

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

Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori a
base di nanoparticelle di oro per
l'ossidazione dell'HMF

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Giulia Albanesi

RELATORE

Chiar.ma Prof. Stefania Albonetti

CORRELATORE

Chiar.mo Prof. Daniele Caretti

Dott. Alessandro Allegri

Dott.ssa Eleonora Monti

Sessione III

Anno Accademico 2019-2020

Parole chiave

Valorizzazione di biomasse
Ossidazione selettiva di HMF
Nanocompositi
Stabilizzanti polimerici
Catalizzatori di Au supportati

Abstract

L'uso di molecole stabilizzanti (polimeri, surfattanti o leganti organici) nel corso della sintesi di nanoparticelle in sospensione è fondamentale per permettere il controllo della dimensione della fase attiva e per evitare l'aggregazione dei colloidi nella fase di sintesi e deposizione del sol metallico sul supporto. Nonostante questo, molto spesso, l'effetto dello stabilizzante non è solo quello di modificare le proprietà morfologiche (ad esempio la dimensione) delle nanoparticelle supportata ma anche di cambiare l'interazione della fase attiva con i reagenti dal punto di vista elettronico e diffusionale. La messa a punto di metodologie di sintesi controllate ed efficaci è molto importante. Le tecniche di sintesi utilizzate per la preparazione di catalizzatori a base di metalli nanostrutturati sono innumerevoli, ma una metodologia particolarmente interessante, che garantisce piccole dimensioni delle nanoparticelle ed un'elevata distribuzione del metallo sul supporto, è la tecnica della *sol-immobilization*. In questo lavoro di tesi è stato studiato come il tipo e la quantità di stabilizzante, influisce sulla dimensione della nanoparticella e sull'attività catalitica del catalizzatore, usando come reazione modello l'ossidazione selettiva dell'5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5 furandicarbossilico (FDCA).

Indice

Abstract	5
SCOPO DELLA TESI	1
<i>Bibliografia</i>	2
1 INTRODUZIONE	3
1.1 Valorizzazione di biomasse	3
1.1.2 Biomasse e bioraffinerie	4
1.1.3 Molecole Piattaforma	7
1.1.4 Sintesi e applicazioni dell'HMF	9
Ossidazione	12
Riduzione.....	12
Trasformazioni del gruppo aldeidico ed alcolico	13
Trasformazioni dell'anello furanico	14
1.1.5 Applicazioni dell'FDCA.....	15
1.2 Catalizzatori a base di oro	16
1.2.1 Proprietà dell'oro	16
1.2.2 Proprietà delle nanoparticelle di oro supportate	17
1.2.3 Sintesi di nanoparticelle di oro.....	19
Sol immobilization.....	20
1.2.4 Teoria della stabilizzazione	21
<i>Bibliografia</i>	23
2. MATERIALI E METODI.....	27
2.1 Materie prime utilizzate.....	27
2.3 Sintesi dei catalizzatori.....	28
2.4 Caratterizzazioni.....	29
2.4.1 Dynamic Light Scattering (DLS).....	29
2.4.2 Spettroscopia UV-VIS	31
2.4.3 Diffrattometria a raggi X (XRD)	32
2.4.4 Microscopia a trasmissione elettronica (TEM)	33
2.5 Test catalitici in autoclave	34
2.5.2 Analisi HPLC della miscela di reazione	35
3. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	37

3.1 Introduzione	37
Sintesi dei catalizzatori	39
3.2 Studio dell'effetto del tipo di stabilizzante	41
3.2.1 Sintesi di catalizzatori da nanoparticelle stabilizzate con PVA	42
3.2.2 Sintesi di catalizzatori da nanoparticelle stabilizzate con PEG	52
3.2.3 Sintesi di catalizzatori da nanoparticelle stabilizzate con PVP	59
3.2.4 Discussione conclusiva di confronto tra i tre stabilizzanti	67
3.2.5 Studio delle proprietà del PVA	77
<i>Bibliografia</i>	84
4. CONCLUSIONI	85

SCOPO DELLA TESI

I metalli nobili sono candidati promettenti per poter essere utilizzati come catalizzatori eterogenei. Tuttavia, questi materiali sono attivi solo se la dimensione delle particelle che compongono la fase attiva è nanometrica¹, per cui la messa a punto di metodologie di sintesi controllate ed efficaci è molto importante. Le tecniche di sintesi utilizzate per la preparazione di catalizzatori a base di metalli nanostrutturati sono innumerevoli², ma una metodologia particolarmente interessante, che garantisce piccole dimensioni delle nanoparticelle ed un'elevata distribuzione del metallo sul supporto, è la tecnica della *sol-immobilization*. Con questo metodo di sintesi, la riduzione del metallo con formazione di un sol colloidale e la deposizione delle nanoparticelle sul supporto, non avviene in contemporanea, come per altre tecniche, ma in due fasi distinte.

L'uso di molecole stabilizzanti (polimeri, surfattanti o leganti organici) nel corso della sintesi di nanoparticelle in sospensione è fondamentale per permettere il controllo della dimensione della fase attiva e per evitare l'aggregazione dei colloidali nella fase di sintesi e deposizione del sol metallico sul supporto. Nonostante questo, molto spesso, l'effetto dello stabilizzante non è solo quello di modificare le proprietà morfologiche delle nanoparticelle supportata (come, per esempio, la dimensione e la forma) ma anche di cambiare l'interazione della fase attiva con i reagenti dal punto di vista elettronico e diffusionale³. In particolare, in alcuni casi, il polimero residuo dalla sintesi, presente sulla fase attiva, può creare una barriera fisica che limita l'accessibilità dei reagenti.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quindi lo studio dell'effetto dello stabilizzante utilizzato nel corso della sintesi di nanoparticelle a base di Au sulle proprietà dei catalizzatori supportati finali e sull'attività catalitica di questi ultimi nella reazione di ossidazione selettiva dell'5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5 furandicarbossilico (FDCA)⁴⁻⁶.

In particolare, si sono messi a confronto catalizzatori preparati con diversi polimeri: polivinilalcol (PVA), polivinilpirrolidone (PVP) e polietilenglicole (PEG).

I catalizzatori sono stati preparati con diverse quantità di stabilizzante per valutare l'effetto del rapporto in peso Au:polimero sull'attività catalitica del catalizzatore. Sono stati valutati anche gli effetti del tempo e della temperatura di reazione.

Una volta individuato il polimero più performante, è stato studiato l'effetto della struttura molecolare del polimero sulle proprietà della fase attiva, andandone a variare peso molecolare e grado di idrolisi.

Bibliografia

1. Megías-Sayago, C. *et al.* Effect of Gold Particles Size over Au/C Catalyst Selectivity in HMF Oxidation Reaction. *ChemCatChem* **12**, 1177–1183 (2020).
2. Blossi, M. *et al.* Green and easily scalable microwave synthesis of noble metal nanosols (Au, Ag, Cu, Pd) usable as catalysts. *New J. Chem.* **38**, 1401–1409 (2014).
3. Freakley, S. J. *et al.* Gold–palladium colloids as catalysts for hydrogen peroxide synthesis, degradation and methane oxidation: effect of the PVP stabiliser. *Catal. Sci. Technol.* **10**, 5935–5944 (2020).
4. Pasini, T. *et al.* Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold–copper nanoparticles. *Green Chem.* **13**, 2091–2099 (2011).
5. Lolli, A. *et al.* Insights into the reaction mechanism for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to FDCA on bimetallic Pd–Au nanoparticles. *Appl. Catal. Gen.* **504**, 408–419 (2015).
6. Albonetti, S. *et al.* Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: Optimization of active phase and metal–support interaction. *Appl. Catal. B Environ.* **163**, 520–530 (2015).

1 INTRODUZIONE

1.1 Valorizzazione di biomasse

Nell'ultimo decennio il grande tema che accomuna tutto il mondo scientifico è, senza dubbio, quello dello sviluppo sostenibile.

Per sviluppo sostenibile si intende “uno sviluppo che risponde alle necessità del presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare le proprie esigenze, permettendo di migliorare la qualità della vita senza eccedere la capacità di carico degli ecosistemi alla base” (Brundtland, World Commission on Environment and Development, 1987).

Nel XX secolo il consumo di petrolio è aumentato notevolmente; questo incremento è attribuibile principalmente all'espansione del settore automobilistico e dei trasporti. Al giorno d'oggi i combustibili fossili come carbone, olio e gas naturale forniscono più del 75% dell'energia mondiale¹. La crescente richiesta di queste fonti di energia non rinnovabili, si manifesta in un momento in cui le riserve naturali si stanno esaurendo; è stato infatti stimato che le riserve petrolifere di tutto il mondo possano essere sufficienti per fornire energia e produrre prodotti chimici per i prossimi quarant'anni². Non è inoltre da dimenticare che l'utilizzo massiccio di combustibili fossili per la produzione di energia, carburanti e prodotti chimici non solo ha causato un significativo aumento di CO₂ nell'atmosfera, ma ha anche determinato un aumento continuo del prezzo del greggio³.

L'applicazione del concetto dello sviluppo sostenibile nel campo della chimica porta alla crescita di un nuovo ramo di ricerca che è quello della chimica sostenibile, la quale ha come obiettivo quello di minimizzare l'impatto ambientale, riducendo la produzione di rifiuti e soprattutto utilizzando fonti rinnovabili⁴.

Dal punto di vista quantitativo, la produzione di biocarburanti è sicuramente l'obiettivo più interessante, poiché la maggior parte del consumo di fonti fossili è impiegata nella produzione di carburanti, mentre solo un 10% è utilizzato per la produzione di prodotti chimici. Tuttavia, le biomasse possono essere un'interessante fonte di building blocks per la chimica fine e di massa, a patto che si riescano a trovare nuovi strumenti per convertire le biomasse, tramite processi economici e a basso impatto ambientale⁵. Uno degli aspetti positivi dell'uso di

biomasse è quello di ridurre notevolmente le emissioni di CO₂ in atmosfera, dato che l'anidride carbonica sviluppata nel processo di lavorazione delle biomasse viene reintegrata nel ciclo produttivo per la crescita delle piante³. Purtroppo, l'uso di biomasse ha anche degli aspetti negativi per la produzione su larga scala: in primo luogo, la loro produzione è stagionale quindi con variazioni di disponibilità e composizione; in secondo luogo, l'utilizzo di zucchero, amidi e oli vegetali per la produzione va evitata in quanto entrerebbe in competizione con il mercato alimentare. Il problema principale, però, nell'utilizzo di biomasse in chimica rimane il loro elevato costo di lavorazione; questi processi sono agli albori e devono essere ancora ottimizzati dal punto di vista economico. Ovviamente il costo di lavorazione si ripercuote sul costo dei prodotti finali e li rende attualmente meno competitivi rispetto ai prodotti sintetici derivanti da combustibili fossili, ottenuti mediante processi già ottimizzati e quindi più efficienti e meno onerosi.

Per realizzare questi obiettivi, è stato proposto un sistema simile ad una raffineria di petrolio chiamato "bioraffineria", che si occupa di integrare i processi di conversione delle biomasse con gli impianti necessari per produrre combustibili, energia e prodotti chimici.

1.1.2 Biomasse e bioraffinerie

La produzione di molecole che possano ridurre la produzione di prodotti derivanti da fonti fossili consente un uso efficiente delle infrastrutture esistenti, perciò è particolarmente interessante. In questo contesto, la fonte meglio utilizzabile per ottenere prodotti a base di carbonio rinnovabile è la biomassa cellulosica, ovvero materiale organico derivante da piante e rifiuti organici in generale (Figura 1). Tramite la fotosintesi le piante e gli scarti di tipo organico si trasformano in biomassa, e si può perciò considerare la biomassa come un materiale in cui l'energia solare viene immagazzinata sotto forma di energia chimica⁶. Questo materiale è una miscela di lignina, emicellulosa e cellulosa ed è ampiamente disponibile.

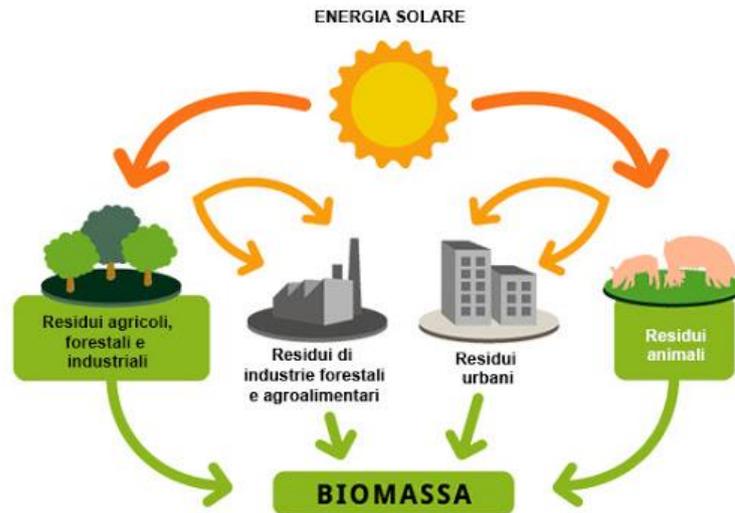


Figura 1. Fonti da cui deriva la biomassa.

Come già detto uno dei principali vantaggi legati all'uso di biomasse è la diminuzione di emissioni di gas serra dovuto al fatto che la CO₂ liberata dai bio-fuels viene riassorbita dalla biomassa durante la sua formazione, generando così un ciclo chiuso, come si osserva in Figura 2. Un ulteriore vantaggio è quello di ottenere direttamente, tramite la raffinazione della biomassa, molecole funzionalizzate con eteroatomi come ossigeno e azoto, diversamente dalle fonti non rinnovabili, dalle quali si ottengono principalmente idrocarburi alifatici⁷.

Di pari passo con il crescente utilizzo delle biomasse si è sviluppato il concetto di bioraffineria, il cui ciclo è mostrato in Figura 2. Lo sviluppo della bioraffineria prevede due obiettivi strategici: in primo luogo un'evoluzione dall'utilizzo del petrolio come materia prima verso fonti rinnovabili, e successivamente la creazione di una solida industria al pari di quella petrolchimica. Per poter portare a compimento questi obiettivi i processi nella bioraffineria si devono rendere competitivi a livello economico con quelli delle raffinerie tradizionali che hanno già processi ampiamente ottimizzati.

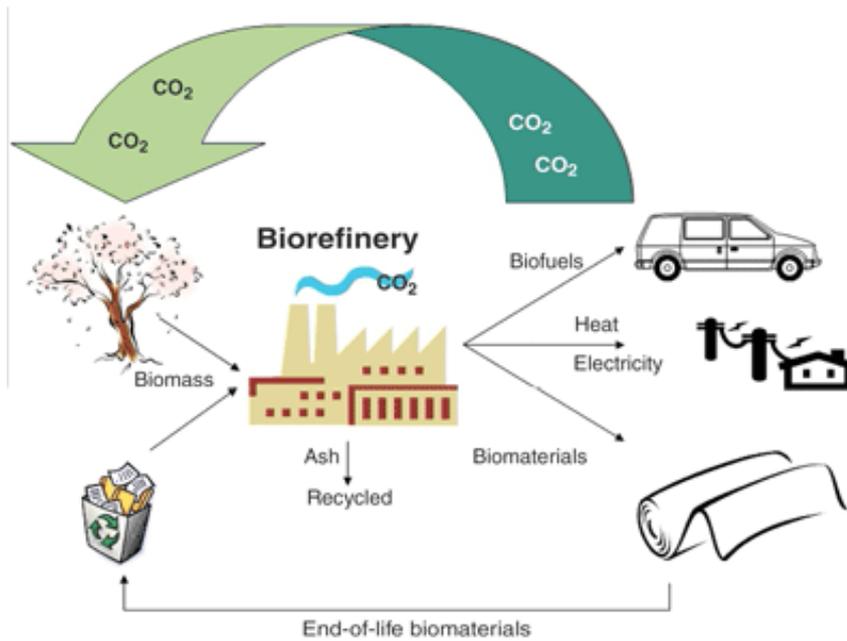


Figura 2. Schema del ciclo di una bioraffineria.

