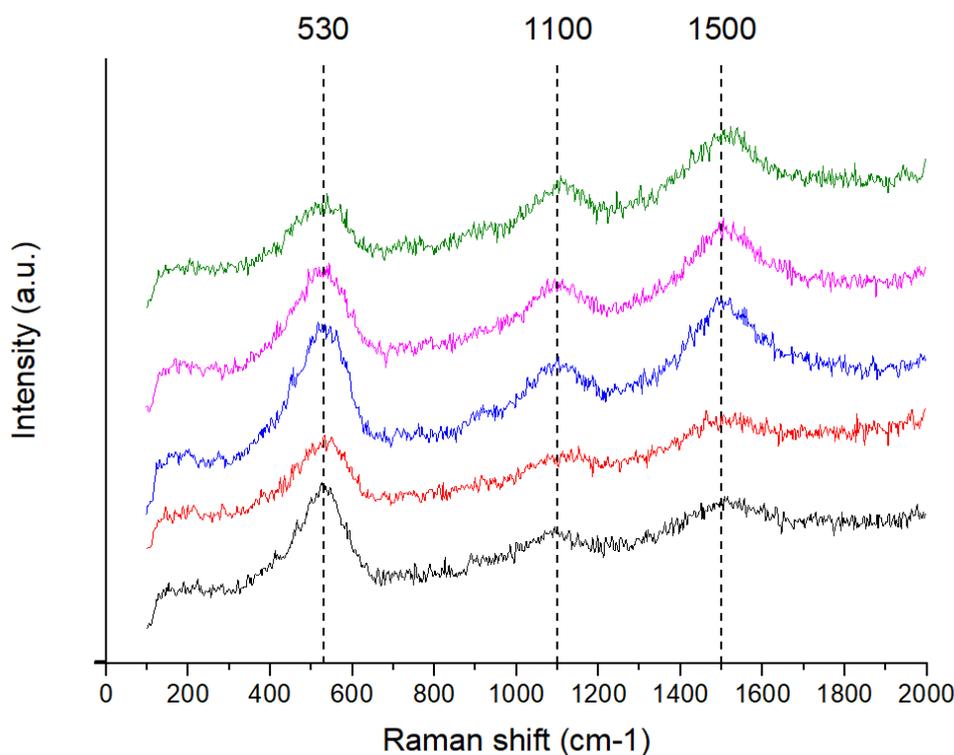


Figura 3.3 Spettri Raman per la schiuma calcinata a 500 °C per 1 ora

L'assenza di bande negli spettri Raman delle schiume di Ni nuda e depositata conferma l'assenza di ossidi superficiali.

3.1.2 Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori pre-reazione

Al fine di studiare l'attività delle tre differenti schiume di Ni di interesse, si sono condotte tre prove catalitiche impiegando le seguenti condizioni di reazione: NaOH 0,10M, Glucosio 0,05 M, potenziale applicato durante la cronoamperometria di 0,80V. I sopracitati parametri sono, infatti, le condizioni di reazione più favorevoli, come decretato da studi precedenti effettuati dal gruppo di ricerca.

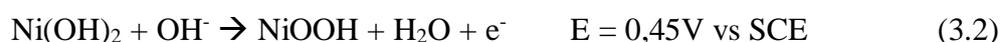
Per studiare il comportamento dei tre catalizzatori nell'ambiente di reazione, è stata effettuata la caratterizzazione pre-reazione in una soluzione di NaOH 0,10M (CV₁ NaOH) prima, e nella soluzione di Glucosio 0,05M in NaOH (CV₁ Glucosio), poi.

In Figura 3.4 vengono mostrati gli scan 3 dei ciclovoltammogrammi in NaOH dei tre catalizzatori. Nella zona che va da 0,20V a circa 0,45-0,50V vs SCE si osservano dei picchi di diversa intensità: questi appartengono alle specie di Ni presenti sulle tre schiume che vanno incontro a reazioni di tipo redox. Coerentemente a quanto riportato in

letteratura, questi picchi si associano alla coppia redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, con la specie Ni^{3+} che rappresenta la specie attiva nelle reazioni elettrochimiche che impiegano elettrodi a base di Ni [119]. La reazione redox avviene tra la specie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ che diventa NiOOH e viceversa, generando così un picco anodico a circa 0,45V e uno catodico a 0,35V. La specie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ si genera dal $\text{Ni}(0)$ costituente la schiuma che, quando immerso in un mezzo basico, si trasforma spontaneamente a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (relazione 3.2) [120]:



I processi redox che coinvolgono le specie di Ni(II) e Ni(III) sono mostrati nelle reazioni 3.3 e 3.4.



Con la schiuma di Ni calcinata, l'osso-idrossido può anche essere ottenuto dalla specie di NiO ottenuta dopo calcinazione, con un meccanismo che non è stato ancora perfettamente definito [121].

L'intensità dei tre picchi è diversa per i tre catalizzatori, con la schiuma di Ni calcinata che ha l'intensità minore, seguita di poco dalla schiuma nuda. I picchi associati alla reazione redox per la schiuma di Ni depositata mostrano invece un'intensità piuttosto elevata. La motivazione è da ricercarsi nell'aumento di area superficiale dovuta alla deposizione di uno strato nanoparticellare di Ni.

Nelle curve ciclovoltammetriche appartenenti alla schiuma di Ni bare si possono notare dei picchi "spalla" sovrapposti a quelli a maggiore intensità. Essi testimoniano l'avvenimento di ulteriori reazioni redox che portano alla formazione di diverse specie di Ni ossidate, come ad esempio la forma cristallina α -NiOOH piuttosto che la γ -NiOOH. L'identificazione di queste specie va, però, oltre lo scopo del presente elaborato.

La ciclovoltammetria in NaOH serve non solo a caratterizzare il catalizzatore stesso, ma anche a valutare l'attività che esso ha verso la reazione di evoluzione di ossigeno (OER) (relazione 3.5):



La OER è rappresentata nel ciclovoltammogramma dalla scarica di corrente che avviene nella zona a partire da 0,60V. Per le schiuma di Ni bare e Ni_Ni l'onset è registrato a circa 0,60V, mentre per quella calcinata si aggira intorno a 0,65V. Questo indica che la schiuma calcinata è quella meno attiva verso la OER.

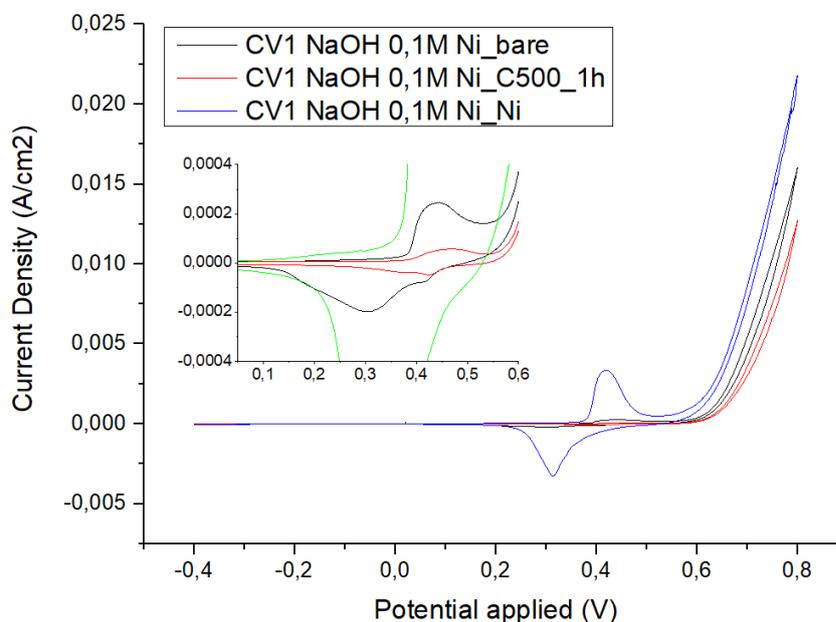


Figura 3.4 CV₁ in NaOH 0,10M per la schiuma di Ni nuda (nero), calcinata (rosso) e depositata (blu-verde)

I voltammogrammi della CV₁ in D-Glucosio 0.05M sono mostrati in Figura 3.5. Durante questo tipo di prova viene analizzata l'attività del catalizzatore verso la reazione di ossidazione del glucosio (GOR). La corrente inizia ad essere registrata nella zona compresa tra 0,10V e 0,30V, raggiungendo un massimo nella zona tra 0,50V e 0,60V, dove la corrente sviluppata dalla ossidazione del glucosio si sovrappone al picco dovuto alla OER. Tuttavia, la posizione del massimo del picco, l'onset e la densità di corrente sviluppata dipende dal tipo di catalizzatore analizzato. Gli onset della GOR per la schiuma Ni bare (curva nera) e la schiuma di Ni calcinata (curva rossa) sono molto simili, rispettivamente a circa 0,20-0,25V e 0,25-0,30V, indicando una migliore attività della schiuma di Ni bare per la GOR. La schiuma di Ni depositata, invece, mostra l'onset a circa 0,10-0,15V, risultando quindi il catalizzatore più attivo verso la reazione di ossidazione del glucosio. Il picco per la GOR della schiuma di Ni depositata si trova a circa 0,50V vs SCE, per la Ni bare e calcinata il massimo si attesta su 0,63V. Il contributo della OER viene coperto dalla GOR nel caso della schiuma di Ni calcinata,

mentre risulta accennato per le schiume Ni bare e Ni₂Ni. L'assenza di un picco catodico in tutti e tre i casi indica l'irreversibilità della GOR. Non sono inoltre osservabili i picchi redox della specie Ni(II)/Ni(III) poiché completamente coperti dalla GOR per tutti gli elettrocatalizzatori.

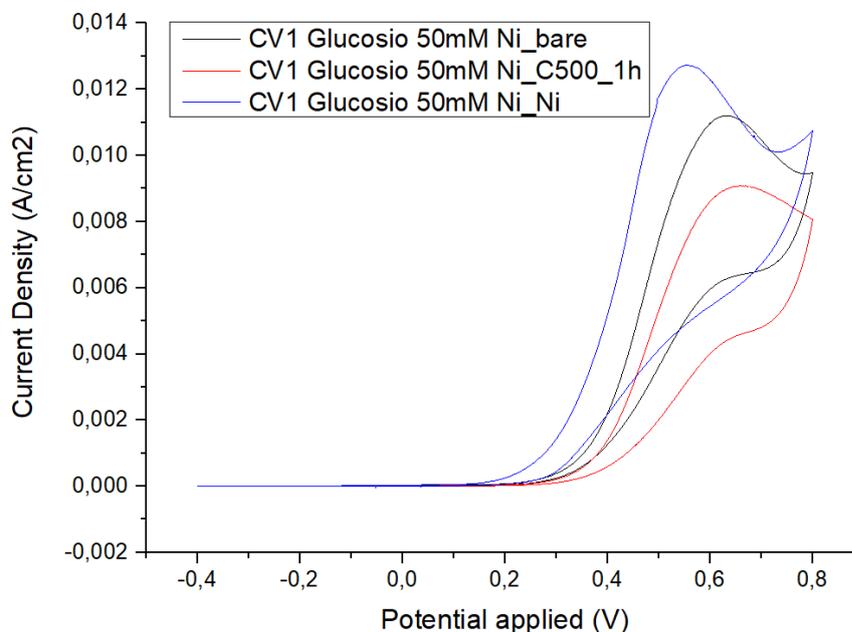


Figura 3.5 CV₁ in Glucosio 0,05M per la schiuma di Ni nuda (nero), calcinata (rosso) e depositata (blu).

3.1.3 Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del D-Glucosio tramite cronoamperometria

L'ossidazione elettrochimica del D-Glucosio è stata condotta in una soluzione di glucosio 0,05M in NaOH 0,10M (pH=13) applicando un potenziale di 0,80 V vs SCE. La reazione è stata condotta fino al raggiungimento di una carica tale da permettere l'ossidazione teorica completa del glucosio ad acido gluconico, considerando un processo a due elettroni (241 C). Una volta terminata la cicloamperometria, la miscela di reazione è stata analizzata tramite HPLC.

Nella tabella sottostante (Tabella 3.1) vengono mostrati e confrontati i risultati delle tre prove rispettive ai tre diversi catalizzatori.

	Conversione di Glucosio (%)	Selettività in GO (%)	Selettività in GA (%)	FE in GO (%)	FE in GA (%)
Ni_bare	55	44	1,8	19	2,9
Ni_C500_1h	60	59	1	36	2
Ni_Ni	42	18	3,3	7,4	4,0

Tabella 3.1 Tabella riassuntiva sui risultati delle diverse prove catalitiche condotte sui tre catalizzatori

Si può notare come il catalizzatore Ni_C500_1h risulti essere il migliore sia in termini di conversione del glucosio, 60%, che di selettività in GO 55%. Sebbene dall'analisi delle CV la schiuma di Ni depositata mostrasse la maggiore attività verso la GOR, essa si è rivelata essere molto poco selettiva per il GO, 18%, mostrando anche la conversione più bassa delle tre schiume (42%). La schiuma di Ni bare, invece, presenta un valore discreto di conversione, pari al 55%, ma dei valori molto bassi di selettività in GO, rispettivamente 44%. Tutti e tre i campioni, presentano scarsa selettività in GA (1 - 3 % circa). Tuttavia, la carica fornita (241C) al sistema per raggiungere l'ossidazione completa del glucosio considera il processo a due elettroni, ovvero quello che va da glucosio ad acido gluconico, mentre il processo per andare fino ad acido glucarico impiegherebbe sei elettroni e quindi bisognerebbe fornire una carica più elevata (723C).

Si può dedurre che la ossidazione selettiva del glucosio non sia favorita dall'aumento di area superficiale del catalizzatore (avendo la schiuma di Ni_Ni i risultati peggiori), ma che le forme di Ni ossidate (schiuma Ni_C500_1h) giochino un ruolo importante almeno nel primo step di ossidazione da glucosio ad acido gluconico.

Nonostante la bassa selettività in GA, il catalizzatore a base di Ni calcinato a 500 °C è stato considerato come il più attivo verso l'ossidazione selettiva di glucosio ad acido gluconico, per tanto è stato utilizzato nelle prove successive, al fine di studiare l'effetto delle condizioni di reazione, in termini di potenziale applicato, concentrazione di glucosio e di NaOH.

3.1.4 Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori post-reazione

Attraverso le nuove ciclovoltammetrie in NaOH 0,10M e Glucosio 0,05M effettuate dopo reazione è possibile andare a valutare eventuali cambiamenti avvenuti sulla superficie dei tre catalizzatori. In Figura 3.6 sono state confrontate le CV₁ e CV₂ in NaOH 0,10M per la (a) la schiuma di Ni bare, (b) la schiuma di Ni calcinata e (c) la schiuma di Ni depositata. Si può inizialmente notare come l'onset per la OER si sia spostato a potenziali meno anodici dopo reazione per tutti i catalizzatori, ed in particolare per la schiuma depositata. Inoltre, anche la densità di corrente sviluppata dalla OER è più intensa di quella sviluppata dagli stessi catalizzatori pre-reazione. Ciò potrebbe essere sintomo di un'attivazione delle schiume verso la reazione di evoluzione di ossigeno. I picchi associati alla coppia redox Ni(II)/Ni(III) mantengono, invece, circa lo stesso potenziale di riduzione e ossidazione. È interessante notare come il massimo di questi picchi si sia spostato a potenziali leggermente più anodici per le schiume di Ni bare e calcinata, mentre per la Ni depositata sia andato a potenziali meno anodici. Per le schiume di Ni_{bare} e calcinata si nota, inoltre un aumento dell'area dei picchi, associabile ad una maggiore formazione delle specie sopraccitate. Questo fenomeno, conosciuto come "invecchiamento", può consistere nella formazione di più β-Ni(OH)₂ per trasformazione da α-Ni(OH)₂.

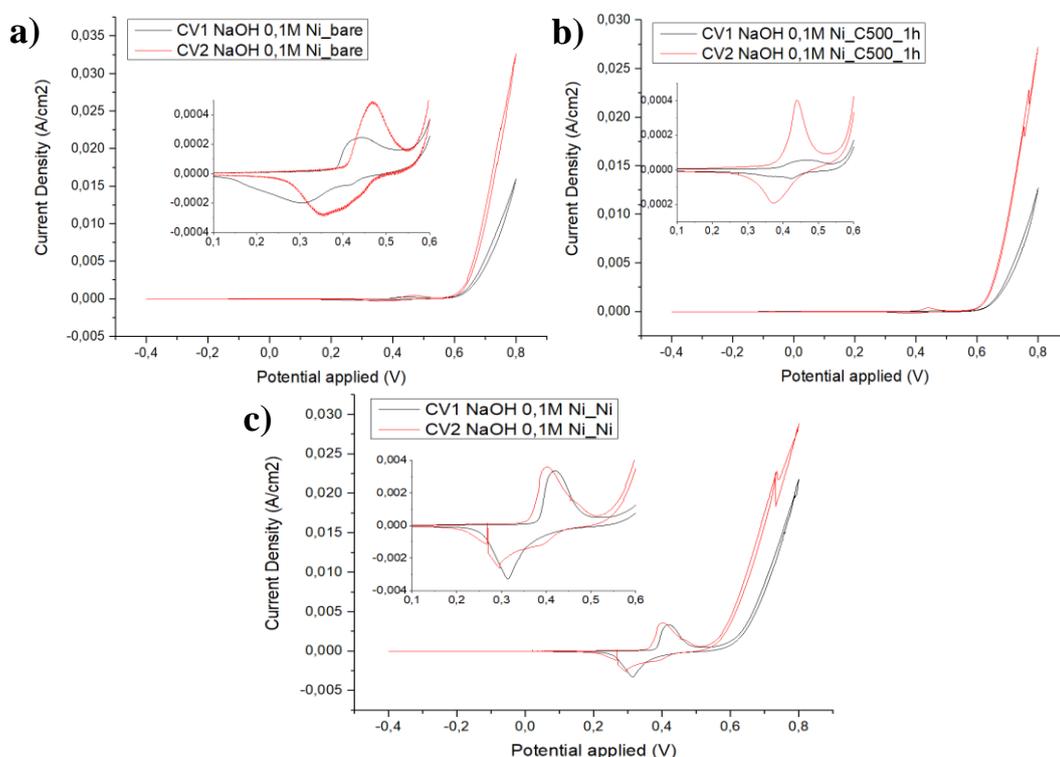


Figura 3.6 CV in NaOH 0,10M per la schiuma di (a) Ni nuda, (b) calcinata e (c) depositata.

Per le CV in glucosio non ci sono grosse differenze tra il pre- e post-reazione, se non per il decremento di densità di corrente sviluppata. Questo è più evidente per le schiume di Ni depositata e calcinata.

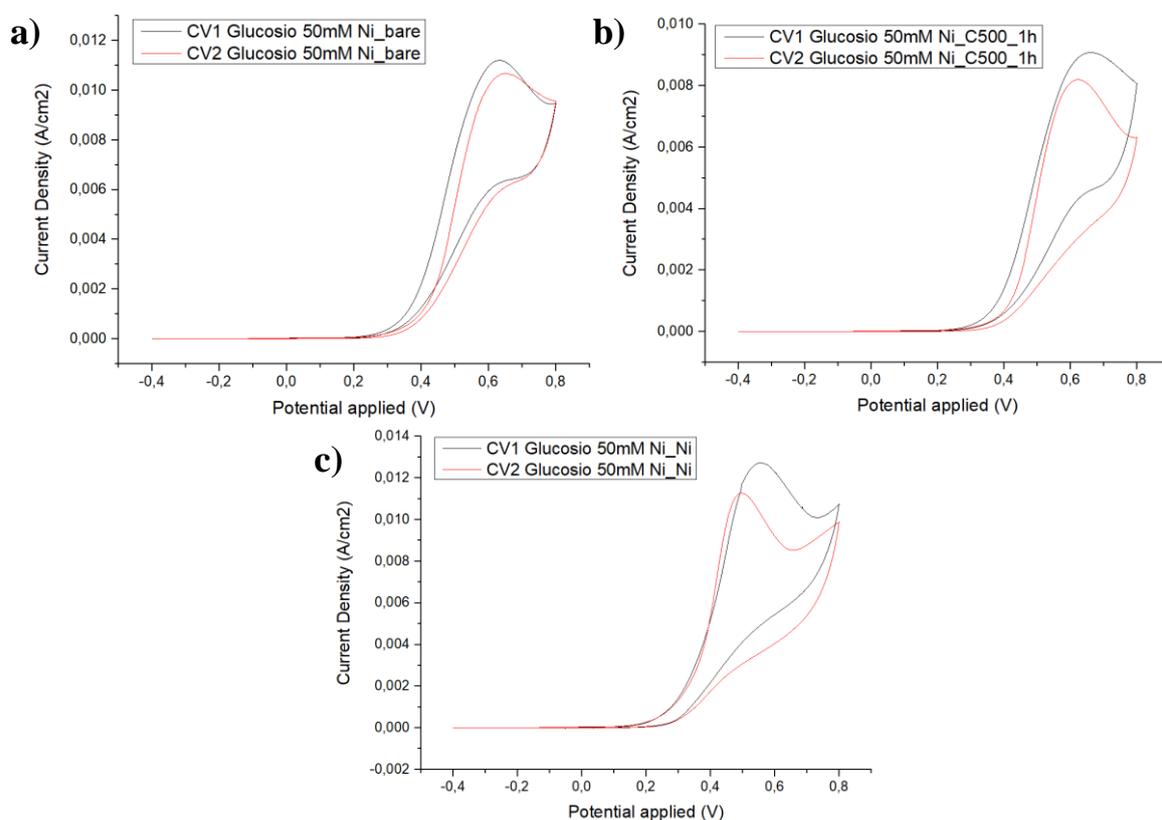


Figura 3.7 CV in Glucosio 0,05M per la schiuma di (a) Ni_bare, (b) Ni_C500_1h e (c) Ni_Ni

3.1.5 Caratterizzazione chimico-fisica delle schiume di nichel post-reazione

In questa sezione si andranno ad analizzare le immagini SEM-EDS, i diffrattogrammi e gli spettri Raman delle schiume post reazione, al fine di verificare cambiamenti avvenuti sui catalizzatori ed osservati nelle varie CV.