In Figura 3 viene riportato uno schema semplificato delle operazioni compiute in bioraffineria: partendo da carboidrati, lignocellulosa e scarti vegetali, è possibile ottenere combustibili attraverso processi di gasificazione, pirolisi e fermentazione, ma anche molecole piattaforma.

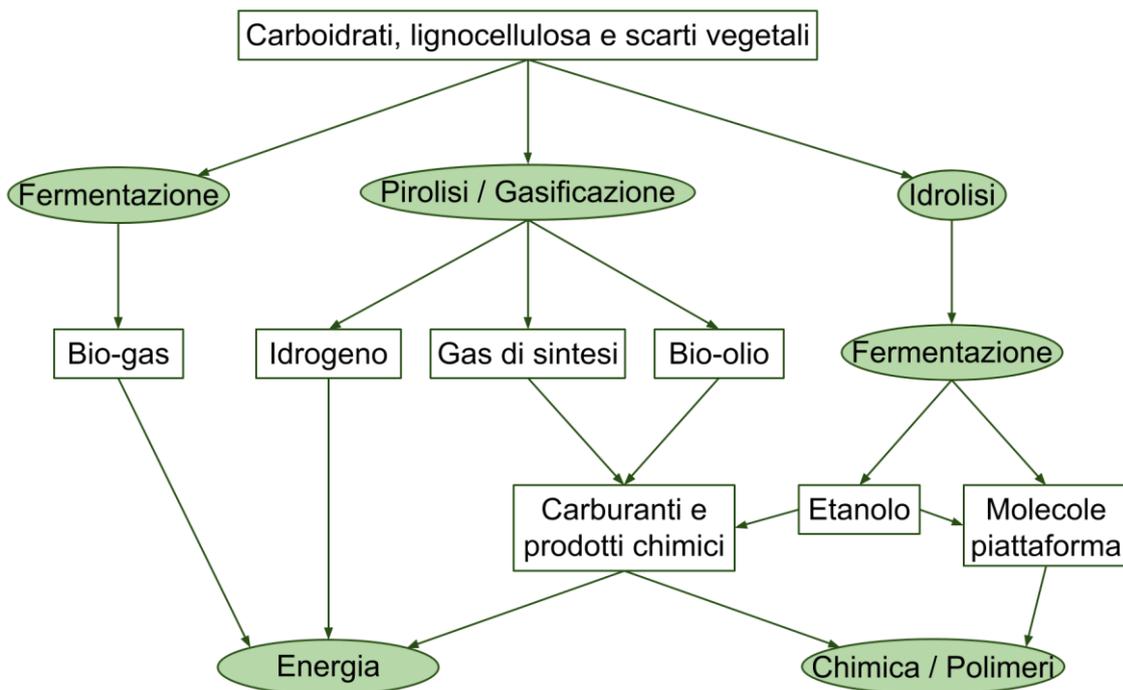


Figura 3. Schema dei processi di lavorazione delle biomasse in una bioraffineria.

La bioraffineria del futuro sarà quindi simile alla raffineria petrolchimica del presente: un insieme di processi integrati che sono ottimizzati sia nell'utilizzo delle risorse sia nell'efficienza energetica. Come oggi il successo dell'industria petrolchimica può essere attribuito ad una completa comprensione del processo di conversione e dei meccanismi in gioco in ogni reazione, analogamente, il futuro successo della bioraffineria richiederà la comprensione delle reazioni di conversione delle materie prime nei costituenti derivati dalle biomasse¹.

1.1.3 Molecole Piattaforma

Le molecole piattaforma sono sostanze, tradizionalmente derivanti dalla lavorazione del petrolio, che possono essere trasformate in una vasta gamma di prodotti, e che quindi fungono da prodotto intermedio in molte lavorazioni. Lo sviluppo di un processo di produzione di molecole piattaforma da fonti rinnovabili è un obiettivo di grande interesse, poiché utilizzare queste molecole permette la realizzazione di prodotti bio-based, biodegradabili, biocompatibili e potenzialmente a basso impatto ambientale⁴.

Il primo step del processo è la bioconversione delle biomasse in prodotti di interesse. Questi prodotti, successivamente impiegati nei vari processi di bioraffineria, possono essere riuniti nei seguenti gruppi: polisaccaridi, lignina, oli vegetali, zuccheri, terpeni, acidi carbossilici, glicerolo e furani⁸. Questi ultimi occupano una posizione importante, in quanto possono essere integrati all'interno di processi industriali già esistenti. Questi processi vengono schematizzati in Figura 4

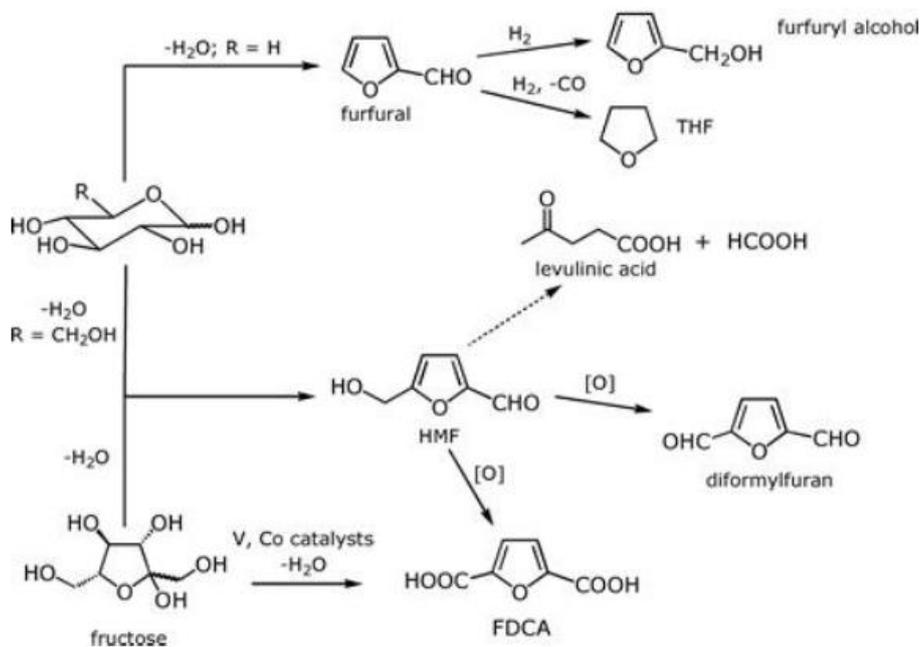


Figura 4. Sintesi e trasformazione dei furani derivanti da biomasse (HMF e furfurale)

Uno dei furani importanti derivanti da biomasse è la furfurale, con una produzione di quasi 300000 tonnellate annue; si ottiene dallo xilosio presente nel mais, nell'avena e nella canna da zucchero tramite un processo di depolimerizzazione idrolitica utilizzando acido solforico come catalizzatore acido omogeneo.

Un altro importante membro della famiglia dei furani è la 5-idrossimetilfurfurale (HMF) (Figura 5), è un intermedio chiave in bioraffineria per la sintesi di prodotti chimici e biocombustibili. L'HMF deriva dalla disidratazione di zuccheri esosi, in particolare al fruttosio per la sua tendenza a ciclizzare in un anello a 5 atomi (forma detta, appunto, furanosica⁹)

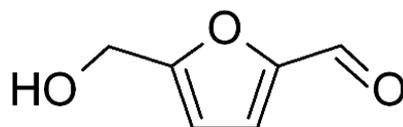


Figura 5. Struttura della 5-idrossimetilfurfurale (HMF)

1.1.4 Sintesi e applicazioni dell'HMF

L'HMF viene utilizzato commercialmente come precursore polimerico, iniziatore di polimerizzazione e per materiali biologicamente attivi.

L'HMF è un interessante molecola piattaforma derivata dalle biomasse perché è un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di prodotti chimici e combustibili alternativi⁵. Sull'anello furanico presenta due funzionalità in posizione 2 e 5 che rendono possibile una vasta gamma di trasformazioni e reazioni; può essere ossidato, idrogenato, dissociato e polimerizzato; si può avere l'idrolisi del legame C-O, in modo da poter ottenere una vasta gamma di molecole piattaforma differenti, tra cui l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) che è stato identificato tra i dodici composti chimici più importanti degli ultimi anni (Figura 6).

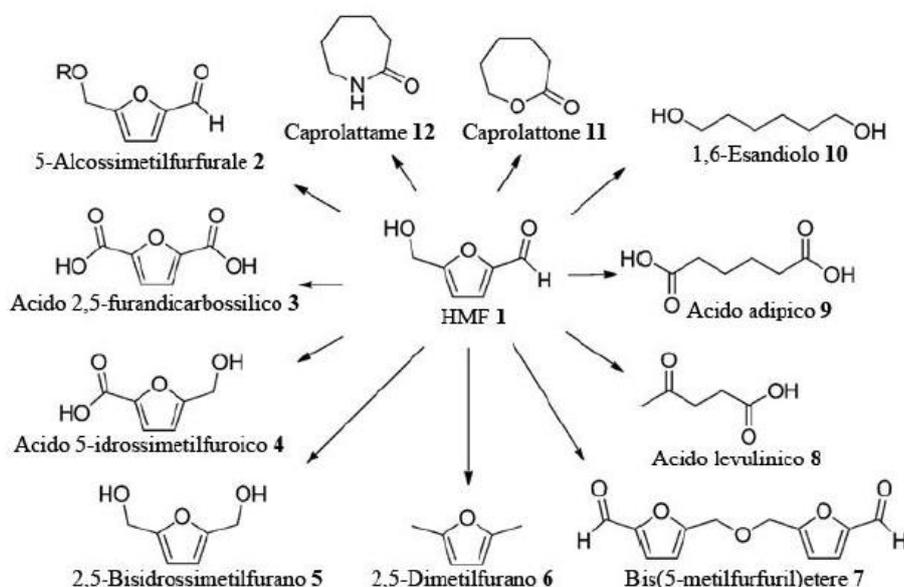


Figura 6. HMF come molecola piattaforma (adattato da van Putten et al.¹⁰)

L'HMF ha un punto di fusione di 30°C e a temperatura ambiente tende a fondere parzialmente, rendendone difficile l'uso, infatti, è importante conservarlo in un luogo fresco e asciutto.

Come già detto precedentemente, l'HMF si sintetizza tramite la disidratazione di monosaccaridi, come glucosio e fruttosio. Può derivare anche dalla disidratazione di polisaccaridi come la cellulosa o il saccarosio, ma è necessaria una reazione di idrolisi per far sì che avvenga la depolimerizzazione. (Figura 7). La reazione di idrolisi del saccarosio necessita dell'ambiente basico, mentre la successiva

disidratazione dei monomeri è promossa dalla catalisi acida, questo fatto porta ad una prima criticità di sintesi dell'HMF⁵. Un altro problema si verifica durante l'estrazione dell'HMF dalla fase acquosa, che può risolversi facendo un'estrazione liquido-liquido con solventi come etil-acetato e butanolo, i quali verranno recuperati tramite distillazione.

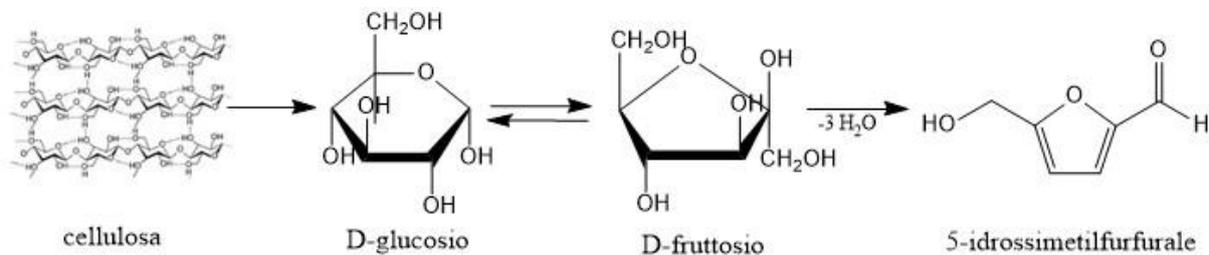


Figura 7. Schema di sintesi dell'HMF partendo da cellulosa

La formazione dell'HMF può derivare anche dal glucosio ma il processo di enolizzazione risulta molto più lento di quello dal fruttosio, data la maggior stabilità della molecola del glucosio. A tal proposito, la resa in HMF sarà maggiore partendo dal fruttosio, motivo per cui, una volta ottenuti i monomeri dall'idrolisi della cellulosa, si fa isomerizzare il glucosio in fruttosio.

La sintesi dell'HMF si può quindi suddividere in tre step:

- Idrolisi della cellulosa;
- Isomerizzazione del glucosio a fruttosio;
- Deidratazione del fruttosio in HMF.

L'HMF è stabile in ambiente neutro, a pH acidi o basici invece tende a degradare. In ambiente acido viene catalizzata l'apertura dell'anello furanico, che porta alla formazione di acido levulinico e acido formico (Figura 8).

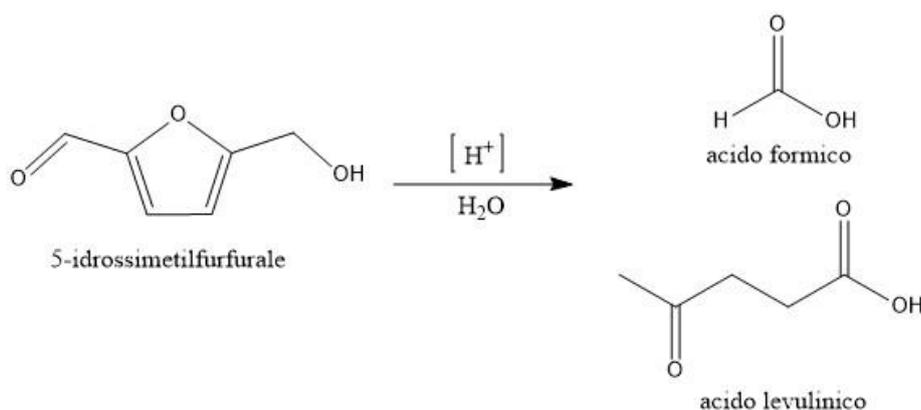


Figura 8. Degradazione dell'HMF in ambiente acido.

In ambiente basico invece, l'HMF degrada formando degli anioni instabili che tendono a reagire tra loro formando degli oligomeri (Figura 9).