In nessuna delle tre schiume (Figura 3.8) si notano grosse differenze tra le immagini SEM pre- e post-reazione. Dalle analisi EDS si può notare la presenza di ossigeno sulla superficie della schiuma di Ni depositata, ma questo è riconducibile al fatto che, post-reazione, potrebbero essersi depositate alcune specie carboniose derivanti dall'ossidazione di glucosio sulla superficie della schiuma stessa, come testimoniato dalla presenza aggiuntiva di carbonio.

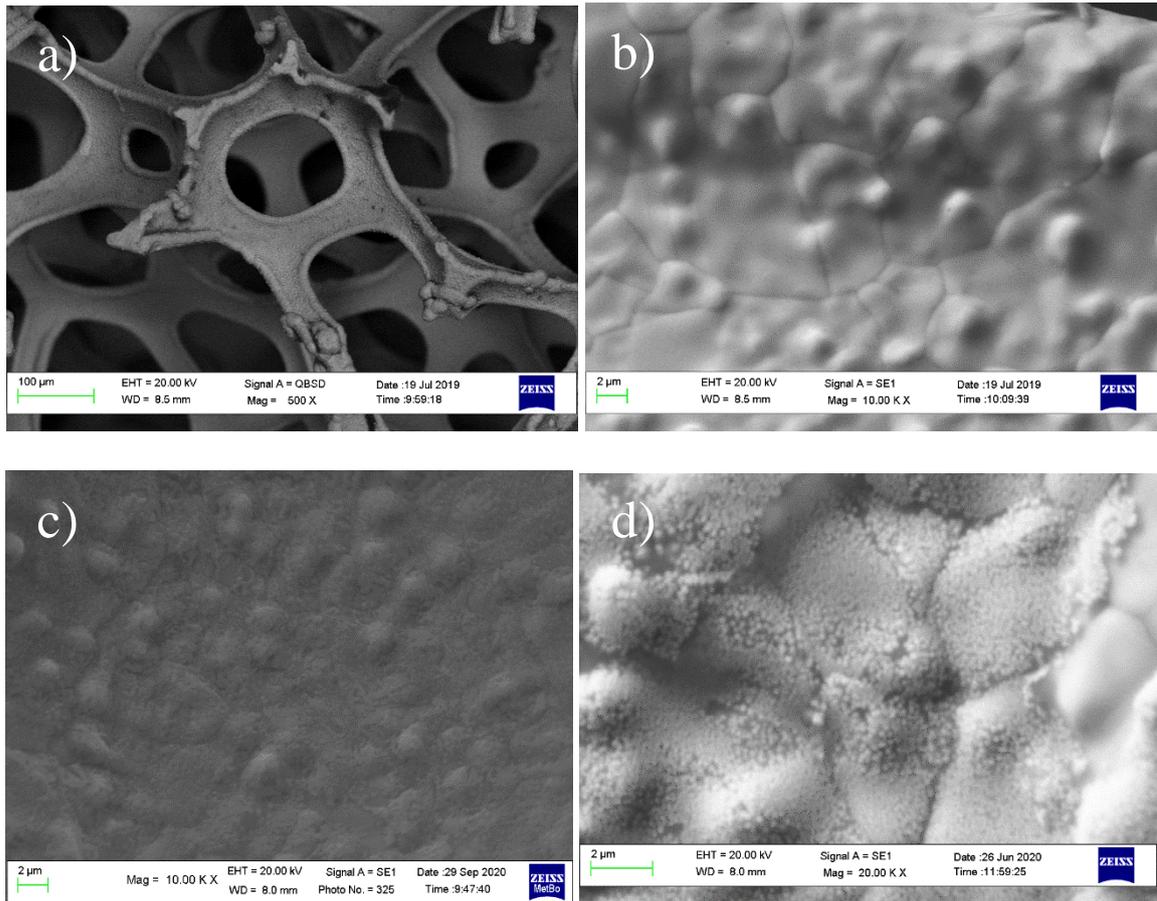


Figura 3.8 Immagini SEM di a) e b) una schiuma di Ni nuda a diversi ingrandimenti, c) una schiuma di Ni calcinata a 500 °C per 1 ora e d) una schiuma di Ni depositata

I diffrattogrammi confermano quanto osservato al SEM: le schiume di Ni nuda e depositata non mostrano presenza di ossidi superficiali, mentre nella schiuma calcinata si riscontrano le stesse riflessioni a bassa intensità osservate nel diffrattogramma pre-reatzione (Figura 3.9)

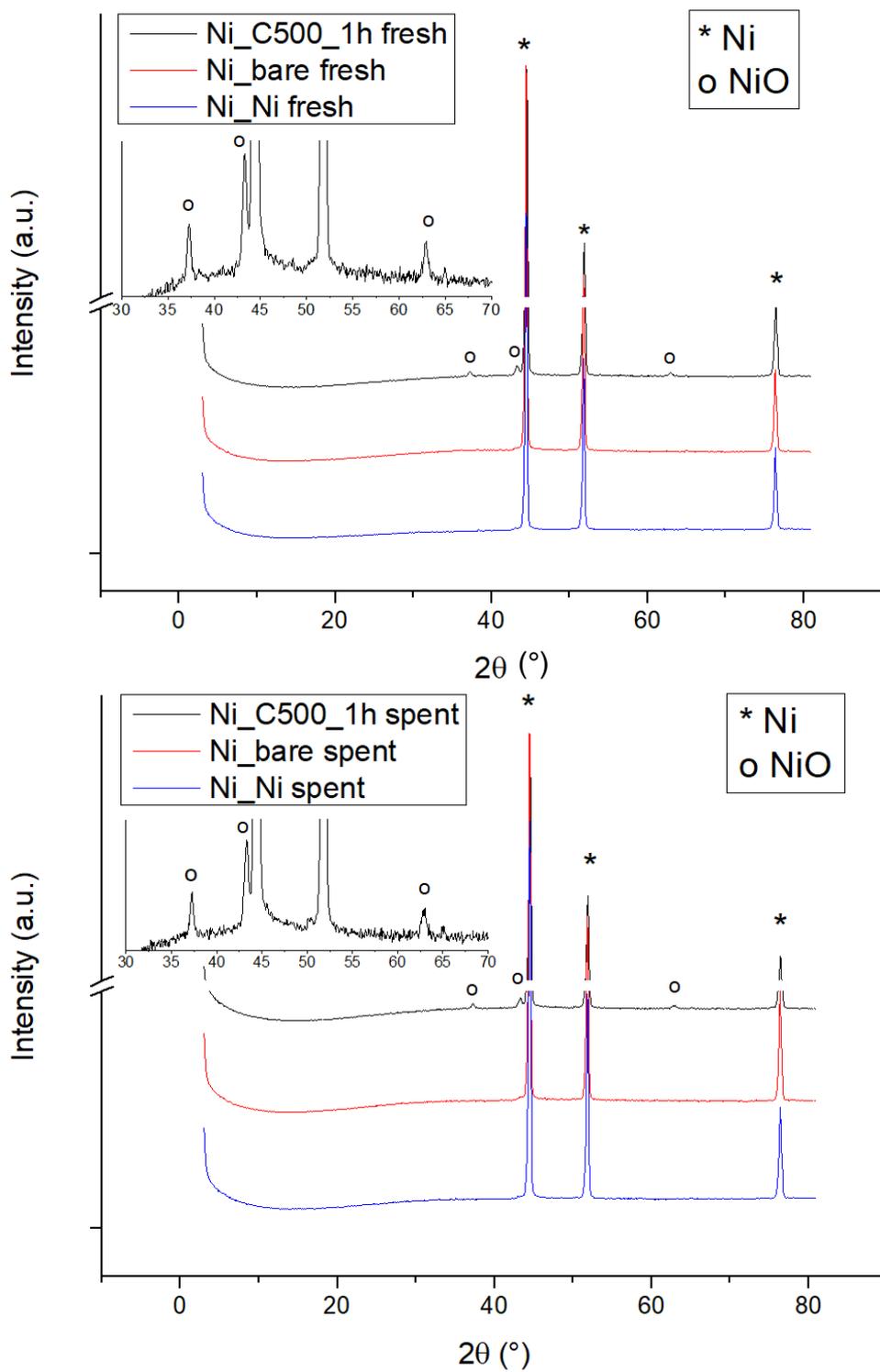


Figura 3.9 Confronto tra i diffrattogrammi pre e post reazione per la schiuma di Ni nuda (rosso), Ni calcinata a 500 °C per 1 ora (nero) e Ni con deposito di Ni (blu)

Non si osservano invece differenze in alcuno spettro Raman dei catalizzatori post reazione.

3.2 Confronto delle prestazioni dei potenziali applicati

Una volta determinato che il catalizzatore Ni_C500_1h restituisce le migliori prestazioni, tra i tre investigati, si è proceduto allo studio dell'effetto dei parametri di reazione sull'attività catalitica. Nei paragrafi a seguire verranno mostrati la caratterizzazione elettrochimica delle schiume pre-reazione e i risultati delle analisi post-reazione. In questa prima parte verrà studiata la variazione del potenziale applicato alla cella durante la cronoamperometria, in una soluzione di glucosio 0,05M in NaOH 0,10M. Le CV₁ in NaOH 0,10M ed in glucosio 0,05M non hanno mostrato differenze rispetto a quanto già mostrato nelle Figure 3.4 e 3.5 (curve rosse) e verranno per tanto omesse.

Sono stati effettuati 6 diversi cicli catalitici, utilizzando un catalizzatore fresco per ogni ciclo, variando il potenziale applicato tra 0,50V e 1,00 V vs SCE, aumentandolo di 0,10V ad ogni nuovo test.

I dati raccolti verranno presentati congiuntamente nella sottostante tabella (Tabella 3.2) in modo da agevolarne la comparazione:

Potenziale (V)	Conversione di Glucosio (%)	Selettività in GO (%)	Selettività in GA (%)	FE in GO (%)	FE in GA (%)
0,50	30	9	1,6	7	3,6
0,60	52	25	2,5	13	4
0,70	55	40	4,8	23	7,9
0,80	60	59	1,0	36	2,0
0,90	55	60	2,3	32	3,7
1,00	51	52	3,3	27	5

Tabella 3.2 Tabella riassuntiva sui risultati delle prove catalitiche condotte a diversi potenziali.

Si fa notare che la prova effettuata a 0,50V è stata stoppata ad una carica accumulata di 100C, invece che 241C, questo perché il tempo di reazione sarebbe stato eccessivamente lungo.

Dai dati raccolti nella Tabella 3.2 si evince che la conversione mostra un andamento crescente con il potenziale con il massimo a 0,80V (60%) quindi decresce nuovamente fino al 51% a 1,00 V. Anche la selettività in acido gluconico aumenta con il potenziale, raggiungendo 59-60% tra 0,80 e 0,90V, ma con un'efficienza faradica in acido gluconico leggermente più alta per la prova a 0,80V. La selettività in GA è bassa per tutte le prove, < 5%, si può comunque osservare che la prestazione più elevata si ottiene a 0,70V. Questo suggerisce che la reazione di evoluzione di ossigeno, il cui contributo aumenta all'aumentare del potenziale, non sia una reazione da considerare parassita, ma che essa favorisca la reazione di ossidazione di glucosio soprattutto nei confronti della formazione selettiva di acido gluconico.

Date le migliori prestazioni ottenute a 0,80V, questo valore di potenziale è stato, pertanto, utilizzato nei successivi test catalitici necessari all'identificazione degli ulteriori parametri di reazione ottimali.

3.3 Confronto delle prestazioni di soluzioni di glucosio a diversa concentrazione

Una volta individuato il migliore potenziale di lavoro, lo studio è proseguito indagando l'effetto della concentrazione di glucosio. Sono stati effettuati dei nuovi cicli catalitici lasciando invariati il tipo di catalizzatore, ovvero una schiuma di Ni calcinata a 500 °C per un'ora, la concentrazione di NaOH (0,10M), ed il voltaggio costante di 0,80V per la cronoamperometria. Occorre precisare che ogni ciclo catalitico è stato effettuato impiegando un catalizzatore fresco.

Si è quindi andati a testare se e come la concentrazione di D-glucosio influenzi la resa della reazione. A tale scopo, sono state impiegate tre soluzioni di glucosio a diversa concentrazione: 0,01M, 0,05M e 0,10M.

3.3.1 Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori pre-reazione

In Figura 3.10 vengono mostrate le CV effettuate in glucosio 0,01M (nero), glucosio 0,05M (rosso) e glucosio 0,10M (blu). Le CV in NaOH 0,10M vengono omesse poiché non presentano nessuna differenza rispetto alla curva mostrata in Figura 3.4 (curva rossa).

Si osserva che a concentrazione 100mM l'onset per la GOR si manifesta a potenziali meno anodici, seguita dalle altre due che hanno un onset circa uguale. L'intensità dei picchi anodici e catodici sarà diversa, in accordo con l'equazione di Randles-Sevcik (2.2) per cui l'intensità del picco è direttamente proporzionale alla concentrazione di elettrolita. L'area massima della curva sviluppato dalla GOR appartiene alla concentrazione 0,05M, seguita dalla 0,10M ed infine dalla 0,01M. Inoltre, con glucosio 0,01M si può notare perfettamente la scarica di corrente appartenente alla OER, che viene invece apparentemente soppressa o limitata all'aumentare della concentrazione di glucosio.

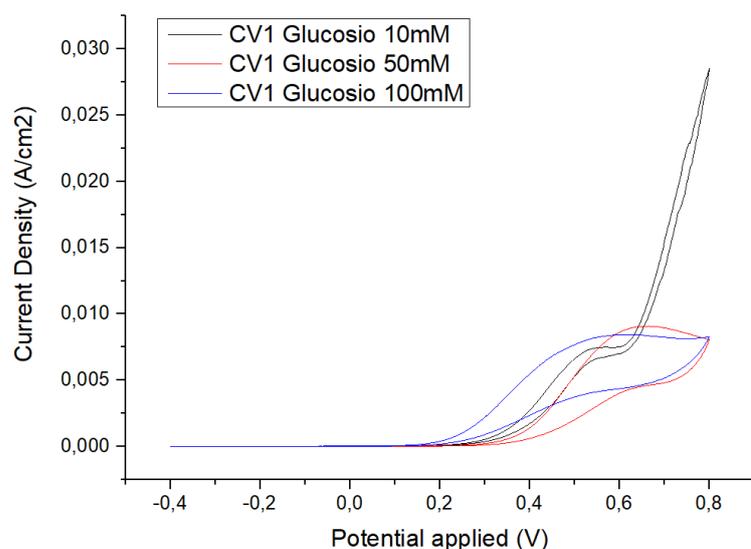


Figura 3.10 CV₁ in glucosio 0,01M (nero), 0,05M (rosso) e 0,10M (blu).

3.3.2 Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del D-Glucosio tramite cronoamperometria

I risultati ottenuti dall'ossidazione delle soluzioni di glucosio investigate, sono mostrati nella Tabella 3.3. La reazione è stata condotta fino al raggiungimento di una carica tale da permettere l'ossidazione teorica completa del glucosio ad acido gluconico,

considerando un processo a due elettroni (circa 48 C per la concentrazione 0,01M, 241 C per quella 0,05M e 482C per 0,10M).

Concentrazione di Glucosio (mol/L)	Conversione di Glucosio (%)	Selettività in GO (%)	Selettività in GA (%)	FE in GO (%)	FE in GA (%)
0,01	47	44	4	21	6
0,05	60	59	1	36	2
0,10	51	43	6	29	12

Tabella 3.3 Tabella riassuntiva sui risultati delle prove catalitiche condotte a diverse concentrazioni di glucosio.

Dagli elementi raccolti in fase di analisi si può notare che l'ossidazione della soluzione 0,05M di glucosio restituisce i valori migliori in termini di conversione, 60% vs 47% e 51% per le soluzioni 0,01M e 0,10M, e di selettività in acido gluconico, 59% vs 47% (0,01M) e 43% (0,10M). Pertanto, anche l'efficienza faradica della soluzione 0,05M presenterà il valore più alto.

Andando ad analizzare, invece, i dati relativi alla selettività in acido glucarico, la prova condotta a concentrazione di glucosio 0,05M mostra di nuovo i valori di selettività ed efficienza faradica più bassi. Mentre che si osserva un aumento notevole nella efficienza faradica con la soluzione più concentrata.

Dal momento che i valori di conversione di glucosio e selettività in acido gluconico sono sostanzialmente maggiori, si può affermare che l'impiego di una soluzione 0,05M di glucosio, assieme ai parametri descritti nei precedenti paragrafi, restituisce i risultati migliore per un'ossidazione selettiva di glucosio ad acido gluconico.

3.4 Confronto delle prestazioni di soluzioni di NaOH a diversa concentrazione

Infine, si sono identificati i parametri ottimali in: schiuma di Ni calcinata come catalizzatore, 0,80V come potenziale da applicare durante la cronoamperometria e 0,05M

la concentrazione di glucosio, si è andati a variare la concentrazione di soda da 0,10M a 1,00M.

3.4.1 Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori pre-reazione

In Figura 3.11 vengono mostrate le CV₁ in NaOH 0,10M e 1,0M. Si può notare come la forma dei picchi della coppia redox Ni(III)/Ni(II) sia sostanzialmente la stessa, ovvero quella descritta già nel paragrafo 3.2.1. L'intensità dei picchi anodici e catodici sarà maggiore per la concentrazione maggiore, rispettando l'equazione di Randles-Sevcik (2.2) per cui l'intensità del picco è direttamente proporzionale alla concentrazione di elettrolita. Per quanto riguarda l'attività verso la OER, si nota immediatamente come l'onset si sia spostato a potenziali più anodici di circa 0,10V per la schiuma immersa nella soluzione più concentrata, ma, soprattutto, di come la corrente sviluppata durante questa prova sia molto più alta di quella normalmente sviluppata da prove condotte in NaOH 0,10M. Ciò deriva da vari fattori, tra cui l'aumento di concentrazione di ioni OH⁻ in soluzione.

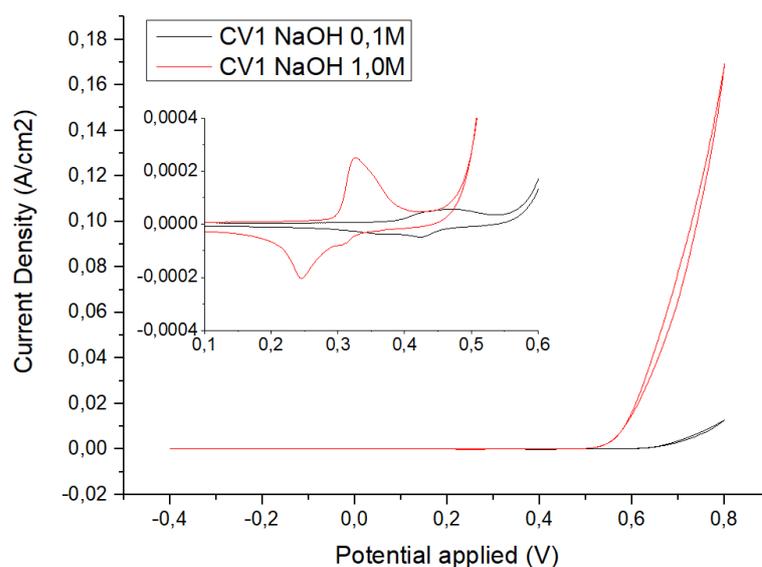


Figura 3.11 CV₁ in NaOH 0,10M (nero) e 1,0M (rosso).

Anche la forma delle CV₁ in glucosio è influenzata dalla concentrazione di NaOH impiegata (Figura 3.12). In primo luogo, si può notare come l'onset per la GOR nella prova effettuata a concentrazione di NaOH 1,0M sia spostato a potenziali molto meno anodici rispetto a quella a concentrazione 0,10M. In quest'ultima, inoltre, non è possibile vedere la scarica di corrente della OER, poiché coperta dal picco di ossidazione del glucosio.

In presenza di una maggiore concentrazione di NaOH, la scarica della GOR è più intensa, con il massimo del picco registrato a 0,40V vs SCE. Il fatto che la GOR avvenga prima (e quindi il glucosio sia consumato più velocemente), assieme alla maggiore concentrazione di soda favorisce lo sviluppo della OER, fanno sì che si possa osservare la scarica relativa al processo OER anche in presenza di glucosio, a differenza di quanto osservato a concentrazioni di NaOH più basse. In conclusione, essendo l'onset sia per la GOR che per la OER della prova condotta con NaOH 1,0M a potenziali meno anodici e raggiungendo picchi di corrente più elevati, si può pensare che il catalizzatore di Ni calcinato sia più attivo se immerso in soluzione di glucosio 0,05M utilizzando NaOH 1,0M come elettrolita di supporto. Si procede, quindi, con la verifica tramite cronoamperometria e analisi HPLC.

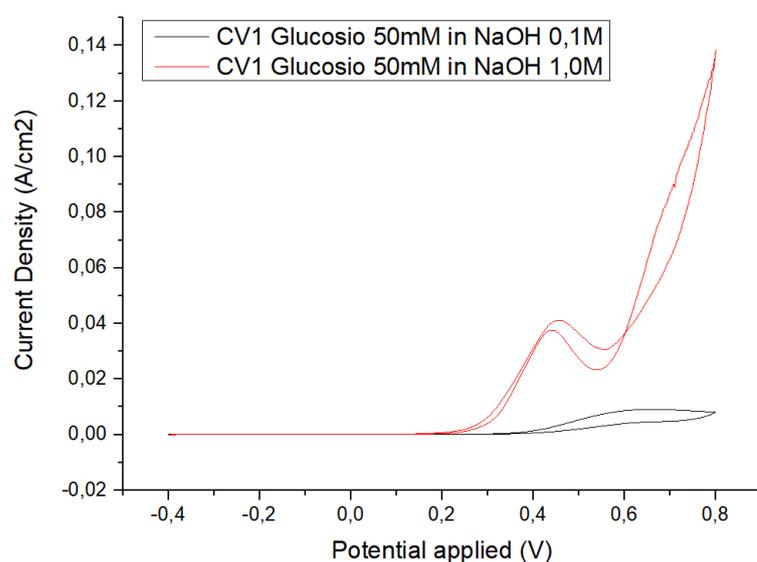


Figura 3.12 CV₁ in Glucosio 0,05M in una soluzione di NaOH 0,10M (nero) e 1,0M (rosso).