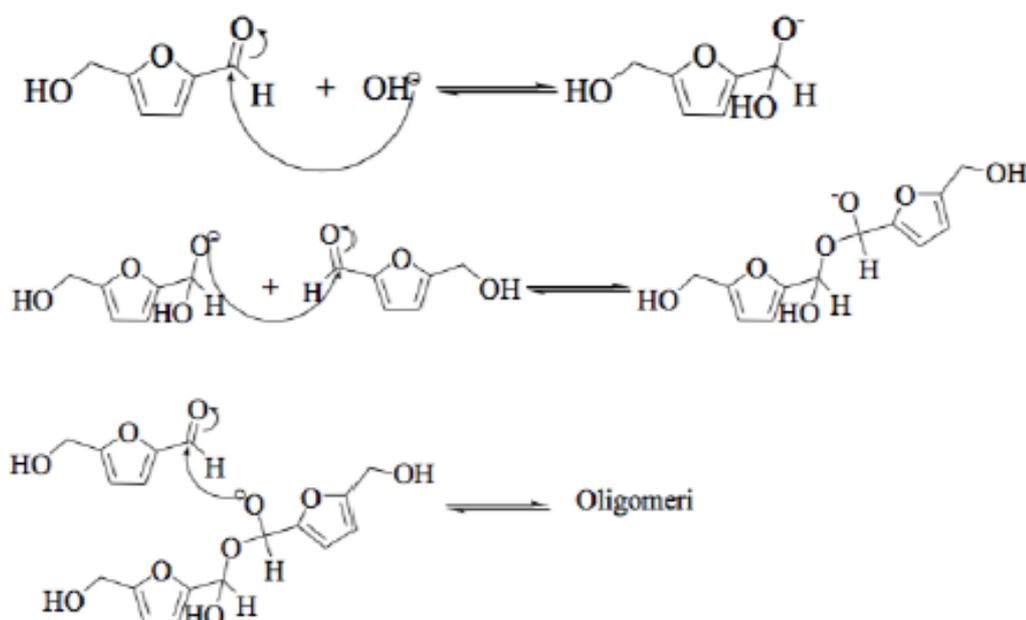


Figura 9. Degradazione dell'HMF in ambiente basico.

Le possibili applicazioni sintetiche dell'HMF sono strettamente legate alla natura dei gruppi funzionali presenti e alla presenza dell'anello furanico. Si possono infatti effettuare trasformazioni del gruppo aldeidico, reazioni sul gruppo alcolico e sull'anello furanico, riduzioni ed ossidazioni selettive.

Ossidazione

L'ossidazione dell'HMF può essere effettuata selettivamente sul gruppo aldeidico o sul gruppo ossidrilico per ottenere rispettivamente l'acido 5 idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCFA) e il 2,5-diformilfurano (DFF) oppure può avvenire su entrambi i gruppi funzionali: in questo caso si ha la formazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)¹¹ (Figura 10).

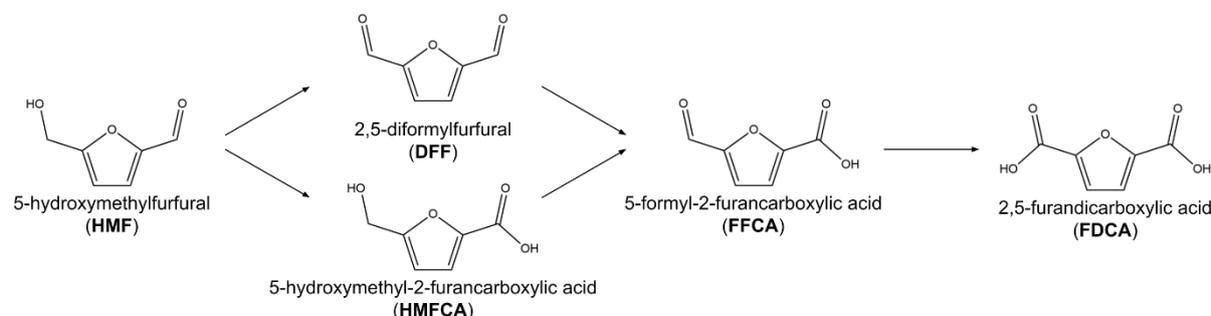


Figura 10. Ossidazione dell'HMF.

Il meccanismo di reazione per la sintesi dell'FDCA prevede un'ossidazione veloce dell'HMF a HMFCFA, che si accumula nel mezzo di reazione. L'HMFCFA è successivamente ossidato ad acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA), che si converte rapidamente in FDCA. La conseguenza di questo è che il percorso di reazione dipende molto dal catalizzatore utilizzato e dalle condizioni di reazione, in particolare dal pH¹¹.

Riduzione

La riduzione selettiva del gruppo aldeidico porta alla formazione del 2,5-bis(idrossimetilfurano), che è un'importante molecola base per la produzione di polimeri e schiume poliuretaniche¹². La riduzione dell'HMF può avvenire con sodio boro idruro, ma anche con NaOH acquoso e con catalizzatori come nichel, cromito di rame, ossido di cobalto, ossido di molibdeno. L'utilizzo di catalizzatori di Pd-C o Nichel-Raney in mezzo acquoso favorisce la riduzione dell'anello furanico dell'HMF portando all'ottenimento di elevate rese di 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano. Lo schema di reazione è raffigurato in Figura 11.

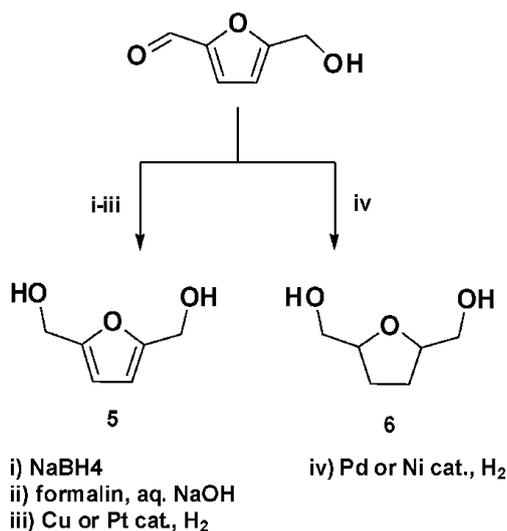


Figura 11. Meccanismo di riduzione dell'HMF a 2,5-bis(idrossimetil)furano (5) e a 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (6).

È possibile ottenere la riduzione sia del gruppo aldeidico che del gruppo alcolico, ottenendo il 2,5-dimetilfurano, molecola di interesse particolare per il suo alto contenuto energetico ed il suo potenziale utilizzo come biocombustibile (Figura 12). Un catalizzatore molto attivo per questa reazione è CuRu/C.

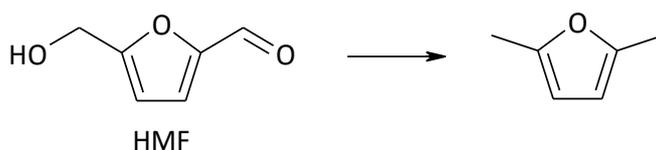


Figura 12. 2,5-dimetilfurano, ottenuto per riduzione di entrambi i gruppi funzionali

Trasformazioni del gruppo aldeidico ed alcolico

Il principale processo di trasformazione del gruppo aldeidico prevede l'amminazione riduttiva dell'HMF con L-alanina o D-alanina in soluzione acquosa basica e con catalizzatore Nichel-Raney¹³. Utilizzando il medesimo catalizzatore, la reazione di amminazione riduttiva può essere eseguita anche in presenza di idrogeno gassoso o NH₃.

Un'altra trasformazione del gruppo aldeidico è la condensazione aldolica che avviene sfruttando uno o due equivalenti di acetone.

Per quanto concerne le reazioni del gruppo alcolico, la sostituzione di questo con un alogeno è molto semplice da realizzare e permette di formare composti molto

reattivi per l'ottenimento di altri prodotti chimici di grande interesse per l'industria chimica.

Trasformazioni dell'anello furanico

In letteratura è riportata la rottura dell'anello furanico dell'HMF in condizioni acide. (Cunningham M. and Doree, C., Biochem, J., 1914, 8, 438) Questo processo è di fondamentale importanza, in particolare quando si parte direttamente da biomasse, poiché si ottiene acido levulinico. Quest'ultimo, insieme ai suoi derivati, è un importante building block con differenti applicazioni, quali la produzione di combustibili e loro additivi ed anche polimeri.

Sono state proposte due vie di sintesi per le trasformazioni, che coinvolgono l'anello furanico: la prima (percorso A in Figura 13) prevede una polimerizzazione per addizione in posizione 2,3 di molecole di acqua al HMF; la seconda (percorso B in Figura 13) invece procede attraverso l'addizione in posizione 4,5, portando alla formazione del 2,5-diosso-3-esenale (prodotto 74 in Figura 13), che frammentandosi forma acido levulinico (prodotto 75 in Figura 13) e formico¹⁴.

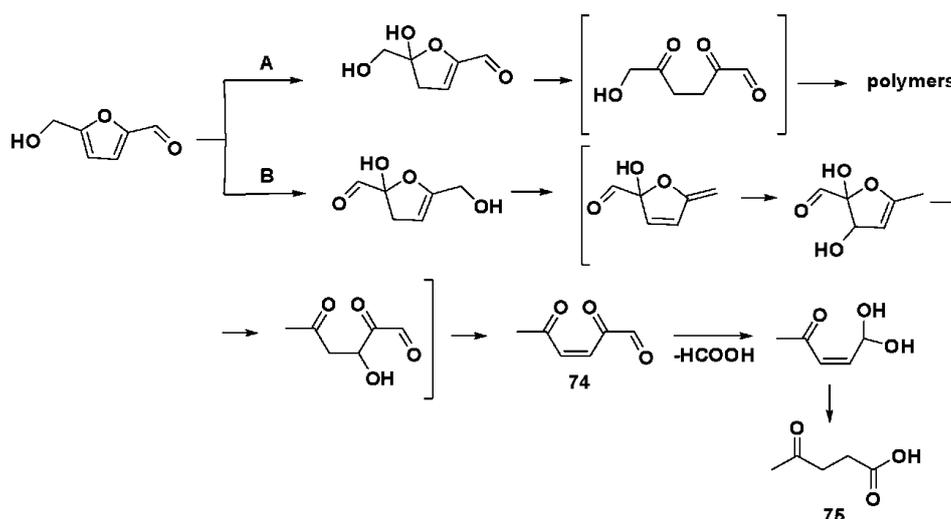


Figura 13. Idrolisi dell'HMF con apertura dell'anello.

1.1.5 Applicazioni dell'FDCA

Come già introdotto nel paragrafo 1.3 l'FDCA suscita un grande interesse poiché è un potenziale sostitutivo dell'acido tereftalico come monomero per la produzione del PET. Il polietilene furanoato (PEF) (Figura 14), polimero ottenuto dal monomero dell'FDCA e dall'etilenglicole, sembra avere migliori caratteristiche del PET. Il PEF ha un'alta permeabilità all'ossigeno, all'anidride carbonica e all'acqua, ed inoltre presenta proprietà termiche e meccaniche superiori rispetto a quelle del PET¹⁵.

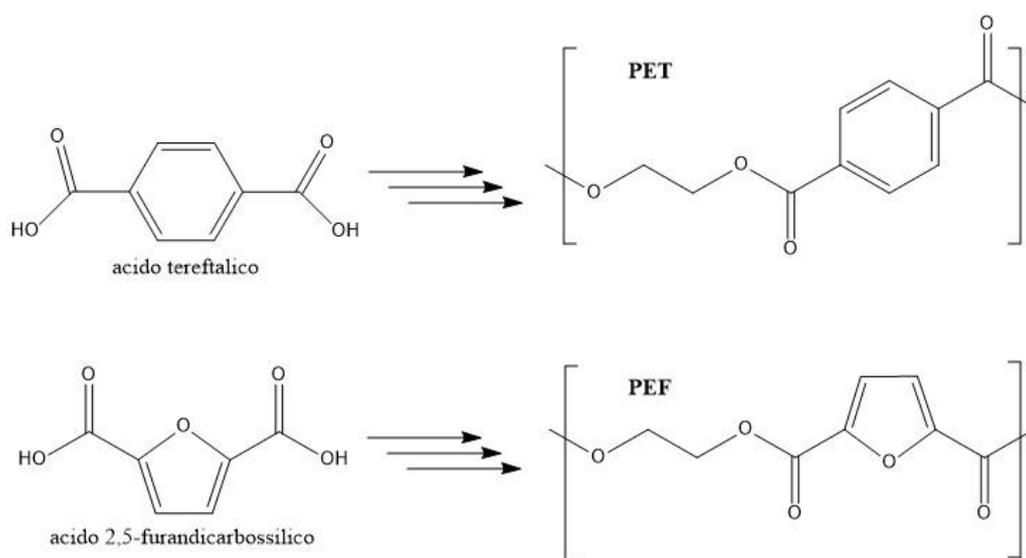


Figura 14. Polimeri PET e PEF¹⁶

1.2 Catalizzatori a base di oro

I metalli nobili sono candidati promettenti per agire come catalizzatori eterogenei. Tuttavia, questi materiali si comportano più attivi se la dimensione delle particelle è nanometrica (basti pensare alla maggiore superficie che potremmo ottenere) ed è per questo che questo tipo di materiale inizia a dominare su quello bulk. La riduzione delle dimensioni del metallo in scala nanometrica porta ad una variazione delle proprietà di questo. Passando dalla scala macroscopica a quella nanometrica porta ad un esponenziale aumento della preponderanza di atomi superficiali rispetto a quelli di bulk, cambiando le proprietà fisiche come temperatura di fusione, proprietà magnetiche e colore, e le proprietà chimiche, come la reattività e, maggiormente di interesse, le proprietà catalitiche. Sfruttare questo potenziale porterà a nuovi prodotti e tecnologie ad alte prestazioni che prima non erano possibili. Questo è anche il motivo per cui nel tempo sono stati sviluppati diversi modi per produrlo¹⁷.

1.2.1 Proprietà dell'oro

L'oro è sempre stato visto come un metallo con bassa attività catalitica perché la sua tendenza al chemisorbimento di altre molecole è decisamente inferiore a quella degli altri metalli del gruppo del platino. Per poter comprendere meglio le proprietà catalitiche dell'oro, è necessario prendere in considerazione la sua configurazione elettronica ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$). Grazie alla particolare struttura, infatti, l'oro presenta un'elevata energia di ionizzazione, per questo motivo ha una grande tendenza ad acquistare un elettrone aggiuntivo per completare l'orbitale 6s, piuttosto che perdere l'elettrone presente. Le differenze tra i comportamenti degli elementi 4d e 5d (Cu e Ag) ed i loro composti possono essere spiegati dalla diversa energia di ionizzazione che nell'oro è molto più alta. Un'altra particolarità dell'oro è il suo raggio atomico che risulta essere uguale a quello dell'argento nonostante sia nel periodo successivo. Questo perché si devono considerare gli effetti relativistici: l'oro, infatti, avendo un nucleo molto pesante, presenta una contrazione degli orbitali s e p mentre gli orbitali d e f sono espansi. È per questo motivo che l'orbitale 6s risulta maggiormente contratto e stabilizzato. La contrazione relativistica degli orbitali è anche il motivo per cui l'oro presenta un

colore giallo brillante a differenza del rame e dell'argento, poiché nell'oro c'è una minor differenza energetica tra la banda 5d e il livello 6s. In assenza di questo effetto l'oro sarebbe bianco come l'argento e avrebbe la stessa tendenza ad ossidarsi.

Alcune proprietà dell'oro, come il colore, cambiano quando le dimensioni diventano nanometriche. È possibile, infatti, ottenere sospensioni di oro colloidali di colori diversi aggiungendo un agente riducente a soluzioni contenenti Au^{3+} ; questo effetto è dato dal fatto che la lunghezza d'onda della radiazione assorbita varia a seconda delle dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate. La variazione di colore è rappresentata in Figura 15.

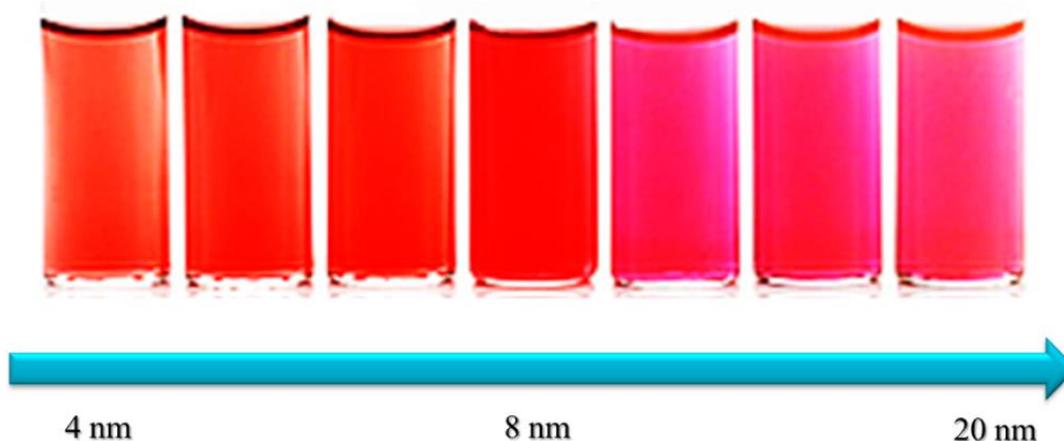


Figura 15. Soluzioni colloidali di nanoparticelle di oro di diverse dimensioni¹⁸.

1.2.2 Proprietà delle nanoparticelle di oro supportate

I fattori che si ripercuotono sull'attività catalitica delle nanoparticelle di oro supportate sono principalmente tre:

1. dimensione e forma delle particelle
2. interazione con il supporto
3. metodo di preparazione

L'attività dei catalizzatori a base di oro è strettamente legata alle dimensioni delle nanoparticelle. In generale quando la dimensione delle nanoparticelle diminuisce aumenta la loro area superficiale e subentrano una serie di effetti:

- la frazione degli atomi presenti sulla superficie aumenta; di conseguenza essi possono vibrare più liberamente, la temperatura di fusione diminuisce e la mobilità superficiale aumenta
- il numero di coordinazione degli atomi è minore e quindi la loro reattività aumenta;
- un maggior numero di atomi entra in contatto con la superficie del supporto;

La scelta del tipo di supporto da utilizzare è fondamentale. Infatti, le proprietà fisiche e catalitiche dell'oro sono strettamente correlate al modo in cui il metallo interagisce con il supporto. La presenza di siti difettivi fa variare l'attività della fase attiva. Generalmente, il ruolo del supporto è quello di stabilizzare le nanoparticelle nello stadio di preparazione del catalizzatore, durante eventuali trattamenti termici e nel corso del ciclo catalitico^{17,19}.

Le strategie di sintesi dei nanomateriali possono seguire due diversi tipi di approcci: bottom-up o top-down. Il primo metodo sfrutta il principio del riconoscimento molecolare, che esprime la possibilità di ottenere strutture più complesse a partire da singoli elementi nanometrici (nanobuilding blocks), che si auto-assemblano attraverso interazioni specifiche di natura non covalente. Sono note sintesi sia in fase vapore, dove dei precursori vengono decomposti e fatti reagire su substrati in grado di favorire la formazione del nanomateriale, che in fase liquida. In questo secondo caso si usano opportuni composti che vengono ridotti per reazione chimica o mediante tecniche elettrochimiche in maniera controllata, in modo da gestire la nucleazione e la crescita del prodotto. Le varie tecniche permettono un ampio controllo dei parametri di processo, che si riflette in un miglioramento delle caratteristiche del materiale. I sistemi ottenuti in questo modo risultano avere una qualità maggiore, ma la complessità delle strumentazioni utilizzate ne limita l'applicazione a livello industriale. L'approccio top-down, invece, si riferisce ai processi che prevedono la generazione diretta del nanomateriale partendo dal sistema bulk, sfruttando tecniche di miniaturizzazione come la fotolitografia o metodi meccanici. La maggior parte delle strumentazioni impiegano sistemi ad elevata energia come laser o plasma, risultando economicamente dispendiosi. Trattamenti meccanici e termici risultano i più impiegati a livello industriale, ma nonostante la facilità nella lavorazione, i

materiali ottenuti mostrano proprietà inferiori rispetto a quelli ottenuti con tecniche bottom-up²⁰.

1.2.3 Sintesi di nanoparticelle di oro

La complessità nella preparazione di sistemi colloidali e supportati è legata alla varietà di fattori che possono influenzare le proprietà del prodotto finale. Come spiegato nel paragrafo precedente i metodi di sintesi maggiormente impiegati prevedono un approccio di tipo bottom-up, che consente di modulare le caratteristiche dei sistemi ottenuti attraverso un controllo dei parametri di processo. La maggior parte dei metodi di preparazione sono in fase acquosa, per questo i precursori devono garantire una buona solubilità in acqua. Rispondono a questa caratteristica l'acido tetracloroaurico, i suoi sali di sodio e potassio e derivati quali acetato e nitrato di oro. Le soluzioni colloidali possono essere ottenute in solvente acquoso o organico. La sintesi di Turkevich rappresenta la prima strategia sintetica per ottenere nanoparticelle di Au in soluzione acquosa. Viene impiegato come precursore l'acido tetracloroaurico (HAuCl_4), che viene ridotto facilmente usando del citrato di sodio $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3$ con formazione di oro metallico. Le particelle ottenute mostrano piccole dimensioni dovute alla presenza degli elettroliti derivanti dal sale, che ne impediscono l'aggregazione²¹. La reazione di formazione dell'oro metallico, dato l'elevato potenziale dello ione aurico, può avvenire con agenti riducenti di varia natura (alcoli, zuccheri, sali). La sintesi di Brust, invece, permette di ottenere nanoparticelle di Au in solventi organici, usando catalizzatori a trasferimento di fase. La reazione prevede la riduzione di HAuCl_4 in un sistema bifasico (acqua/toluene) con sodio boridruro come agente riducente e TOAB (tetra-ottil-ammonio-bromuro) come catalizzatore a trasferimento di fase ed anticoagulante. Il problema di questo metodo è legato alle interazioni deboli tra l'oro e la catena idrocarburica, che rendono questi sistemi fortemente instabili²². Le tecniche utilizzate devono garantire piccole dimensioni delle nanoparticelle ed un'elevata distribuzione del metallo sul supporto, in modo da avere un maggior numero di siti che possano interagire con i substrati²³.

Esistono vari metodi di sintesi ad esempio l'impregnazione, che risulta essere il più semplice per ottenere sistemi supportati e prevede la dispersione di un precursore

in fase acquosa, seguita da trattamento termico. Sintesi per deposizione e precipitazione in cui il precursore solubile in soluzione, tipicamente idrossidi ed ossidi idrati del metallo; diventa insolubile per aggiunta di una base e precipita sulla superficie del supporto. La strategia sintetica che ha dimostrato la maggior efficienza nella preparazione di catalizzatori e la sol-immobilization; il vantaggio principale di questa tecnica è la sua applicabilità indipendente dal tipo di supporto. La riduzione del metallo con formazione delle nanoparticelle e la deposizione, non avviene in contemporanea come descritto dalle tecniche precedenti; ma in due fasi distinte.

Sol immobilization

Le nanoparticelle possono essere ottenute in acqua mediante sol-immobilization. In questa tecnica il precursore metallico (HAuCl_4) viene ridotto con sodioboroirduro e le nanoparticelle formate vengono stabilizzate dalla presenza di un agente tensioattivo o stabilizzante che porta alla formazione di una soluzione colloidale. Successivamente viene aggiunto il supporto (Figura 16). Questa tecnica ha dimostrato significativi vantaggi dato l'ottenimento di una distribuzione più uniforme e ristretta delle nanoparticelle sulla superficie.

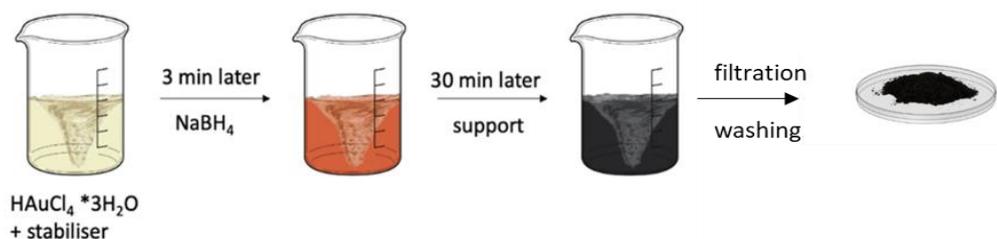


Figura 16. Esempio schematico della procedura di sol-immobilization per nanoparticelle di oro supportate.

In accordo con la teoria di LeMer-Dinegar, la formazione delle particelle può essere descritta da una fase di nucleazione ed una successiva di accrescimento. La quantità di agente riducente utilizzata influenza fortemente queste due fasi e quindi la dimensione delle nanoparticelle. Elevate concentrazioni portano alla formazione di un maggior numero di nuclei e di conseguenza a particelle di diametro minore.

1.2.4 Teoria della stabilizzazione

L'elevata energia superficiale delle nanoparticelle rende questi sistemi instabili rispetto ai corrispondenti materiali macroscopici.

La sopravvivenza delle soluzioni colloidali è però dipendete dalla teoria degli urti e dalla velocità del fenomeno di assemblamento, risultando quindi stabile dal punto di vista cinetico.[28] La teoria che descrive l'equilibrio di questi sistemi, è nota come teoria di Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)²⁴. Il modello presuppone un bilancio tra le interazioni repulsive dovute alle cariche dei doppi strati elettrici su particelle contigue e quelle attrattive derivanti dalle forze di Van der Waals. Sono forze a corto raggio che decadono con una dipendenza dalla distanza pari a D^{-6} . (Figura 17)

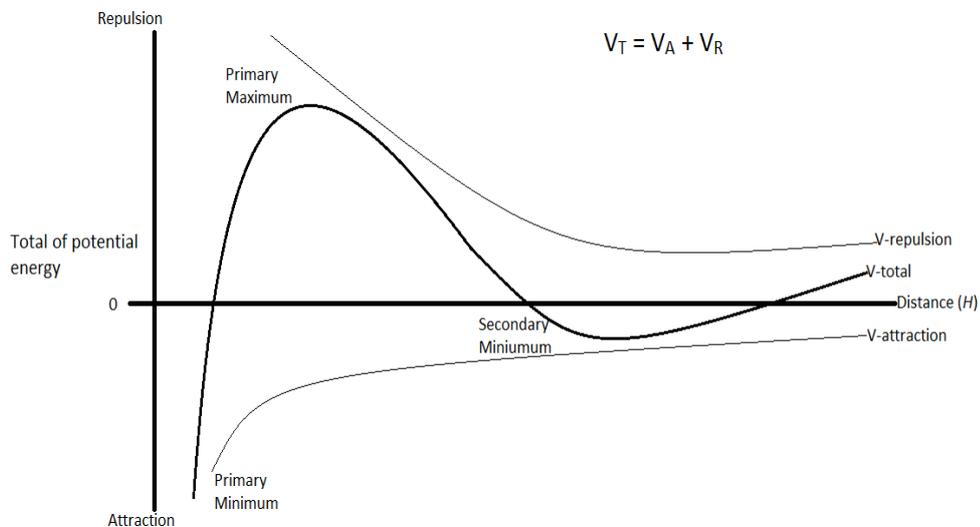


Figura 17. Profilo dell'energia potenziale totale della teoria DLVO al variare della distanza

Il profilo energetico mostra un profondo minimo primario quando la distanza è talmente piccola da far prevalere le forze di Van Der Waals. In questa buca di potenziale si osserva il fenomeno della coagulazione, dove avviene l'aggregazione irreversibile delle particelle. Per distanze maggiori la curva attraversa una barriera energetica, dovuta alle forze repulsive, per poi ricadere in un minimo superficiale secondario. L'aggregazione dovuto all'effetto stabilizzante della seconda buca, prende il nome di flocculazione e si presenta come un fenomeno reversibile a causa della scarsa profondità del minimo.

L'aggregazione può essere evitata con strategie di stabilizzazione, che puntano a controbilanciare le forze attrattive di Van Der Waals. I meccanismi principali sono

tre: elettrostatico, sterico ed elettrosterico. Il primo metodo è correlato alla forza ionica del mezzo ed alla concentrazione degli elettroliti nel bulk. La diminuzione di questo valore permette di minimizzare il potenziale elettrodinamico del materiale, ad opera degli ioni in soluzioni che schermano le forze attrattive²⁵. La stabilizzazione di soluzioni colloidali per adsorbimento di catene polimeriche sulla superficie delle particelle prende il nome di stabilizzazione sterica. La stabilizzazione elettrosterica combina le caratteristiche legate all'impiego di sistemi polimerici con gli effetti legati alla presenza di cariche in soluzione. Il contributo delle forze repulsive a corto e lungo raggio permette di ottimizzare la stabilità delle nanoparticelle. Come stabilizzanti vengono impiegati polielettroliti, costituiti da macromolecole funzionalizzate con gruppi che possono essere ionizzati, formando polimeri carichi.

Alcuni esempi di stabilizzanti polimerici sono il PVA (alcool polivinilico), il PEG (polietilenglicole) il PVP (polivinilpirrolidone).

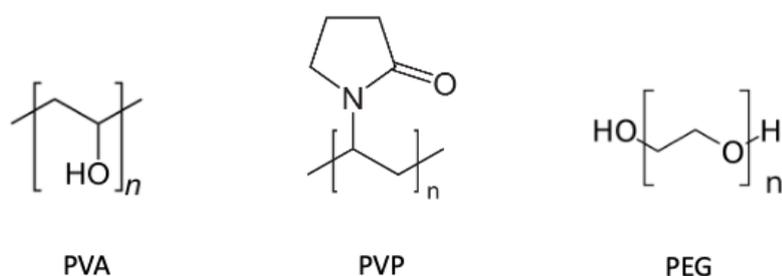


Figura 18. Struttura chimica dei tre stabilizzanti PVA, PEG, PVP.

I tre polimeri hanno una struttura chimica molto diversa, come si può vedere nella Figura 18, che fa sì che si stabilizzino e interagiscano con le nanoparticelle di Au in modi diversi. Per quanto riguarda il PVA (alcool polivinilico) è generalmente noto che l'interazione con le nanoparticelle d'oro avviene principalmente dai gruppi -OH e non è particolarmente forte, cioè non si formano legami covalenti²⁶. È anche noto che il PVA consente la sintesi di nanoparticelle colloidali di piccole dimensioni (2-3 nm). Il PEG (polietilenglicole) interagisce debolmente con le nanoparticelle di Au e la sua funzione principale è quella di fornire una stabilizzazione sterica²⁷. Al contrario, il PVP (polivinilpirrolidone) è noto per essere un donatore di elettroni e attraverso il suo gruppo C = O e il gruppo N sul residuo pirrolidone, può interagire con le nanoparticelle di Au²⁸.