3.4.2 Prove catalitiche per la reazione di ossidazione del D-Glucosio tramite cronoamperometria

I risultati in termini di conversione, selettività ed efficienza faradica ottenuti per le due prove sono stati raccolti in Tabella 3.4:

Concentrazione di NaOH (mol/L)	Conversione di Glucosio (%)	Selettività in GO (%)	Selettività in GA (%)	FE in GO (%)	FE in GA (%)
0,10	60	59	1	36	2
1,0	32	39	8	13	8

Tabella 3.4 Tabella riassuntiva sui risultati delle prove catalitiche condotte a diverse concentrazioni di NaOH.

Sebbene la selettività in acido glucarico sia migliore per la prova a concentrazione più alta di NaOH (8% vs 1% per la prova condotta con NaOH 0,10M), tutti gli altri parametri sono sensibilmente più bassi, se confrontati con la prova effettuata a concentrazione 0,10M di NaOH. Nello specifico si può notare una conversione di glucosio quasi doppia (60% per NaOH 0,10M vs 32% per NaOH 1,0M) ed una selettività in acido gluconico molto più elevata (60% vs 39%). Conseguentemente, anche entrambe le efficienze faradiche in GO per la prova 0,10M saranno più alte di quella a 1,0M. Contrariamente a quanto ci si aspettava dalle CV₁, il catalizzatore risulta più attivo verso la GOR e più selettivo in acido gluconico in presenza di una soluzione di NaOH meno concentrata; mentre, aumentando la concentrazione di NaOH sembra favorire l'ossidazione successiva ad acido glucarico.

3.5 Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori post-reazione

In questa sezione verrà presentata la caratterizzazione elettrochimica dopo reazione delle varie schiume di Ni, ponendo l'accento su eventuali differenze e/o somiglianze riscontrate.

L'applicazione di diversi potenziali non ha apportato modifiche sostanziali rispetto a quanto descritto per la prova effettuata con Ni_C500_1h, glucosio 0,05M ed NaOH 0,10M mostrata in figura 3.6b (curva rossa). In tutte le CV₂ si verifica l'attivazione della schiuma verso la OER e l'aumento dell'intensità dei picchi appartenenti alla coppia redox Ni(II)/Ni(III) dovuti all'invecchiamento della schiuma. In Figura 3.13 viene comparata la caratterizzazione elettrochimica pre e post reazione per le tre schiume di Ni_C500_1h impiegate a diverse concentrazioni di glucosio. La Figura 3.13a corrisponde

alla CV di andata in NaOH 0,01M e CV2 in NaOH 0,01M dopo reazione con glucosio 0,01M, la Figura 3.13b con glucosio 0,05M e la 3.14c con glucosio 0,10M. In Figura 3.14 vengono, invece, mostrate le CV di andata e di ritorno in NaOH per entrambe le concentrazioni di soda provate (Figura 3.14a corrispondente alla concentrazione 0,10M, Figura 3.14b 1,0M). Le forme dei picchi di ossidazione/riduzione del Ni variano leggermente, ma in nessun caso si sono riscontrate differenze degne di nota. Nel caso della OER, invece, la tendenza sembra essere quella di un'attivazione verso questa reazione, con uno spostamento dell'onset a potenziali meno anodici ed intensità più elevate post-reazione. Solamente nella curva appartenente alla CV₂ in NaOH 0,10M dopo reazione con glucosio 0,10M l'onset della OER è spostato a potenziali più positivi.

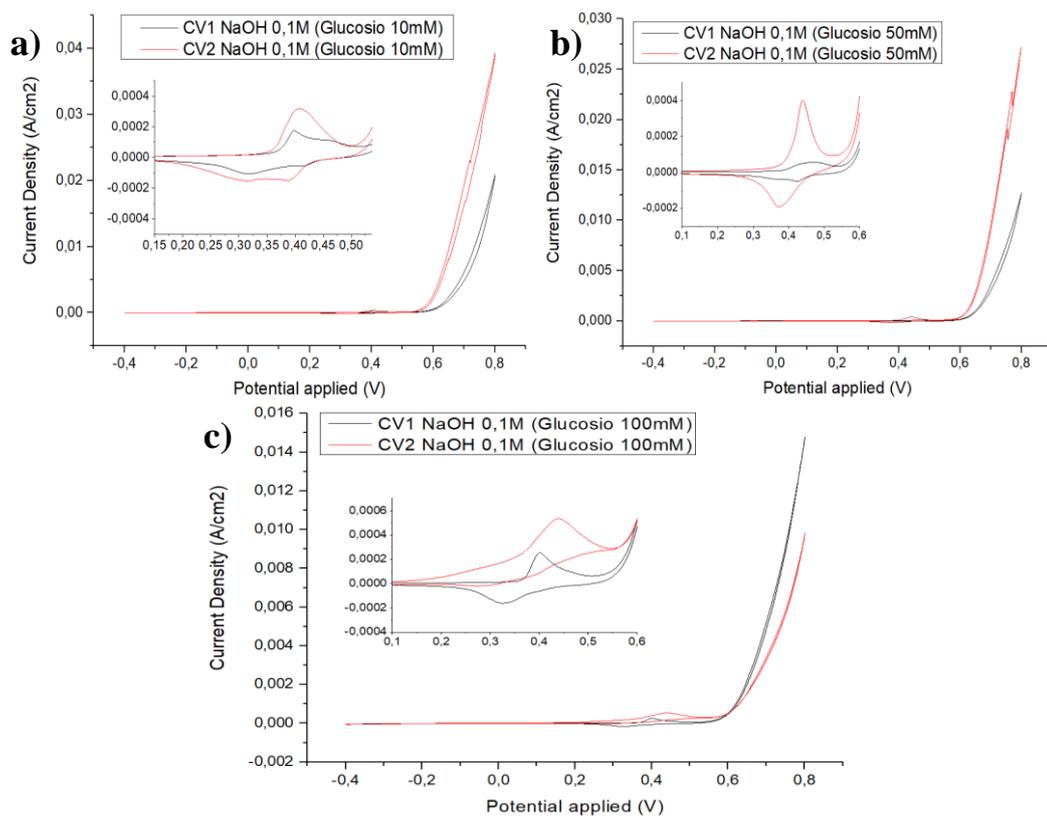


Figura 3.13 CV₁ e CV₂ in NaOH 0,10M per le prove condotte con: **(a)** glucosio 0,01M, **(b)** glucosio 0,05M e **(c)** glucosio 0,10M

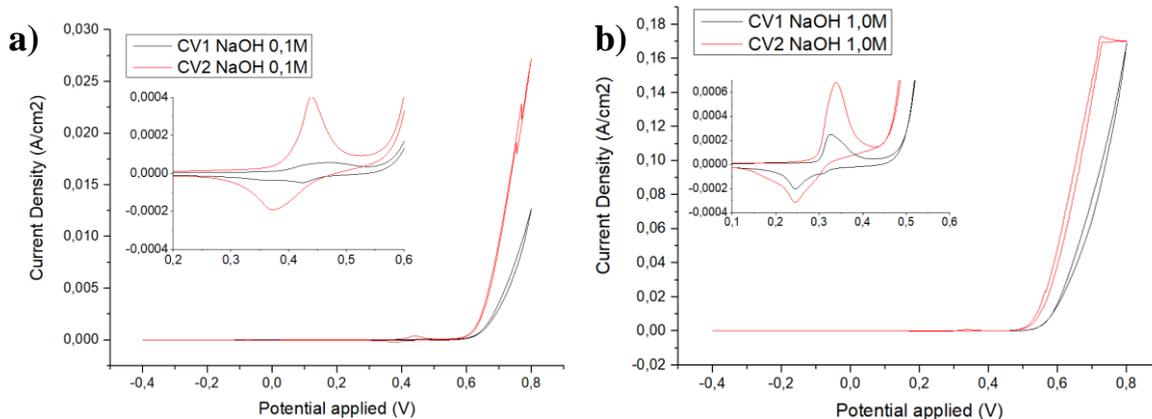


Figura 3.14 CV₁ e CV₂ di: (a) NaOH 0,10M e (b) NaOH 1,0M

Le caratterizzazioni elettrochimiche in glucosio sono mostrate nelle Figure 3.15 e 3.16. Esaminando queste curve si nota la tendenza, da parte di tutte le schiume, all'attivazione nei confronti della OER e alla disattivazione verso la GOR. L'attivazione verso la OER è testimoniata dallo spostamento della scarica di corrente a potenziali meno anodici e con intensità più elevate. Al contrario, le curve della GOR hanno subito una diminuzione sia di area che di intensità. Queste differenze suggeriscono che possono essere avvenute delle modifiche sulla superficie del catalizzatore che potrebbero aver variato l'attività catalitica. Solamente per la prova effettuata con glucosio 0,05M e NaOH 0,10M le curve pre e post reazione rimangono invariate.

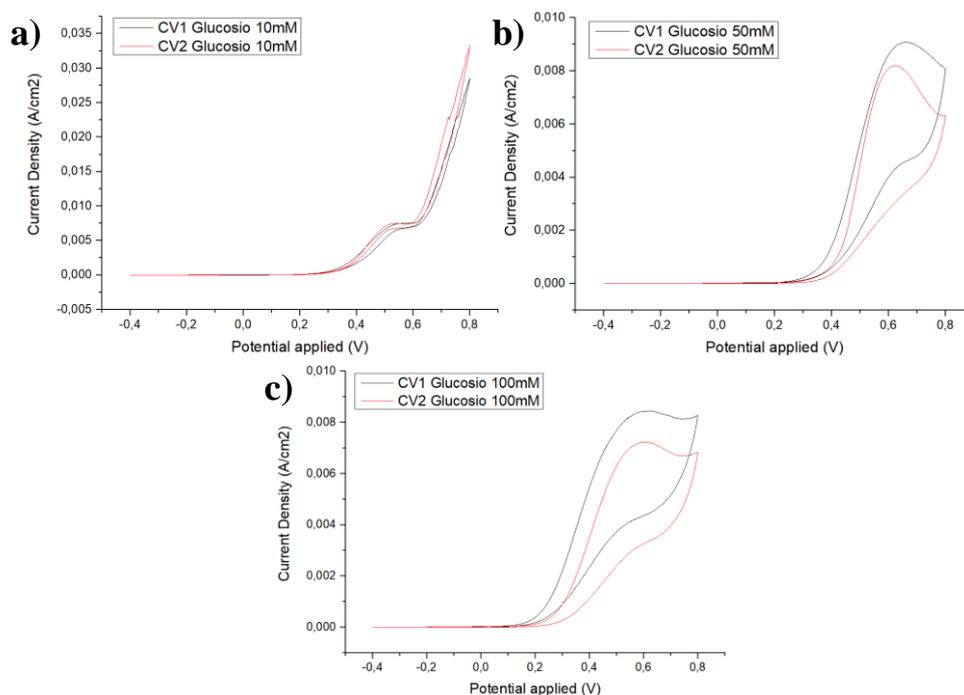


Figura 3.15 CV₁ e CV₂ di (a) glucosio 0,01M, (b) glucosio 0,05M e (c) glucosio 0,10M in NaOH 0,10M