Bibliografia

1. Chheda, J. N., Huber, G. W. & Dumesic, J. A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7164–7183 (2007).
2. bp-stats-review-2020-all-data-1_compressed.pdf.
3. Climent, M. J., Corma, A. & Iborra, S. Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts. *Green Chem.* **13**, 520–540 (2011).
4. Anastas, P. & Warner, J. *Chimica verde: teoria e pratica*. (Oxford University Press).
5. Lolli, A. Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale. (2011).
6. McKendry, P. McKendry, P.: Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass. *Bioresour. Technol.* **83**, 37-46. *Bioresour. Technol.* **83**, 37–46 (2002).
7. Villa, A., Schiavoni, M., Campisi, S., Veith, G. M. & Prati, L. Pd-modified Au on carbon as an effective and durable catalyst for the direct oxidation of HMF to 2,5-furandicarboxylic acid. *ChemSusChem* **6**, 609–612 (2013).
8. Gandini, A. & Belgacem, M. N. Chapter 1 - The State of the Art. in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (eds. Belgacem, M. N. & Gandini, A.) 1–16 (Elsevier, 2008). doi:10.1016/B978-0-08-045316-3.00001-6.
9. Lewkowsky, J. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives. *Arch. Org. Chem.* 17–54 (2001).
10. van Putten, R.-J. *et al.* Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chem. Rev.* **113**, 1499–1597 (2013).
11. Lolli, A. *et al.* Selective Oxidation of HMF via Catalytic and Photocatalytic Processes Using Metal-Supported Catalysts. *Molecules* **23**, (2018).
12. Moreau, C., Belgacem, M. N. & Gandini, A. Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers. *Top. Catal.* **27**, 11–30 (2004).
13. Villard, R. *et al.* Racemic and Enantiopure Synthesis and Physicochemical Characterization of the Novel Taste Enhancer N-(1-Carboxyethyl)-6-(hydroxymethyl)pyridinium-3-ol Inner Salt. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 4040–4045 (2003).

14. Rosatella, A. A., Simeonov, S. P., Frade, R. F. M. & Afonso, C. A. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chem.* **13**, 754–793 (2011).
15. Eerhart, A. J. J. E., Faaij, A. P. C. & Patel, M. K. Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance. *Energy Environ. Sci.* **5**, 6407–6422 (2012).
16. Ventura, M., Dibenedetto, A. & Aresta, M. Heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to added value products in water. *Inorganica Chim. Acta* **470**, 11–21 (2018).
17. Hashmi, A. S. K. & Hutchings, G. J. Gold Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7896–7936 (2006).
18. Prati, L. & Villa, A. Gold Colloids: From Quasi-Homogeneous to Heterogeneous Catalytic Systems. *Acc. Chem. Res.* **47**, 855–863 (2014).
19. Lolli, A. *et al.* Hard-template preparation of Au/CeO₂ mesostructured catalysts and their activity for the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. *Microporous Mesoporous Mater.* **226**, 466–475 (2016).
20. ITA Nanotruster Dossiers. <https://epub.oeaw.ac.at/?arp=0x002544e3>.
21. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55–75 (1951).
22. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., J. Schiffrin, D. & Whyman, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **0**, 801–802 (1994).
23. Gandarias, I. *et al.* Selective Oxidation of n-Butanol Using Gold-Palladium Supported Nanoparticles Under Base-Free Conditions. *ChemSusChem* **8**, 473–480 (2015).
24. Derjaguin, B. & Landau, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Prog. Surf. Sci.* **43**, 30–59 (1993).
25. Reyerson, L. H. *Inorganic Colloid Chemistry. Vol. III. The Colloidal Salts.* By H. B. Weiser. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150393a034> (2002) doi:10.1021/j150393a034.

26. Signoretto, M., Menegazzo, F., Di Michele, A. & Fioriniello, E. Effects of Support and Synthetic Procedure for Sol-Immobilized Au Nanoparticles. *Catalysts* **6**, 87 (2016).
27. Rahme, K., Gauffre, F., Marty, J.-D., Payré, B. & Mingotaud, C. A Systematic Study of the Stabilization in Water of Gold Nanoparticles by Poly(Ethylene Oxide)–Poly(Propylene Oxide)–Poly(Ethylene Oxide) Triblock Copolymers. *J. Phys. Chem. C* **111**, 7273–7279 (2007).
28. Koczkur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L. & Skrabalak, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Trans.* **44**, 17883–17905 (2015).

2. MATERIALI E METODI

2.1 Materie prime utilizzate

In Tabella 1 vengono riportate tutte le materie prime utilizzate per questo lavoro di tesi.

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
NaOH	Pellets	39.99	>98	Sigma-Aldrich
(HMF) 5-idrossimetilfurfurale	Solido giallo	126.11	99.99	AVA Biochem
(HMFC) Acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico	Solido bianco	142.11	99.99	Toronto Reserch Chemicals
Furan-2,5-dicarbaldhyde	Solido giallo	124.09	99.99	Toronto Reserch Chemicals
(FFCA) Acido 5-formil-2-furancarbossilico	Solido grigio	140.09	99.99	Toronto Reserch Chemicals
(FDCA) Acido 2,5-furandicarbossilico	Solido marrone	156.093	99.99	Toronto Reserch Chemicals
HAuCl₄	Solido giallo	393.833	99.999	Sigma-Aldrich
NaBH₄	Solido bianco	37.83	>98	Sigma-Aldrich
Polivinilalcol (PVA)	Solido bianco	13000-23000	88/89	Sigma-Aldrich
Polietilenglicole (PEG)	Solido bianco	8000		Sigma-Aldrich
Polivinilpirrolidone (PVP)	Solido bianco	29000		Sigma-Aldrich

Tabella 1. Materie prime utilizzate.

2.3 Sintesi dei catalizzatori

Per la sintesi dei catalizzatori mediante la tecnica di sol-immobilization viene preparata sciogliendo 20,9 mg di HAuCl_4 in 385 ml di H_2O . Viene aggiunta una soluzione all'1% in peso di polimero, ottenuta solubilizzando 101 mg di polimero in 10 mL di H_2O . La quantità di polimero aggiunto viene valutata sulla base del rapporto in peso Au:polimero che si vuole ottenere. Dopo 3 minuti viene aggiunta una soluzione di NaBH_4 , contenente 9,6 mg di agente riducente disciolti in 2,5 mL di acqua (Au: NaBH_4 pari a 1:5 mol/mol).

La soluzione colloidale viene lasciata sotto agitazione per 30 minuti, al termine dei quali le nanoparticelle vengono supportate per aggiunta di 0,99 g di carbone attivo. La quantità di supporto viene calcolata in modo da avere un *metal loading* dell'1%. Il pH viene corretto fino ad un valore di 2 per favorire l'immobilizzazione della fase attiva. La miscela viene tenuta in agitazione per 1 ora a temperatura ambiente. Successivamente viene filtrata e lavata con H_2O distillata, fino a ripristinare la neutralità del composto. Il prodotto viene lasciato asciugare all'aria per una notte e seccato in stufa a 120°C per 4h Figura 19. La soluzione colloidale viene analizzata al DLS e per spettroscopia UV-visibile, mentre i catalizzatori supportati vengono caratterizzati con tecniche XRD e TEM.

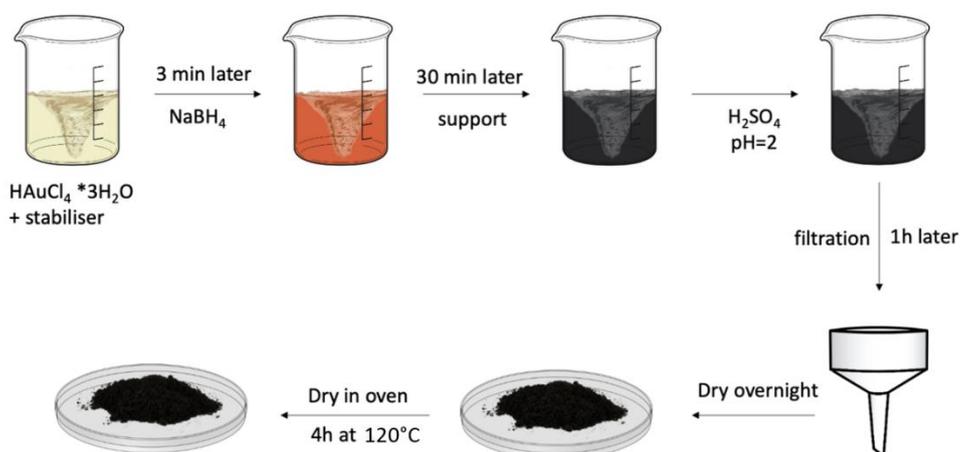


Figura 19. Schema di sintesi dei catalizzatori mediante sol-immobilization

2.4 Caratterizzazioni

Le soluzioni colloidali di nanoparticelle metalliche sono state caratterizzate mediante l'utilizzo di tre tecniche quali DLS, ELS e spettroscopia UV-Vis. I catalizzatori invece sono stati caratterizzati mediante analisi XRD e TEM.

2.4.1 Dynamic Light Scattering (DLS)

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

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

La tecnica DLS non è invasiva, è fondata sull'assunzione che ogni particella soggetta al moto casuale di tipo *browniano*, investita dalla luce laser, produca il fenomeno di scattering. La velocità con cui si muovono le particelle è correlata alle loro dimensioni: particelle che possiedono un moto veloce avranno dimensioni minori rispetto ad altre che si muovono più lentamente. L'intensità della luce diffusa ha una frequenza di fluttuazione dipendente dalla velocità di diffusione delle particelle, che a sua volta dipende dalle loro dimensioni: quindi le dimensioni delle particelle possono essere estrapolate dall'analisi delle fluttuazioni dell'intensità della luce diffusa (Figura 20).

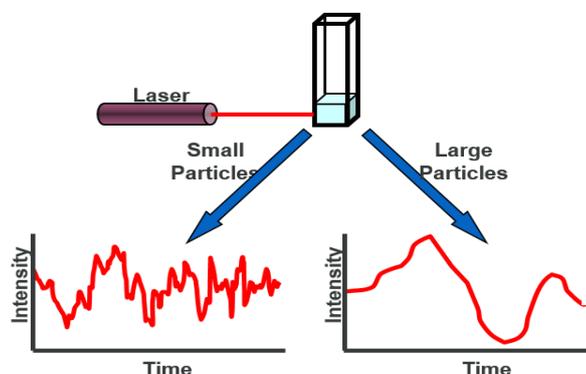


Figura 20. Ipotetico DLS di due campioni: particelle più grandi a destra e particelle più piccole a sinistra

La luce laser, rossa, che investe il campione, con una lunghezza d'onda di 633 nm, viene diffusa dalle particelle in tutte le direzioni e rilevata solo in una direzione,

quella in cui viene posizionato il detector. Nello strumento utilizzato, il detector è posizionato ad un angolo di 173° rispetto alla direzione del fascio incidente. Le fluttuazioni dell'intensità della luce sono convertite in segnali elettrici, che vengono elaborati da un correlatore digitale, che fornisce i dati sulle dimensioni.

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

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

Le concentrazioni di solido consigliabili per avere una misura attendibile dipendono dalle dimensioni delle particelle in sospensione: per diametri minori di 10 nm, è contemplato solo un limite inferiore di solido ($[conc] > 0,5 \text{ g/L}$), mentre per particelle con diametro compreso tra 10 e 100 nm il range di concentrazione ottimale è compreso tra 0,1 mg/L e il 5% in peso (per densità di 1 g/cm^3), onde evitare fenomeni di interazione particella-particella che, modificando la velocità di diffusione, alterano la stima delle dimensioni. Un altro effetto negativo dell'alta concentrazione è lo scattering multiplo, che si verifica quando la luce diffusa non passa direttamente al fotorivelatore, ma è nuovamente diffusa da altre particelle, sottostimando le dimensioni.

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

Dalla misura si ottengono: una curva di distribuzione granulometrica, un valore di diametro medio, e un indice che fornisce informazioni sul grado di polidispersione (PDI) della sospensione. Tale indice è compreso tra 0 e 1, quanto più è vicino a 0 tanto più la sospensione è monodispersa, mentre per indici pari a 1 le sospensioni si considerano totalmente polidisperse.

2.4.2 Spettroscopia UV-VIS

La spettroscopia UV-Vis è una tecnica analitica utilizzata per l'identificazione e la quantificazione di metalli di transizione, molecole organiche fortemente coniugate e macromolecole biologiche in campioni solidi o in soluzione. Questa tecnica analitica può essere utilizzata per assorbimento e riflessione dell'intera regione del visibile e per parte della regione dell'ultravioletto adiacente. L'interazione tra le molecole o gli atomi è data dalle transizioni elettroniche che avvengono in questo intervallo dello spettro elettromagnetico. Le soluzioni acquose vengono generalmente analizzate in assorbimento: lo strumento misura l'intensità della luce che passa attraverso il campione (I) e la confronta con l'intensità della luce che passa attraverso il campione (I_0). La trasmittanza è data dal rapporto I/I_0 , mentre l'assorbanza è correlata alla trasmittanza tramite la seguente formula logaritmica:

$$A = -\log(T)$$

Dove A = assorbanza e T = trasmittanza

Inoltre, la legge di Lambert-Beer afferma che l'assorbanza di una soluzione è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie chimica in soluzione e alla lunghezza del cammino ottico:

$$A = \epsilon l C$$

Dove A = assorbanza, ϵ = coefficiente di estinzione molare ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), l = lunghezza del cammino ottico (dipende dalla cuvetta utilizzata) e C = concentrazione della specie in soluzione.

Generalmente, uno spettrofotometro è composto dalle seguenti parti di base: una sorgente luminosa, un monocromatore, un supporto per i campioni e un rivelatore, come si può osservare in Figura 21.

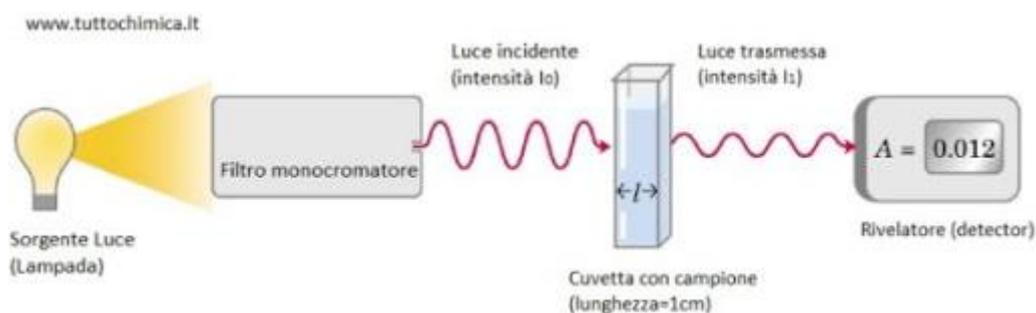


Figura 21. Parti fondamentali di uno spettrofotometro

La sorgente di radiazione più comune è composta da un filamento in tungsteno per la gamma del visibile (350 – 2500 nm) e una lampada al deuterio, che è continua

per la gamma dell'ultravioletto (190 – 400 nm). Il monocromatore è necessario per separare le diverse lunghezze d'onda di un fascio di luce multi-cromatica, si usa un prisma oppure una griglia di diffrazione. Infine, la radiazione può raggiungere il campione con due modalità differenti: singolo raggio o doppio raggio. In uno strumento a doppio raggio, la luce è divisa in due raggi, dei quali uno è utilizzato come riferimento e l'altro passa invece attraverso il campione da analizzare.