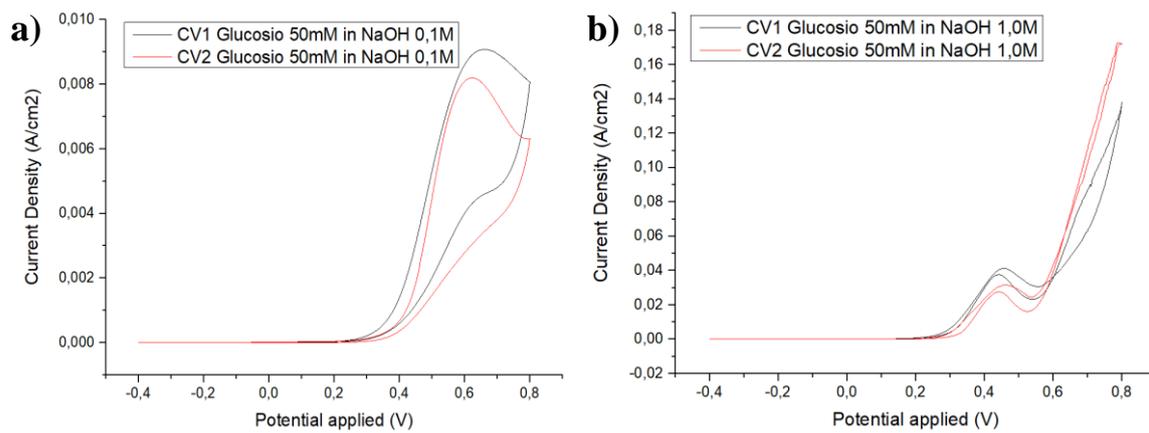


Figura 3.16 CV₁ e CV₂ di glucosio 0,05M in (a) NaOH 0,10M e (b) NaOH 1,0M

4. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi si è investigato l'effetto delle condizioni di reazioni nell'elettro-ossidazione selettiva del D-glucosio ad acido gluconico ed acido glucarico su schiume a base di Ni.

La calcinazione porta all'aumento della rugosità della superficie della schiuma di Ni bare, mediante la formazione di un sottile strato di ossidi; invece, mediante elettrodeposizione si osserva la formazione di un sottile strato di particelle di Ni metallico. Il catalizzatore calcinato si è dimostrato essere il più attivo verso la reazione di ossidazione del glucosio, ma anche il più selettivo per quanto riguarda l'acido gluconico.

La conversione e la selettività in acido gluconico aumentano con il potenziale anodico applicato, ottenendo le prestazioni migliori, in termini di conversione in glucosio e selettività in acido gluconico, a 0,80V. Si osserva scarsa selettività in acido glucarico, che sembra comunque essere massimizzata a 0,70V.

Le concentrazioni 0,05M per il glucosio e 0,10M per NaOH si sono rivelate le migliori in termini di conversione di glucosio e selettività nei due prodotti desiderati, specialmente in acido gluconico.

La caratterizzazione dei catalizzatori dopo le diverse prove non ha mostrato differenze importanti al variare delle condizioni utilizzate. In generale, si osservano differenze nell'attività della reazione di evoluzione di ossigeno e della ossidazione del glucosio prima e dopo le prove, che suggeriscono modifiche avvenute sul catalizzatore. Tuttavia, sono necessarie ulteriori caratterizzazioni per chiarire la natura di queste modifiche.

Sebbene i risultati ottenuti confermino il grande potenziale delle schiume di Ni calcinate verso l'ossidazione selettiva di glucosio ad acido gluconico, in particolare, e glucarico, si rendono necessari ulteriori sviluppi dello stesso al fine di portare i valori di selettività ed efficienza faradica a cifre sensibilmente più elevate, soprattutto per quanto riguarda l'acido glucarico, che è attualmente lo stadio limitante del processo. Lo sviluppo di un catalizzatore efficiente per il processo di ossidazione elettrochimica, assieme all'impiego di glucosio ottenuto da fonti rinnovabili, permetterebbe che la produzione dell'acido glucarico in maniera totalmente green, andando ad inserirsi perfettamente nel contesto corrente di rinnovabilità delle materie prime e dei processi industriali.

Bibliografia

- [1] «CO2 emissions from fuel combustion: Overview 2020», pag. 13, 2020.
- [2] «CO2 Emissions from Fuel Combustion 2019: Overview», *IEA Webstore*. <https://webstore.iea.org>.
- [3] «When will fossil fuels run out? - Ecotricity». <https://www.ecotricity.co.uk>.
- [4] «World Energy Outlook 2019», *IEA Webstore*. <https://webstore.iea.org>.
- [5] S. Zafar |, «Introduction to Biorefinery | EcoMENA», mar. 08, 2020. <https://www.ecomena.org>).
- [6] F. Rosillo-Calle, *Biomasse. Manuale per un uso sostenibile*. Franco Muzzio Editore, 2008.
- [7] M. T. Holtzapple, «CELLULOSE», in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, B. Caballero, A c. di Oxford: Academic Press, 2003, pagg. 998–1007.
- [8] P. Bhaumik e P. L. Dhepe, «Chapter 1. Conversion of Biomass into Sugars», in *Green Chemistry Series*, D. Murzin e O. Simakova, A c. di Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015, pagg. 1–53.
- [9] M. T. Holtzapple, «HEMICELLULOSES», in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, B. Caballero, A c. di Oxford: Academic Press, 2003, pagg. 3060–3071.
- [10] M. T. Holtzapple, «LIGNIN», in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, B. Caballero, A c. di Oxford: Academic Press, 2003, pagg. 3535–3542.
- [11] «Tracking Clean Energy Progress 2017 – Analysis», *IEA*. <https://www.iea.org>.
- [12] «Annual change in biofuel production, 2018-2020 – Charts – Data & Statistics», *IEA*. <https://www.iea.org>.
- [13] L. Capolupo e V. Faraco, «Green methods of lignocellulose pretreatment for biorefinery development», *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 100, n. 22, pagg. 9451–9467, nov. 2016, doi: 10.1007/s00253-016-7884-y.
- [14] R. A. Sheldon, «Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art», *Green Chem.*, vol. 16, n. 3, pagg. 950–963, feb. 2014, doi: 10.1039/C3GC41935E.
- [15] M. Trebostad, «Renewable chemicals from lignin: a conceptual evaluation of thermochemical processes for production of valuable chemicals from lignin», 33, ago. 2016.
- [16] M. Suhag e H. R. Sharma, «Biorefinery Concept: An Overview of Producing Energy, Fuels and Materials from Biomass Feedstocks», *IARJSET*, vol. 2, n. 12, pagg. 103–109, dic. 2015, doi: 10.17148/IARJSET.2015.21219.

- [17] T. Werpy e G. Petersen, «Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas», DOE/GO-102004-1992, 15008859, ago. 2004. doi: 10.2172/15008859.
- [18] M. Galbe e O. Wallberg, «Pretreatment for biorefineries: a review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials», *Biotechnol. Biofuels*, vol. 12, n. 1, pag. 294, dic. 2019, doi: 10.1186/s13068-019-1634-1.
- [19] Y. Yu e H. Wu, «Effect of ball milling on the hydrolysis of microcrystalline cellulose in hot-compressed water», *AIChE J.*, vol. 57, n. 3, pagg. 793–800, 2011, doi: 10.1002/aic.12288.
- [20] M. Schwanninger, J. C. Rodriguess, H. Pereirac, e B. Hinterstoisserb, *Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose*. 2004.
- [21] M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Hara, e A. Fukuoka, «Quantitative evaluation of ball-milling effects on the hydrolysis of cellulose catalysed by activated carbon», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, n. 8, pagg. 2312–2317, lug. 2014, doi: 10.1039/C4CY00175C.
- [22] A. M. Bocek, «Effect of Hydrogen Bonding on Cellulose Solubility in Aqueous and Nonaqueous Solvents», *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 76, n. 11, pagg. 1711–1719, nov. 2003, doi: 10.1023/B:RJAC.0000018669.88546.56.
- [23] E. C. Gaudino, G. Cravotto, M. Manzoli, e S. Tabasso, «From waste biomass to chemicals and energy via microwave-assisted processes», *Green Chem.*, vol. 21, n. 6, pagg. 1202–1235, mar. 2019, doi: 10.1039/C8GC03908A.
- [24] M. Galbe e G. Zacchi, «Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production», in *Biofuels*, L. Olsson, A. c. di Berlin, Heidelberg: Springer, 2007, pagg. 41–65.
- [25] I. Ballesteros, M. J. Negro, J. M. Oliva, A. Cabañas, P. Manzanares, e M. Ballesteros, «Ethanol production from steam-explosion pretreated wheat straw», *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 130, n. 1, pagg. 496–508, mar. 2006, doi: 10.1385/ABAB:130:1:496.
- [26] H. H. Brownell, E. K. C. Yu, e J. N. Saddler, «Steam-explosion pretreatment of wood: Effect of chip size, acid, moisture content and pressure drop», *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 28, n. 6, pagg. 792–801, 1986, doi: 10.1002/bit.260280604.
- [27] M. Muzamal, K. Jedvert, H. Theliander, e A. Rasmuson, «Structural changes in spruce wood during different steps of steam explosion pretreatment», *Holzforschung*, vol. 69, n. 1, pagg. 61–66, gen. 2015, doi: 10.1515/hf-2013-0234.
- [28] K. Jedvert, A. Saltberg, H. Theliander, Y. Wang, G. Henriksson, e M. E. Lindström, «BIOREFINERY: Mild steam explosion: A way to activate wood for enzymatic treatment, chemical pulping and biorefinery processes», *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 27, n. 5, pagg. 828–835, dic. 2012, doi: 10.3183/npprj-2012-27-05-p828-835.
- [29] G. Yu, S. Yano, H. Inoue, S. Inoue, T. Endo, e S. Sawayama, «Pretreatment of rice straw by a hot-compressed water process for enzymatic hydrolysis», *Appl.*

- Biochem. Biotechnol.*, vol. 160, n. 2, pagg. 539–551, gen. 2010, doi: 10.1007/s12010-008-8420-z.
- [30] G. Brodeur, E. Yau, K. Badal, J. Collier, K. B. Ramachandran, e S. Ramakrishnan, «Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review», *Enzyme Res.*, vol. 2011, mag. 2011, doi: 10.4061/2011/787532.
- [31] H. Alizadeh, F. Teymouri, T. I. Gilbert, e B. E. Dale, «Pretreatment of switchgrass by ammonia fiber explosion (AFEX)», *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 121–124, pagg. 1133–1141, 2005, doi: 10.1385/abab:124:1-3:1133.
- [32] L. da Costa Sousa, S. P. S. Chundawat, V. Balan, e B. E. Dale, «“Cradle-to-grave” assessment of existing lignocellulose pretreatment technologies», *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 20, n. 3, pagg. 339–347, giu. 2009, doi: 10.1016/j.copbio.2009.05.003.
- [33] T. H. Kim, Y. Y. Lee, C. Sunwoo, e J. S. Kim, «Pretreatment of corn stover by low-liquid ammonia recycle percolation process», *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 133, n. 1, pagg. 41–57, apr. 2006, doi: 10.1385/abab:133:1:41.
- [34] M. Mes-Hartree, B. E. Dale, e W. K. Craig, «Comparison of steam and ammonia pretreatment for enzymatic hydrolysis of cellulose», *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 29, n. 5, pagg. 462–468, nov. 1988, doi: 10.1007/BF00269069.
- [35] S. McIntosh e T. Vancov, «Enhanced enzyme saccharification of Sorghum bicolor straw using dilute alkali pretreatment», *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n. 17, pagg. 6718–6727, set. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.03.116.
- [36] B. C. Saha, L. B. Iten, M. A. Cotta, e Y. V. Wu, «Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification, and fermentation of rice hulls to ethanol», *Biotechnol. Prog.*, vol. 21, n. 3, pagg. 816–822, giu. 2005, doi: 10.1021/bp049564n.
- [37] Y.-H. P. Zhang *et al.*, «Fractionating recalcitrant lignocellulose at modest reaction conditions», *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 97, n. 2, pagg. 214–223, giu. 2007, doi: 10.1002/bit.21386.
- [38] C. Martín, H. B. Klinke, e A. B. Thomsen, «Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse», *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 40, n. 3, pagg. 426–432, feb. 2007, doi: 10.1016/j.enzmictec.2006.07.015.
- [39] S. Banerjee *et al.*, «Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for bioethanol production from rice husk and process optimization», *Biomass Bioenergy*, vol. 33, n. 12, pagg. 1680–1686, dic. 2009, doi: 10.1016/j.biombioe.2009.09.001.
- [40] C. Martín, Y. González, T. Fernández, e A. B. Thomsen, «Investigation of cellulose convertibility and ethanolic fermentation of sugarcane bagasse pretreated by wet oxidation and steam explosion», *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 81, n. 10, pagg. 1669–1677, 2006, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.1586>.
- [41] I. P. Samayam e C. A. Schall, «Saccharification of ionic liquid pretreated biomass with commercial enzyme mixtures», *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n. 10, pagg. 3561–3566, mag. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.066.

- [42] C. N. Hamelinck, G. van Hooijdonk, e A. P. Faaij, «Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term», *Biomass Bioenergy*, vol. 28, n. 4, pagg. 384–410, apr. 2005, doi: 10.1016/j.biombioe.2004.09.002.
- [43] R. Romano, «Co-digestion of Onion Juice and Wastewater Sludge Using an Anaerobic Mixed Biofilm Reactor», *Bioresour. Technol.*, vol. 99, pagg. 631–7, mar. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2006.12.043.
- [44] A. Lendlein e A. Sisson, *Handbook of Biodegradable Polymers: Isolation, Synthesis, Characterization and Applications*. 2011.
- [45] D.-W. Hwang, S. Lee, M. Seo, e T. Chung, «Recent Advances in Electrochemical Non-Enzymatic Glucose Sensors – A Review», *Anal. Chim. Acta*, vol. 1033, mag. 2018, doi: 10.1016/j.aca.2018.05.051.
- [46] P. A. Shaffer e T. E. Friedemann, «SUGAR ACTIVATION BY ALKALI: I. FORMATION OF LACTIC AND SACCHARINIC ACIDS», *J. Biol. Chem.*, vol. 86, n. 1, pagg. 345–374, mar. 1930, doi: 10.1016/S0021-9258(18)76931-7.
- [47] «EU Glucose and Glucose Syrup Market Analysis, Forecast, Size, Trends and Insights Report 2019 - ResearchAndMarkets.com», set. 04, 2019. <https://www.businesswire.com/news/home/20190904005649/en/EU-Glucose-Glucose-Syrup-Market-Analysis-Forecast> (consultato set. 01, 2020).
- [48] «Kent and Riegel’s Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology | James A. Kent ».
- [49] K. Saeed, P. Prielcel, e J. Lopez-Sanchez, «Catalytic routes towards bio-renewable glucaric acid», *Chim. Oggi*, vol. 35, pagg. 7–11, set. 2017.
- [50] P. Pal, R. Kumar, e S. Banerjee, «Purification and concentration of gluconic acid from an integrated fermentation and membrane process using response surface optimized conditions», *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 13, n. 1, pagg. 152–163, mar. 2019, doi: 10.1007/s11705-018-1721-z.
- [51] S. Ramachandran, P. FONTANILLE, A. Pandey, e C. Larroche, «Gluconic Acid: Properties, Applications and Microbial Production», *Food Technol. Biotechnol.*, vol. 44, apr. 2006.
- [52] P. Pal, R. Kumar, e S. Banerjee, «Manufacture of gluconic acid: A review towards process intensification for green production», *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 104, pagg. 160–171.
- [53] S. Biella, L. Prati, e M. Rossi, «Selective Oxidation of D-Glucose on Gold Catalyst», *J. Catal. - J CATAL*, vol. 206, pagg. 242–247, mar. 2002, doi: 10.1006/jcat.2001.3497.
- [54] M. P. Sandu, V. S. Sidelnikov, A. A. Geraskin, A. V. Chernyavskii, e I. A. Kurzina, «Influence of the Method of Preparation of the Pd-Bi/Al₂O₃ Catalyst on Catalytic Properties in the Reaction of Liquid-Phase Oxidation of Glucose into Gluconic Acid», *Catalysts*, vol. 10, n. 3, Art. n. 3, mar. 2020, doi: 10.3390/catal10030271.

- [55] P. Gros e A. Bergel, «Electrochemically enhanced biosynthesis of gluconic acid», *AIChE J.*, vol. 51, n. 3, pagg. 989–997, 2005, doi: 10.1002/aic.10411.
- [56] D. B. Phemister, L. Day, e A. B. Hastings, «CALCIUM CARRBONATE GALL-STONES AND THEIR EXPERIMENTAL PRODUCTION», *Ann. Surg.*, vol. 96, n. 4, pagg. 595–614, ott. 1932.
- [57] «Glucaric acid biorefineries», *Glucaric acid biorefineries*. <https://biorrefineria.blogspot.com>.
- [58] D. de Guzman, «Q&A: Rivertop Renewables on Glucaric Acid», *Green Chemicals Blog*, mag. 01, 2014. <https://greenchemicalsblog.com>.
- [59] «Glucaric Acid Market Size, Share | Global Industry Trends Report, 2025». <https://www.grandviewresearch.com>).
- [60] Z. Walaszek, «Potential use of d-glucaric acid derivatives in cancer prevention», *Cancer Lett.*, vol. 54, n. 1, pagg. 1–8, ott. 1990, doi: 10.1016/0304-3835(90)90083-A.
- [61] Y. Deng e Y. Mao, «Biological production of adipic acid from renewable substrates: Current and future methods», *Biochem. Eng. J.*, vol. 105, ago. 2015, doi: 10.1016/j.bej.2015.08.015.
- [62] S. Amara, N. Tchouar, P. Reinhardt, e A. A. Othman, «Study of the structure, the electronic and spectral properties of D-glucaro-dilactones», *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 31, n. 4, pagg. 427–433, ott. 2019, doi: 10.1016/j.jksus.2017.09.005.
- [63] G. M. Diamond, V. Murphy, e T. R. Boussie, «Application of High Throughput Experimentation to the Production of Commodity Chemicals from Renewable Feedstocks», pag. 22.
- [64] T. R. Boussie *et al.*, «Production of adipic acid and derivatives from carbohydrate-containing materials», WO2010144862A2, dic. 16, 2010.
- [65] J. Matthey, «Trickle Column Reactors», *Johnson Matthey Technology Review*. <https://www.technology.matthey.com>.
- [66] H. Shi, P. Thapa, B. Subramaniam, e R. Chaudhari, «Oxidation of Glucose using Mono and Bimetallic Catalysts in Base Free Conditions», *Org. Process Res. Dev.*, vol. 22, nov. 2018, doi: 10.1021/acs.oprd.8b00302.
- [67] T. Jf, M. N, I. M, M. F, e Q. G, «TEMPO-mediated oxidation of maltodextrins and D-glucose: effect of pH on the selectivity and sequestering ability of the resulting polycarboxylates.», *Carbohydr. Res.*, vol. 330, n. 1, pagg. 21–29, gen. 2001, doi: 10.1016/s0008-6215(00)00263-9.
- [68] J. C. Colmenares, A. Magdziarz, e A. Bielejewska, «High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts», *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n. 24, pagg. 11254–11257, dic. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.101.
- [69] J. V. Macpherson, Scott. Marcar, e P. R. Unwin, «Microjet Electrode: A Hydrodynamic Ultramicroelectrode with High Mass-Transfer Rates», *Anal. Chem.*, vol. 66, n. 13, pagg. 2175–2179, lug. 1994, doi: 10.1021/ac00085a037.

- [70] L. M. Moretto e R. Seeber, «Controlled Potential Techniques in Amperometric Sensing», in *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors: Fundamentals*, L. M. Moretto e K. Kalcher, A c. di New York, NY: Springer, 2014, pagg. 239–282.
- [71] W. Fu *et al.*, «Identifying the rate-determining step of the electrocatalytic hydrodechlorination reaction on palladium nanoparticles», *Nanoscale*, vol. 11, n. 34, pagg. 15892–15899, ago. 2019, doi: 10.1039/C9NR04634H.
- [72] M. Panizza e G. Cerisola, «Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants», *Chem. Rev.*, vol. 109, n. 12, pagg. 6541–6569, dic. 2009, doi: 10.1021/cr9001319.
- [73] C. A. Martínez-Huitle, S. Ferro, S. Reyna, M. Cerro-López, A. De Battisti, e M. A. Quiroz, «Electrochemical oxidation of oxalic acid in the presence of halides at boron doped diamond electrode», *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 19, n. 1, pagg. 150–156, 2008, doi: 10.1590/S0103-50532008000100021.
- [74] Y. Feng, L. Yang, J. Liu, e B. E. Logan, «Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation», *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 2, n. 5, pagg. 800–831, 2016, doi: 10.1039/C5EW00289C.
- [75] C. A. Martínez-Huitle, M. A. Rodrigo, I. Sirés, e O. Scialdone, «Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review», *Chem. Rev.*, vol. 115, n. 24, pagg. 13362–13407, dic. 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00361.
- [76] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, e H. M. Chen, «Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, n. 2, pagg. 337–365, gen. 2017, doi: 10.1039/C6CS00328A.
- [77] K. E. Toghiani e R. G. Compton, «Electrochemical Non-enzymatic Glucose Sensors: A Perspective and an Evaluation», *Int J Electrochem Sci*, vol. 5, pag. 56, 2010.
- [78] G. Wang *et al.*, «Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose», *Microchim. Acta*, vol. 180, n. 3–4, pagg. 161–186, feb. 2013, doi: 10.1007/s00604-012-0923-1.
- [79] D. Pletcher, «Electrocatalysis: present and future», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 14, n. 4, pagg. 403–415, lug. 1984, doi: 10.1007/BF00610805.
- [80] M. W. Hsiao e R. R. Adzic, «Electrochemical Oxidation of Glucose on Polycrystalline Gold Surface by Treating with Square Wave Potential Signal», *J. Chin. Chem. Soc.*, vol. 43, n. 6, pagg. 479–481, 1996, doi: 10.1002/jccs.199600069.
- [81] H.-F. Cui, J.-S. Ye, X. Liu, W.-D. Zhang, e F.-S. Sheu, «Pt–Pb alloy nanoparticle/carbon nanotube nanocomposite: a strong electrocatalyst for glucose oxidation», *Nanotechnology*, vol. 17, n. 9, pagg. 2334–2339, apr. 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/9/043.