2.4.3 Diffrattometria a raggi X (XRD)

La diffrattometria a raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione che sfrutta il fenomeno di diffrazione coerente. Quando un fascio coerente di raggi X incide su di un cristallo, le varie radiazioni vengono riflesse da piani cristallini diversi, causando uno sfasamento. Lo sfasamento è $2 d \sin(\theta)$, dove d è la distanza fra i piani cristallini presi in considerazione e θ è l'angolo di incidenza del fascio di radiazioni sul piano cristallino. Questo sfasamento rompe la coerenza del fascio di raggi X, dando luogo a fenomeni di interferenza, che può essere distruttiva o costruttiva. Il massimo dell'intensità luminosa si ha quando l'interferenza è pienamente costruttiva. Un'interferenza pienamente costruttiva ha luogo quando lo sfasamento fra le radiazioni è di un multiplo della lunghezza d'onda, $n\lambda$. Da questa condizione, la legge di Bragg:

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

L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione. Nel corso dell'attività di tesi sono state effettuate analisi XRD su sospensioni nanometriche monometalliche e bimetalliche con lo scopo di determinare le fasi cristalline presenti e le dimensioni delle nanoparticelle. Per valutare le dimensioni dei cristalliti è stata utilizzata l'equazione di Debye-Scherrer:

$$\phi = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

ϕ : dimensione media dei cristalliti (nm); λ : lunghezza d'onda della radiazione utilizzata (Cu K α , 0.15406nm); β : larghezza a metà altezza del picco, già sottratto dell'allargamento strumentale; θ : angolo di Bragg, posizione del picco.

In questo lavoro le analisi XRD sono state svolte con un diffrattometro Bragg/Brentano X'PertPro Panalytical, usando un catodo al rame (K α

$\lambda=0.15406\text{nm}$), effettuando scansioni da $30^\circ 2\theta$ a $80^\circ 2\theta$ con acquisizioni ogni 2s a distanza di $0.1^\circ 2\theta$.

2.4.4 Microscopia a trasmissione elettronica (TEM)

Il microscopio elettronico in trasmissione (TEM) è una tecnica utilizzata per ottenere elevati ingrandimenti di un campione (non ottenibili tramite microscopia ottica), grazie alla trasmissione di un fascio di elettroni sulla superficie del campione. Il microscopio è molto simile al SEM, come possiamo osservare in Figura 22. **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** La differenza sta nel fatto che nel TEM il rivelatore è posto dopo il campione, in modo da poter rilevare gli elettroni che vengono trasmessi e diffusi attraverso il campione. Nel SEM invece il rivelatore sta prima del campione, così da rilevare gli elettroni prima emessi poi retro diffusi.

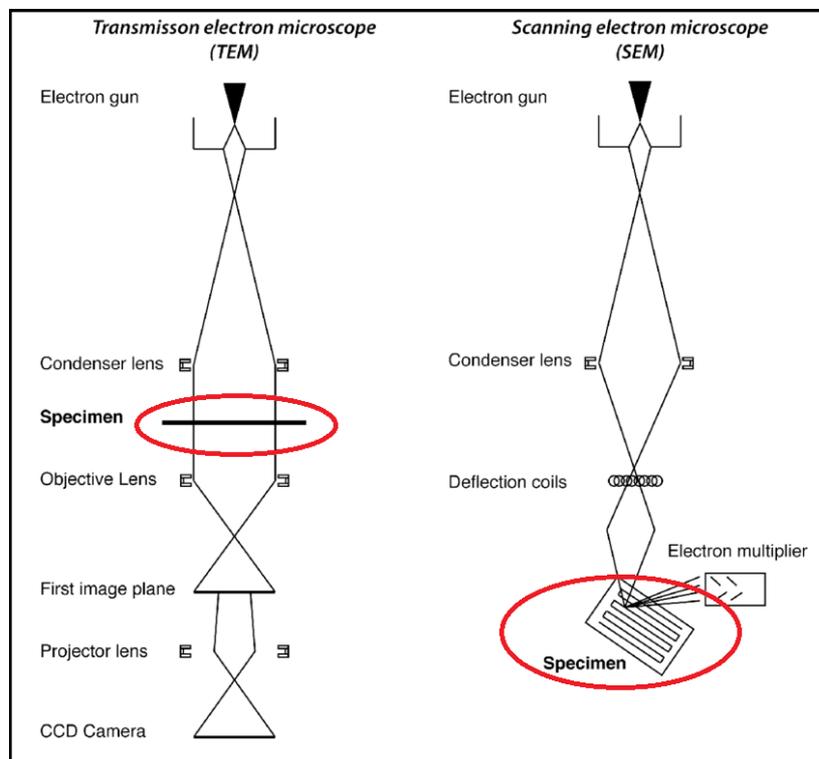


Figura 22. Schema d'azione del fascio elettronico nel SEM e nel TEM

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

2.5 Test catalitici in autoclave

È stata studiata l'attività catalitica dei catalizzatori sintetizzati nella reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) al corrispondente diacido, il 2,5 acido furandicarbossilico (FDCA). La reazione è stata condotta in fase liquida in un sistema batch in pressione di ossigeno (Figura 23). Prima di portare il sistema alla pressione voluta è stato necessario purificare l'atmosfera presente all'interno delle linee e dell'autoclave, con ossigeno. È stata utilizzata un'autoclave Parr Instruments 4561 da 300 mL, contenente un riduttore in vetro.

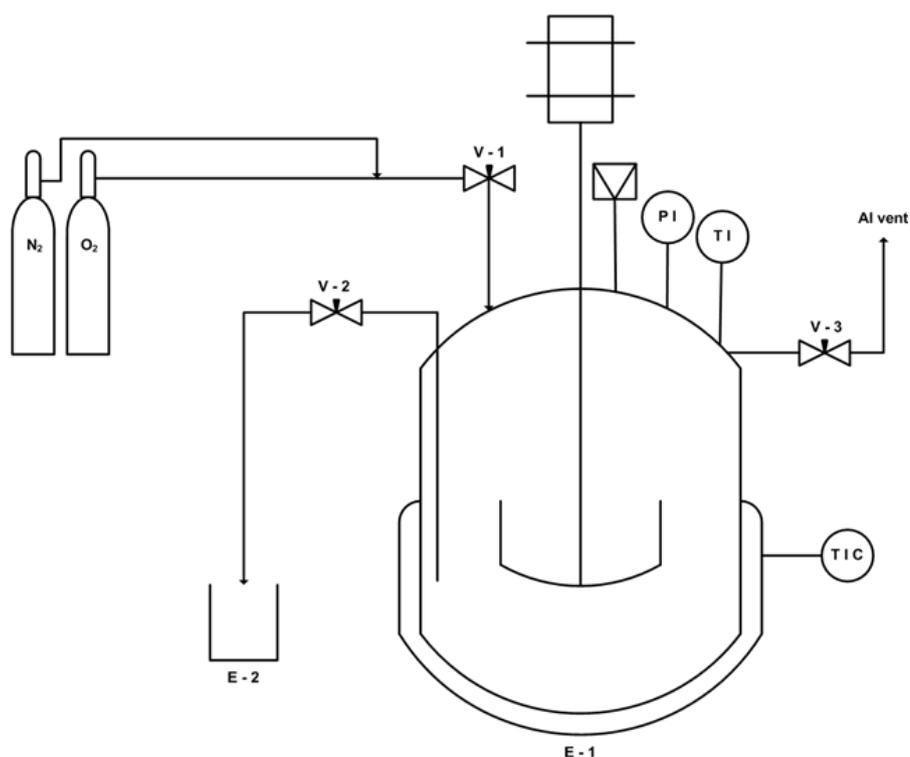


Figura 23. Rappresentazione schematica dell'autoclave.

Come solvente è stata utilizzata acqua distillata e la reazione è stata condotta in presenza di soda. La base è stata aggiunta all'ambiente di reazione in pellets, come ultimo reagente, dato che l'HMF in ambiente basico tende a degradare.

Ogni prova è stata condotta per quattro ore con le seguenti quantità di reagenti:

- 25,0 mL di H₂O
- 55,6 mg HMF
- 86,7 mg di catalizzatore, HMF: Au rapporto molare 100:1
- 4 equivalenti di NaOH (70 mg)
- 10 bar di O₂

L'autoclave utilizzata è dotata di agitatore meccanico a pale; l'agitazione è stata mantenuta costante in tutte le prove (600 giri/min), in quanto è fondamentale mantenere il sistema omogeneo e facilitare il trasferimento di materia.

La temperatura all'interno del sistema viene monitorata con una termocoppia, collegata ad una centralina.

Al termine del tempo prestabilito, l'ambiente di reazione è stato raffreddato in un bagno di ghiaccio. Il recupero del catalizzatore è avvenuto mediante centrifugazione ed essiccamento a 120°C.

2.5.2 Analisi HPLC della miscela di reazione

Nato come evoluzione tecnica della cromatografia su colonna, l'HPLC (High-Pressure Liquid Chromatography) è la più comune tecnica di analisi di miscele in fase liquida. La separazione dei componenti viene effettuata grazie alla diversa velocità con la quale questi attraversano la colonna. In questo lavoro è stato utilizzato uno strumento Agilent Technologies 1260 Infinity con montata una colonna BioRAD AMINEX HPX 87H (300 x 7.8mm) ottimizzata per la separazione degli acidi organici e un rivelatore DAD. La fase stazionaria è una resina stirene-divinilbenzene con una struttura porosa in grado di separare le molecole in base alla loro dimensione idrodinamica. La fase stazionaria è inoltre funzionalizzata con un 8% di links H⁺ per separare ulteriormente le molecole grazie ad un meccanismo di scambio ionico. L'eluizione è stata fatta con H₂SO₄ 5mmol/L e l'iniezione è stata fatta con autocampionatore, per un volume di 5µL.

Una volta separate le molecole presenti nella miscela, un detector ad array di diodi (DAD) analizza la fase mobile mentre questa lascia la colonna, fornendo una serie di cromatogrammi a lunghezze d'onda diverse. Un cromatogramma dove è possibile vedere tutte le specie presenti nel percorso di ossidazione selettiva dell'HMF è riportato in *Figura 24*.

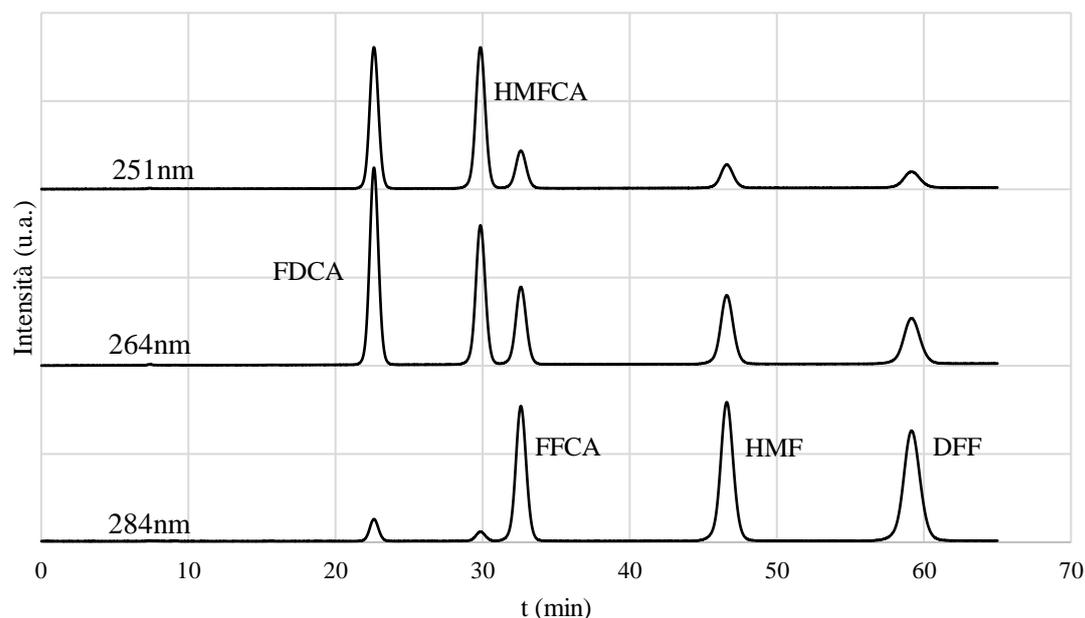


Figura 24. Esempio cromatogrammi ottenuti alle diverse lunghezze d'onda.

Come è possibile vedere in Figura 24 le varie specie hanno fattori di risposta diversi alle diverse lunghezze d'onda, quindi i fattori di risposta sono stati calcolati di conseguenza in fase di calibrazione. Tempi di ritenzione e lunghezze d'onda utilizzate per ogni specie sono riportati in Tabella 2

Specie	t_R (min)	λ (nm)
HMF	46	284
DFF	60	284
HMFCFA	30	251
FFCA	32.5	284
FDCA	22.5	264

Tabella 2. Tempi di ritenzione e lunghezze d'onda utilizzate per ogni specie analizzata.

Prima di effettuare l'analisi è stato necessario centrifugare e filtrare la miscela di reazione per separare il catalizzatore. La miscela di reazione così purificata è stata diluita in acqua con un rapporto 1:5 se la miscela risultava limpida, 1:10 se risultava più sporca e iniettata mediante auto-campionatore, in HPLC.

È stato possibile risalire alla concentrazione dei prodotti e dei sottoprodotti grazie alla costruzione di una retta di taratura, utilizzando soluzioni standard a concentrazione nota.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Introduzione

In questo capitolo sono stati raccolti e discussi i risultati ottenuti durante il lavoro di ricerca basato sullo studio dell'attività catalitica di catalizzatori a base di nanoparticelle di Au supportate su carbone attivo. L'elemento fondamentale studiato nel corso di questa tesi è stato l'effetto dello stabilizzante utilizzato nel corso della sintesi delle nanoparticelle metalliche sulle proprietà dei catalizzatori e sull'attività catalitica di questi ultimi in una reazione di ossidazione in fase liquida.

L'uso di molecole stabilizzanti (polimeri, surfattanti o leganti organici) nel corso della sintesi di nanoparticelle è fondamentale per permettere il controllo della dimensione della fase attiva ed evitare l'aggregazione dei colloidali nella fase di sintesi e deposizione del sol metallico sul supporto. Nonostante questo, molto spesso, l'effetto dello stabilizzante non è solo quello di modificare le proprietà morfologiche delle nanoparticelle supportata (come, per esempio, la dimensione e la forma) ma anche di cambiare l'interazione della fase attiva con i reagenti dal punto di vista elettronico e diffusionale. In particolare, in alcuni casi, il polimero residuo dalla sintesi, presente sulla fase attiva, può creare una barriera fisica che limita l'accessibilità dei reagenti. Per questo motivo, in questo lavoro di tesi, si sono messi a confronto catalizzatori preparati con diversi polimeri (PVA, PEG e PVP) e polivinilalcol a diverso grado di idrolisi e peso molecolare, per verificare l'effetto della struttura molecolare dello stabilizzante sulle proprietà della fase attiva. In particolare, i catalizzatori sono stati testati nella reazione di ossidazione selettiva dell'5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5 furandicarbossilico (FDCA) (Figura 1).

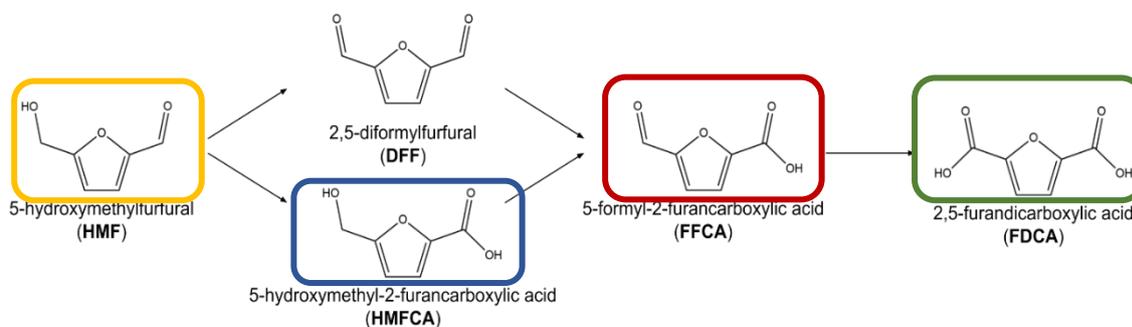


Figura 25. Schema di reazione dell'ossidazione dell'HMF comprensivo di attribuzione dei composti tramite evidenziazione dei colori.

Questa reazione è particolarmente interessante dal punto di vista applicativo e, essendo in più step, permette di valutare diversi effetti dovuto al catalizzatore. L'ossidazione dell'HMF può avvenire selettivamente o sul gruppo aldeidico formando l'acido 5-idossimetil-2-furanocarbossilico (HMFCFA), o sul gruppo ossidrilico formando il 2,5-diformilfurano (DFF). Un'ulteriore ossidazione per entrambi i percorsi di reazione porta alla formazione del 5-formil-2-furanocarbossilico (FFCA), che poi si converte rapidamente in acido 2,5-furadicarbossilico (FDCA). La formazione del primo e dell'ultimo prodotto ha una cinetica molto veloce invece il passaggio da HMFCFA a FFCA risulta essere lo step più lento della reazione. Con catalizzatori a base di Au non si osserva generalmente la formazione di DFF, inoltre bisogna lavorare in ambiente basico per favorire l'ossidazione, e questo può portare a problemi di degradazione dell'HMF, con formazione di umine in caso di bassa attività del catalizzatore.

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

- DLS (Dynamic Light Scattering) per la misura del diametro idrodinamico delle particelle metalliche in sospensione.
- ELS (Electrophoretic Light Scattering) per misurare il potenziale zeta delle soluzioni colloidali.
- Spettroscopia UV-visibile per studiare il fenomeno della risonanza plasmonica superficiale.
- XRD (X-Ray Diffraction), per la valutazione del diametro medio dei cristalliti metallici

- TEM (Transmission Electron Microscopy) per la stima delle dimensioni medie delle nanoparticelle e per la valutazione del tipo di fasi presenti

Sintesi dei catalizzatori

I catalizzatori sono stati sintetizzati mediante la tecnica di *sol immobilization* (Figura 26) caratterizzata da una fase iniziale nella quale si ottiene la soluzione colloidale di nanoparticelle di oro metallico stabilizzate ed una successiva in cui la fase attiva viene immobilizzata su un supporto scelto.

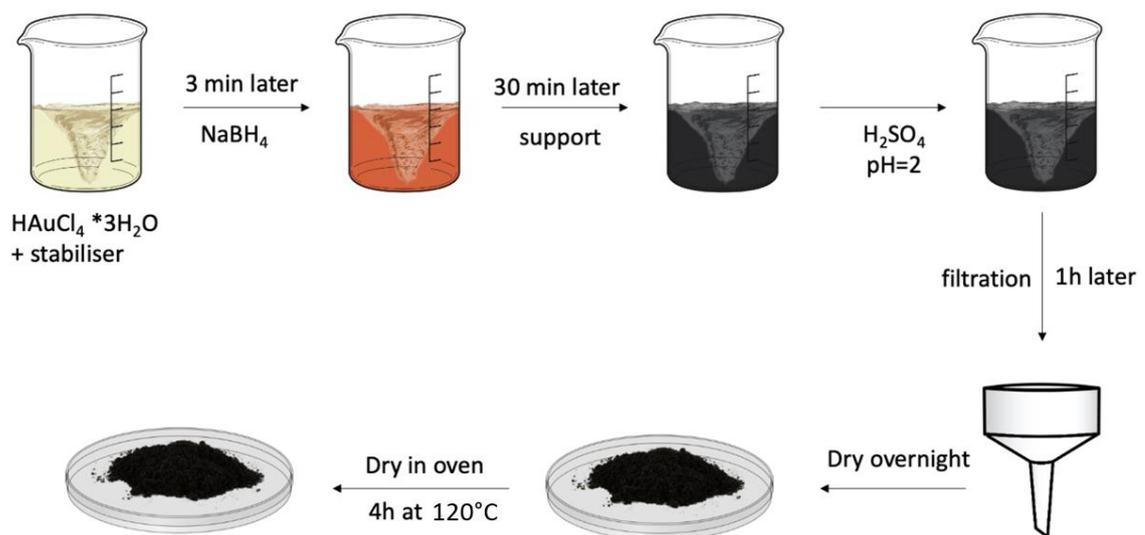


Figura 26. Metodo di sintesi delle nanoparticelle di oro supportate con carbone attivo mediante metodo *sol immobilization*

La sintesi viene effettuata in soluzione acquosa usando come precursore acido tetracloroaurico (HAuCl_4) e come agente riducente sodio boridruro (NaBH_4), in presenza di uno stabilizzante polimerico. L'avvenuta formazione delle nanoparticelle metalliche può essere seguita qualitativamente attraverso il cambiamento del colore della soluzione da giallo paglierino tenue a rosso dopo l'aggiunta dell'agente riducente che riduce l' Au^{3+} a Au^0 (Figura 27).

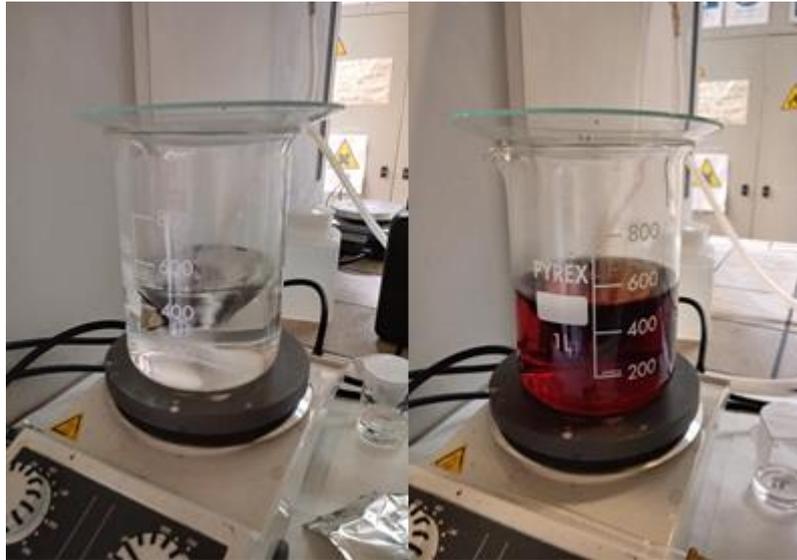


Figura 27. Precursore di oro (sinistra) e soluzione colloidale di nanoparticelle di oro (destra)

La fase attiva è stata supportata su carbone attivo, in quanto possiede un'alta area superficiale (circa 1000 m²/g) che favorisce una buona dispersione delle nanoparticelle. L'uso di polimeri come stabilizzanti ha il compito di prevenire l'accrescimento e l'aggregazione delle nanoparticelle di oro, fenomeni che ne ridurrebbero l'attività catalitica. Come stabilizzanti sono stati testati tre diversi polimeri: polivinilalcol (PVA), polietilenglicole (PEG) e polivinilpirrolidone (PVP). (Figura 28)

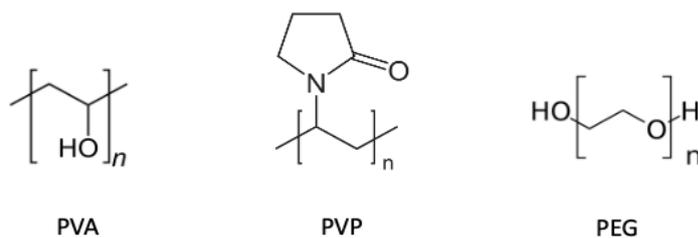


Figura 28. Struttura dei diversi stabilizzanti utilizzati nella preparazione delle nanoparticelle di oro: Polivinilalcol (PVA), Polivinilpirrolidone (PVP) e Polietilenglicole (PEG)

3.2 Studio dell'effetto del tipo di stabilizzante

In questa parte del lavoro è stato valutato sia l'effetto del polimero usato come stabilizzante, sia l'effetto del rapporto in peso polimero:metallo, cambiando quindi la quantità di polimero usata. I polimeri in esame sono polivinilalcol (PVA), polietilenglicole (PEG) e polivinilpirrolidone (PVP) e sono stati studiati nei seguenti rapporti polimero:Au :

- 0:1
- 0,3:1
- 0,6:1
- 1,2:1
- 2,4:1

I tre polimeri hanno una struttura chimica diversa e quindi interagiscono in maniera differente con le nanoparticelle. Per quanto riguarda il PVA l'interazione avviene principalmente tramite i gruppi -OH. Il PEG interagisce debolmente con le nanoparticelle e la sua funzione principale è quella di fornire una stabilizzazione sterica. Al contrario, il PVP è noto per essere un donatore di elettroni attraverso il suo gruppo C=O e il gruppo N sul residuo pirrolidone, quindi fornirà sia una stabilizzazione elettrostatica sia una sterica¹⁻³(Figura 29).

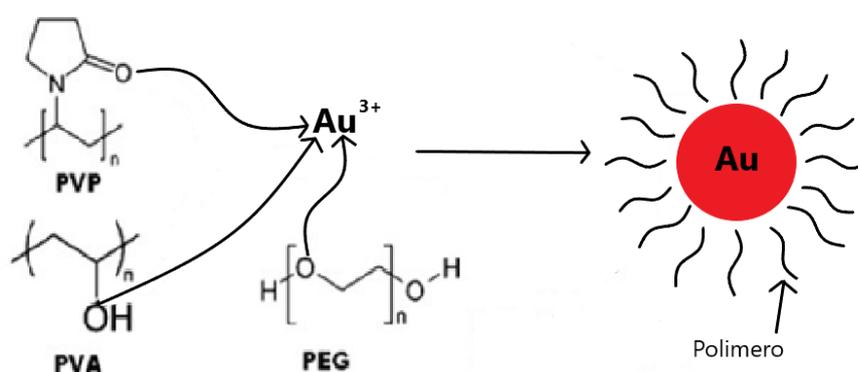


Figura 29. Meccanismi di stabilizzazione dei tre polimeri.

3.2.1 Sintesi di catalizzatori da nanoparticelle stabilizzate con PVA

I catalizzatori stabilizzati con PVA in rapporti polimero:Au differenti sono stati raggruppati in

Tabella 3. Si evince che le dimensioni delle nanoparticelle di oro è strettamente legata alle quantità di stabilizzante usato nella sintesi; più aumenta la quantità di stabilizzante più il diametro delle nanoparticelle metalliche tende a diminuire. Questo effetto è confermato sia dalla valutazione della dimensione delle nanoparticelle fatta tramite l'analisi XRD che dall'analisi TEM, che sono abbastanza paragonabili, come si può notare dalla *Tabella 4*

Catalizzatore	Polimero stabilizzante	Rapporto in peso polimero:oro	Ø Au XRD (nm)	Ø Au TEM (nm)
AU/AC	No stabilizzante		6,4	7,9
AU/AC-PVA 0,3	PVA	0,3:1	3,6	4,3
AU/AC-PVA 0,6	PVA	0,6:1	3,1	2,7
AU/AC-PVA 1,2	PVA	1,2:1	2,6	2,6
AU/AC-PVA 2,4	PVA	2,4:1	2,2	2,4

Tabella 3. Catalizzatori a base di Au supportati su Carbone Attivo, stabilizzati con PVA, sintetizzati tramite sol-immobilization. Peso molecolare PVA 13000-23000 g/mol.

Caratterizzazione dei catalizzatori stabilizzati con PVA

La soluzione colloidale di Au utilizzata per la sintesi dei catalizzatori è stata analizzata mediante DLS (dynamic light scattering). In particolare, in Figura 30 è riportata l'analisi della soluzione colloidale di oro stabilizzata con PVA in rapporto PVA:Au 0,6:1. È importante ricordare che le analisi al DLS vanno a misurare il diametro idrodinamico delle particelle e quindi risentono del guscio di solvatazione generato dallo stabilizzante, impedendo di valutare la reale dimensione della nanoparticella. L'analisi è stata svolta in due tempi diversi per verificare la stabilità della soluzione colloidale; una è stata fatta subito dopo averla sintetizzata e uno dopo una settimana.

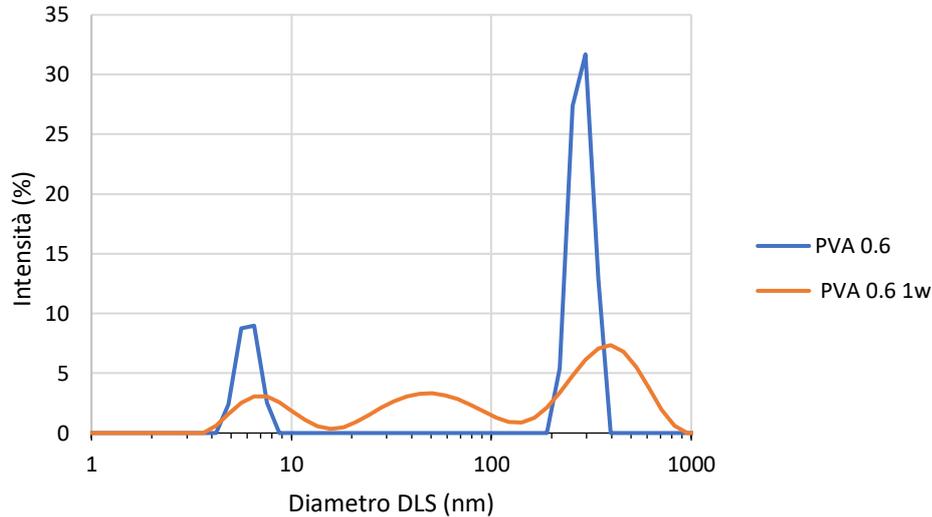


Figura 30. Analisi al DLS delle soluzioni colloidali di Au stabilizzate da PVA in rapporto in peso Au: polimero 1:0,6 eseguite il giorno della sintesi (curva blu) e dopo una settimana (curva arancione)

Dal grafico si può notare come la soluzione sia cambiata nel tempo. Nella prima analisi si osservano 2 picchi abbastanza distinti uno a 6,7 nm e uno a 264 nm corrispondenti rispettivamente alla nanoparticella di Au e a degli aggregati di polimero; dalle misure effettuate dopo una settimana si può dire che le soluzioni non sono stabili nel tempo, poiché si vedono vari aggregati anche a dimensioni intermedie dovuti probabilmente a degli agglomerati di nanoparticelle avvenuti con il tempo. Dalla Tabella 4 possiamo notare come sono variate le dimensioni delle nanoparticelle dopo una settimana.