- [82] M. Fleischmann, K. Korinek, e D. Pletcher, «The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution», *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 31, n. 1, pagg. 39–49, giu. 1971, doi: 10.1016/S0022-0728(71)80040-2.
- [83] K. E. Toghil, L. Xiao, M. A. Phillips, e R. G. Compton, «The non-enzymatic determination of glucose using an electrolytically fabricated nickel microparticle modified boron-doped diamond electrode or nickel foil electrode», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 147, n. 2, pagg. 642–652, giu. 2010, doi: 10.1016/j.snb.2010.03.091.
- [84] J.-F. Huang, «Facile preparation of an ultrathin nickel film coated nanoporous gold electrode with the unique catalytic activity to oxidation of glucose», *Chem. Commun.*, n. 10, pag. 1270, 2009, doi: 10.1039/b819658c.
- [85] Y. Liu, H. Teng, H. Hou, e T. You, «Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode», *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, n. 11, pagg. 3329–3334, lug. 2009, doi: 10.1016/j.bios.2009.04.032.
- [86] K. E. Toghil, L. Xiao, N. R. Stradiotto, e R. G. Compton, «The Determination of Methanol Using an Electrolytically Fabricated Nickel Microparticle Modified Boron Doped Diamond Electrode», *Electroanalysis*, vol. 22, n. 5, pagg. 491–500, 2010, doi: 10.1002/elan.200900523.
- [87] S. Kerzenmacher, J. Ducreé, R. Zengerle, e F. von Stetten, «An abiotically catalyzed glucose fuel cell for powering medical implants: Reconstructed manufacturing protocol and analysis of performance», *J. Power Sources*, vol. 182, n. 1, pagg. 66–75, lug. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.049.
- [88] M. F. L. D. Mele, H. A. Videla, e A. J. Arvla, *Potentiodynamic Study of Glucose Electro-Oxidation at Bright Platinum Electrodes*. .
- [89] T. P. Tougas, M. J. Debenedetto, e J. M. Demott, «Postchromatographic electrochemical detection of carbohydrates at a silver oxide electrode», *Electroanalysis*, vol. 5, n. 8, pagg. 669–675, 1993, doi: 10.1002/elan.1140050808.
- [90] R. R. Adzic, M. W. Hsiao, e E. B. Yeager, «Electrochemical oxidation of glucose on single crystal gold surfaces», *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 260, n. 2, pagg. 475–485, mar. 1989, doi: 10.1016/0022-0728(89)87164-5.
- [91] A. Stitz e W. Buchberger, «Studies on electrochemical reactions at metal-oxide electrodes for combination with high-performance liquid chromatography», *Electroanalysis*, vol. 6, n. 3, pagg. 251–258, mar. 1994, doi: 10.1002/elan.1140060312.
- [92] Yu. B. Vassilyev, O. A. Khazova, e N. N. Nikolaeva, «Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode-catalysts: Part II. Effect of the nature of the electrode and the electrooxidation mechanism», *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 196, n. 1, pagg. 127–144, dic. 1985, doi: 10.1016/0022-0728(85)85085-3.
- [93] A. Brouzgou, A. Podias, e P. Tsiakaras, «PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 43, n. 2, pagg. 119–136, feb. 2013, doi: 10.1007/s10800-012-0513-2.

- [94] S. Hermans, A. Deffernez, e M. Devillers, «Au-Pd/C catalysts for glyoxal and glucose selective oxidations», *Appl. Catal. -Gen. - APPL CATAL -GEN*, vol. 395, pagg. 19–27, mar. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.01.019.
- [95] A. Brouzgou, L. L. Yan, S. Q. Song, e P. Tsiakaras, «Glucose electrooxidation over PdxRh/C electrocatalysts in alkaline medium», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pagg. 481–489, apr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.09.024.
- [96] «Electrocatalytic Oxidation of Glucose by Rhodium Porphyrin-Functionalized MWCNT Electrodes: Application to a Fully Molecular Catalyst-Based Glucose/O₂ Fuel Cell | Journal of the American Chemical Society».
- [97] C. X. Zhao, K. Wang, H. Yan, e G. Xu, «Output Current Increase in Alkaline Glucose Fuel Cells», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n. 9, pag. B1055, 2011, doi: 10.1149/1.3596019.
- [98] P. Schechner, E. Kroll, E. Bubis, S. Chervinsky, e E. Zussman, «Silver-Plated Electrospun Fibrous Anode for Glucose Alkaline Fuel Cells», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n. 9, pag. B942, lug. 2007, doi: 10.1149/1.2752975.
- [99] S. Prilutsky, P. Schechner, E. Bubis, V. Makarov, E. Zussman, e Y. Cohen, «Anodes for glucose fuel cells based on carbonized nanofibers with embedded carbon nanotubes», *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*, vol. 55, pagg. 3694–3702, apr. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.02.005.
- [100] S. Paul e R. Chatterjee, «Development of a carbon–manganese dioxide nanomaterial as a glucose fuel-cell electrode», *Nanomater. Energy*, vol. 4, n. 1, pagg. 64–72, giu. 2015, doi: 10.1680/nme.14.00030.
- [101] A. Brouzgou e P. Tsiakaras, «Electrocatalysts for Glucose Electrooxidation Reaction: A Review», *Top. Catal.*, vol. 58, n. 18–20, pagg. 1311–1327, nov. 2015, doi: 10.1007/s11244-015-0499-1.
- [102] M. Ibert, P. Fuertes, N. Merbouh, C. Fiol-Petit, C. Feasson, e F. Marsais, «Improved preparative electrochemical oxidation of D-glucose to D-glucaric acid», *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*, vol. 55, pagg. 3589–3594, apr. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.11.041.
- [103] D. Bin *et al.*, «Controllable oxidation of glucose to gluconic acid and glucaric acid using an electrocatalytic reactor», 2014, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2014.02.128.
- [104] T. Rafaïdeen, S. Baranton, e C. Coutanceau, «Highly efficient and selective electrooxidation of glucose and xylose in alkaline medium at carbon supported alloyed PdAu nanocatalysts», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 243, pagg. 641–656, apr. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.11.006.
- [105] G. Moggia, T. Kenis, N. Daems, e T. Breugelmans, «Electrochemical Oxidation of d-Glucose in Alkaline Medium: Impact of Oxidation Potential and Chemical Side Reactions on the Selectivity to d-Gluconic and d-Glucaric Acid», *ChemElectroChem*, vol. 7, n. 1, pagg. 86–95, 2020, doi: 10.1002/celec.201901592.
- [106] N. Neha, B. S. R. Kouamé, T. Rafaïdeen, S. Baranton, e C. Coutanceau, «Remarkably Efficient Carbon-Supported Nanostructured Platinum-Bismuth

Catalysts for the Selective Electrooxidation of Glucose and Methyl-Glucoside», *Electrocatalysis*, feb. 2020, doi: 10.1007/s12678-020-00586-y.

- [107] W.-J. Liu *et al.*, «Efficient electrochemical production of glucaric acid and H₂ via glucose electrolysis», *Nat. Commun.*, vol. 11, n. 1, pag. 265, dic. 2020, doi: 10.1038/s41467-019-14157-3.
- [108] M. Strečková *et al.*, «Novel electrocatalysts for hydrogen evolution based on carbon fibers modified by cobalt phosphides», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 507, pag. 144927, mar. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144927.
- [109] L. P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, e L. D'Urzo, «A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition», *Int J Electrochem Sci*, vol. 3, pag. 53, 2008.
- [110] A. Roda, «OPEN-CELL METALLIC FOAMS COATED BY ELECTRODEPOSITION AS STRUCTURED CATALYSTS FOR ENERGY AND ENVIRONMENTAL APPLICATIONS», pag. 231.
- [111] I. ap Gwynn, «Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Patrick Echlin. Springer, New York; 2009, 330 pages. ISBN 978-0-387-85730-5(Hardcover).», *Microsc. Microanal.*, vol. 16, n. 3, pagg. 358–359, giu. 2010, doi: 10.1017/S1431927609991152.
- [112] ad_wiv75, «Spettroscopia Raman», *Biofotonica S.r.l.*, ott. 23, 2018. <https://www.biofotonica.it/tecnologie/spettroscopia-raman/> (consultato set. 21, 2020).
- [113] R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, e V. K. Valev, «Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers», *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, n. 1, pag. 231, lug. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-3039-2.
- [114] C. F. Holder e R. E. Schaak, «Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials», *ACS Nano*, vol. 13, n. 7, pagg. 7359–7365, lug. 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b05157.
- [115] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, e J. L. Dempsey, «A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry», *J. Chem. Educ.*, vol. 95, n. 2, pagg. 197–206, feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [116] A. Kamat, A. Huth, O. Klein, e S. Scholl, «Chronoamperometric Investigations of the Electrode-Electrolyte Interface of a Commercial High Temperature PEM Fuel Cell», *Fuel Cells*, vol. 10, n. 6, pag. 983, set. 2010, doi: 10.1002/fuce.201000014.
- [117] M. Huang, F. li, J. Ji, Y. Zhang, X. Zhao, e X. Gao, «Facile synthesis of single-crystalline NiO nanosheet arrays on Ni foam for high-performance supercapacitors», *CrystEngComm*, vol. 16, pag. 2878, apr. 2014, doi: 10.1039/c3ce42335b.
- [118] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, e M. Pärns, «Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO», *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 93, pag. 012039, dic. 2007, doi: 10.1088/1742-6596/93/1/012039.

- [119] K. Nikolay e M. Kostyrya, «Cyclic voltammetry of a nickel hydroxide electrode with a homogeneous two-phase structure», *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, vol. 48, mar. 2012, doi: 10.3103/S1068375512020093.
- [120] L.-F. Huang, M. J. Hutchison, R. J. Santucci, J. R. Scully, e J. M. Rondinelli, «Improved Electrochemical Phase Diagrams from Theory and Experiment: The Ni–Water System and Its Complex Compounds», *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n. 18, pagg. 9782–9789, mag. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b02771.
- [121] D. Hall, C. Bock, e B. MacDougall, «The Electrochemistry of Metallic Nickel: Oxides, Hydroxides, Hydrides and Alkaline Hydrogen Evolution», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, pagg. F235–F243, gen. 2013, doi: 10.1149/2.026303jes.