Soluzione colloidale	D_{50} (1) (nm)	I (1) (%)	D_{50} (2) (nm)	I (2) (%)	D_{50} (3) (nm)	I (3) (%)
Au pva 0,6	6,7	74,7			264,4	74,7
Au pva 0,6 1w	7,5	17.6	55,6	29.1	361.8	49.6

Tabella 4. Dimensioni delle nanoparticelle di oro stabilizzate con PVA analizzati al DLS

Sulla soluzione stabilizzata con PVA è stata effettuata anche un'analisi ELS (Electrophoretic Light Scattering) per misurare il potenziale Zeta, quindi la carica e la stabilità della soluzione. In Tabella 5 viene rappresentato il potenziale Zeta della soluzione e si può affermare che la soluzione a temperatura ambiente e pH

naturale (pari a 7) è abbastanza stabile poiché il suo potenziale in valore assoluto è maggiore di 20.

Soluzione colloidale	Potenziale zeta (mv)	Dev. Std.
Au pva 0,6	-21,3	5,63

Tabella 5. Potenziale Zeta delle soluzioni colloidali analizzate all'ELS



Figura 31. Spettro UV- visibile delle nanoparticelle stabilizzate con PVA.

La soluzione di Au stabilizzata con PVA in rapporto 0,6:1 è stata caratterizzata anche tramite spettroscopia UV-Vis grazie alla quale è possibile osservare la banda di risonanza plasmonica superficiale caratteristica delle nanoparticelle d'oro. Il picco tipico della SPR (Surface Plasmonic Resonance) delle nanoparticelle colloidali di Au (0) è $\lambda_{max} = 490-520$ nm. Un gran numero di studi⁴ ha confermato che per le nanoparticelle di Au un cambiamento nella posizione del picco può essere associato a un cambiamento nella dimensione delle nanoparticelle. Uno spostamento a lunghezze d'onda inferiori, chiamato "blue shift", può essere interpretato come una diminuzione della dimensione delle nanoparticelle; al contrario, si osserva uno spostamento a lunghezze d'onda maggiori, "red shift", quando le particelle diventano più grandi. Un altro dato utile che può fornire l'analisi

UV-Vis è il grado di dispersione dimensionale delle nanoparticelle; una banda particolarmente intensa indica una minor dispersione dimensionale, viceversa una banda meno intensa e più spanciata indica una maggior dispersione dimensionale. Dallo spettro in Figura 31 è visibile il picco dell'oro intorno ai 500 nm, si nota che il picco è poco intenso e molto spanciato, questo vuol dire che le dimensioni delle nanoparticelle sono molto diverse tra loro.

Test catalitici

I catalizzatori a base di nanoparticelle di Au supportate su carbone attivo e stabilizzate con PVA in quantità diverse sono stati testati nella reazione di ossidazione dell'HMF con le seguenti condizioni di reazione:

- Temperatura 70°C
- Pressione 10 bar di ossigeno
- Tempo di reazione 4h
- Rapporto NaOH:HMF 4:1
- Rapporto HMF:Au 100:1

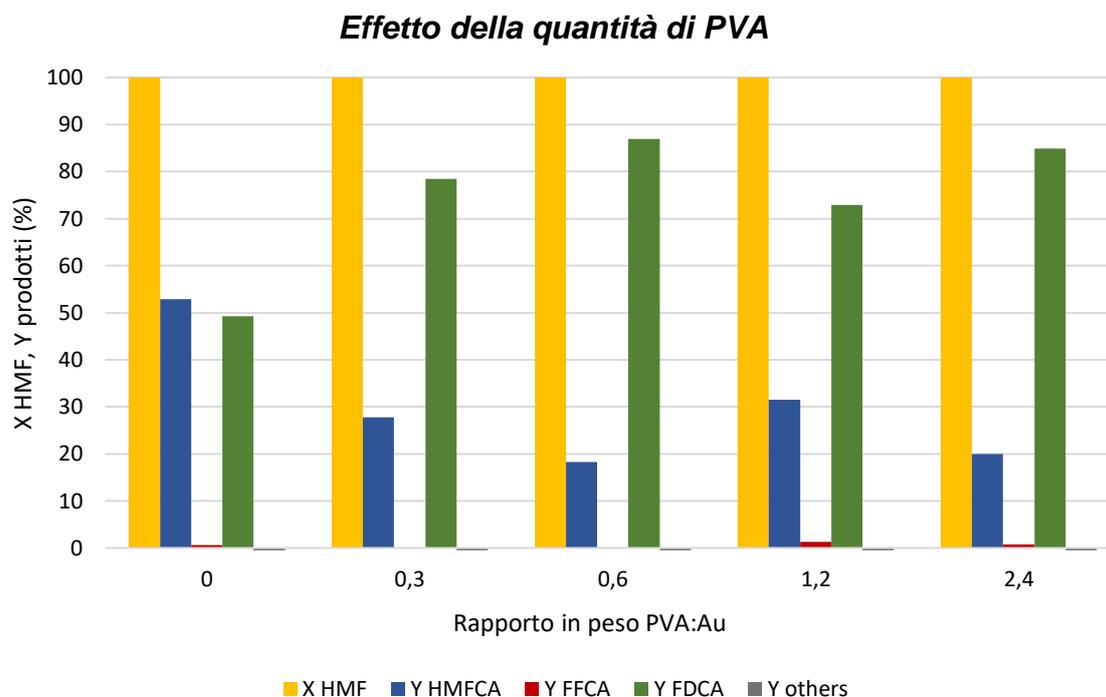


Figura 32. Effetto del rapporto PVA/Au su catalizzatori Au/AC. Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t=4\text{h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

Nella Figura 32 sono confrontate le prestazioni catalitiche dei catalizzatori preparati con sol di Au stabilizzati con diversa quantità di PVA. Dal grafico si nota come tutti i catalizzatori portino ad una completa conversione dell'HMF nelle condizioni di reazione studiate ($X_{\text{HMF}}=100\%$). La differenza fra i campioni si nota nella diversa distribuzione dei prodotti. Infatti, aumentando la quantità di stabilizzante si ha un miglioramento dell'attività ossidante con la formazione di una maggiore quantità di FDCA fino ad un rapporto PVA: Au=0.6. A rapporti PVA/Au superiori a 0.6, questo andamento non è più verificato. I risultati sono abbastanza facilmente correlabili al diametro delle nanoparticelle di Au, che risulta diminuire significativamente all'aumentare del contenuto di PVA utilizzato fino a PVA/Au=0.6 per poi livellarsi (Figura 33

Tabella 3), confermando come in questo caso l'attività catalitica sia strettamente legata alla dimensione delle nanoparticelle, e come il polimero non sembri costituire un impedimento significativo alla diffusione dei reagenti verso la fase attiva.

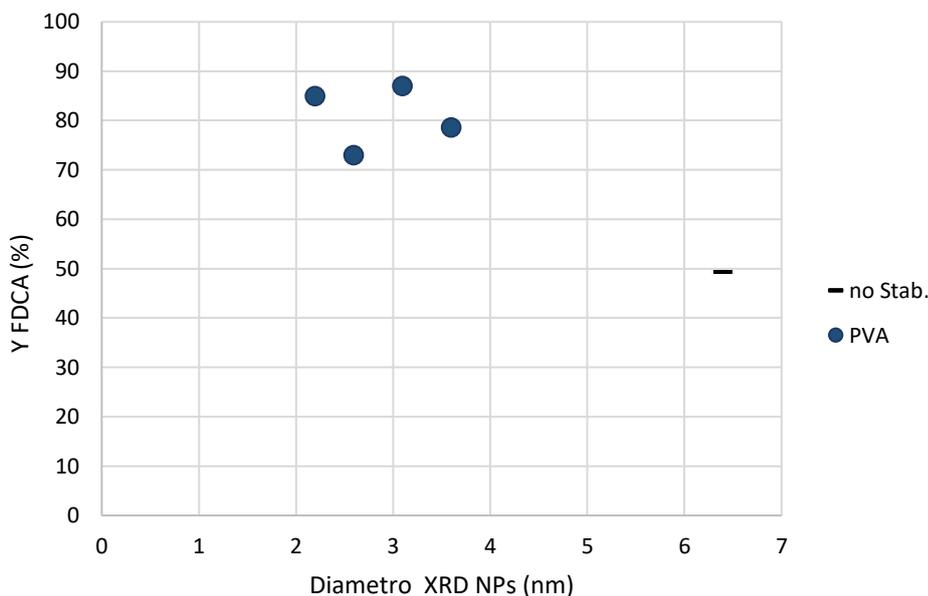


Figura 33. Effetto del diametro XRD del catalizzatore Au/AC stabilizzato con PVA in rapporti Au: PVA diversi sulla resa di FDCA.

Effetto delle condizioni di reazione

Sul catalizzatore più attivo (campione Au/AC PVA 0,6) sono state portati avanti alcuni test per studiare l'effetto delle condizioni di reazione.

Per prima cosa è stato effettuato uno studio del tempo di reazione sulla reattività del catalizzatore, facendo reazioni con tempi variabili da 0 a 4 ore. Si può notare (Figura 34) che la conversione di HMF è sempre al 100% anche nella reazione a tempo 0 (si intende arrivare a temperatura poi mettere subito in ghiaccio) e che quindi il reagente si converte velocemente in HMFCA già durante la fase di riscaldamento. Il bilancio al carbonio è sempre molto buono, dimostrando che l'attività dei catalizzatori studiati è alta in tutte le condizioni ed evita quindi la possibile reazione di degradazione dell'HMF in ambiente basico. La parte lenta della reazione, cioè l'ulteriore ossidazione del gruppo alcolico del HMFCA, procede linearmente con il tempo di reazione. Si nota anche che non si ha quasi mai dell'FFCA quindi si può dire che la sua ossidazione a FDCA va di pari passo con la sua formazione.

Per valutare le prestazioni del catalizzatore Au/AC PVA 0,6 alle diverse temperature sono state anche eseguite reazioni a temperature diverse con un tempo di reazione di 2h. Dal grafico (Figura 35) si nota che la conversione dell'HMF è sempre del 100% anche effettuando la reazione a 50°C. In queste condizioni di bassa temperatura il prodotto principale è l'HMFCa che si forma con una selettività del 80%. La resa di FDCA aumenta linearmente con la temperatura raggiungendo il 50% a 70°C fino ad arrivare al 100% a 90°C.

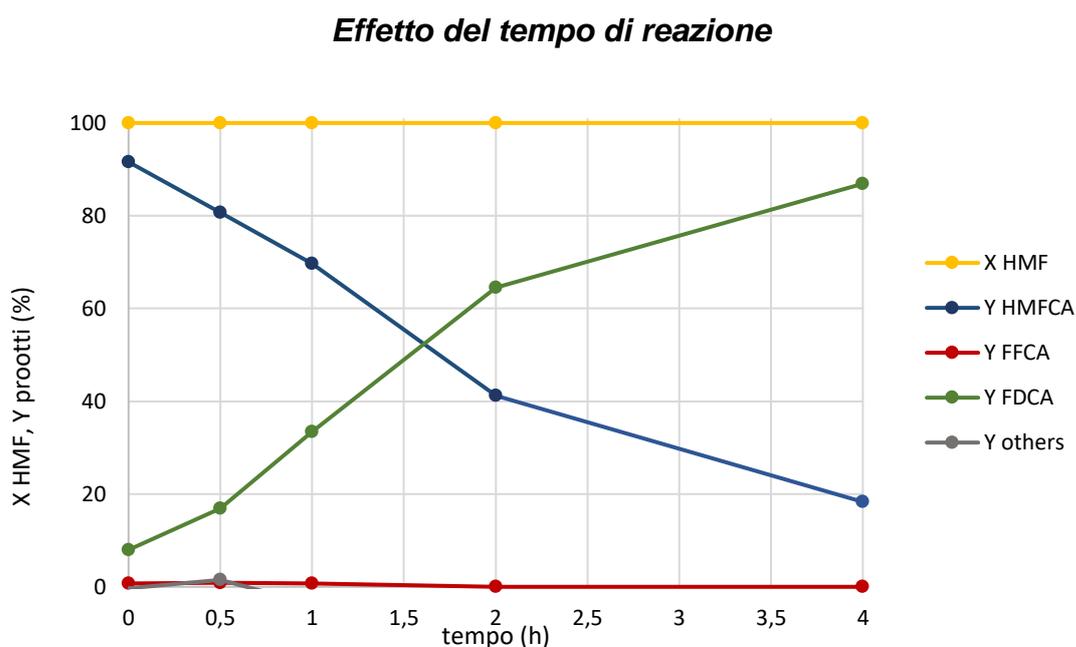


Figura 34. Effetto del tempo di reazione sul catalizzatore Au/AC PVA 0,6.
 Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

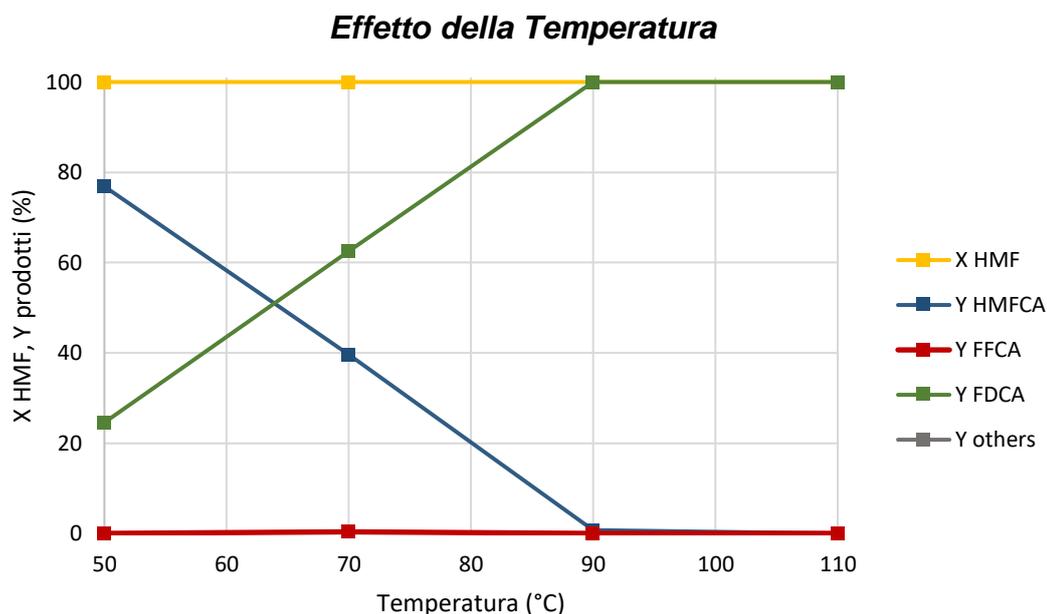


Figura 35. Effetto della temperatura di reazione sul catalizzatore Au/AC PVA 0,6.
 Condizioni di reazione: $P=10$ bar, $t=2h$, NaOH:HMF 4:1, HMF:Au 100:1

Studio della stabilità del catalizzatore

Questi test sono stati eseguiti per valutare l'attività del catalizzatore dopo vari utilizzi. Una volta terminata la prima reazione il catalizzatore è stato recuperato, lavato tre volte con acqua distillata e riutilizzato nella reazione seguente. Come si può notare dalla Figura 36 la conversione dell'HMF rimane sempre completa ma la resa nei diversi prodotti cambia in maniera significativa con una costante diminuzione della resa in FDCA.

Per comprendere per quale motivo il catalizzatore tenda a disattivarsi è stato fatto il test riportato in Figura 37. La disattivazione di questi catalizzatori può essere infatti dovuta sia dalla perdita di Au dal supporto (leaching di Au) sia dalla disattivazione della fase attiva.

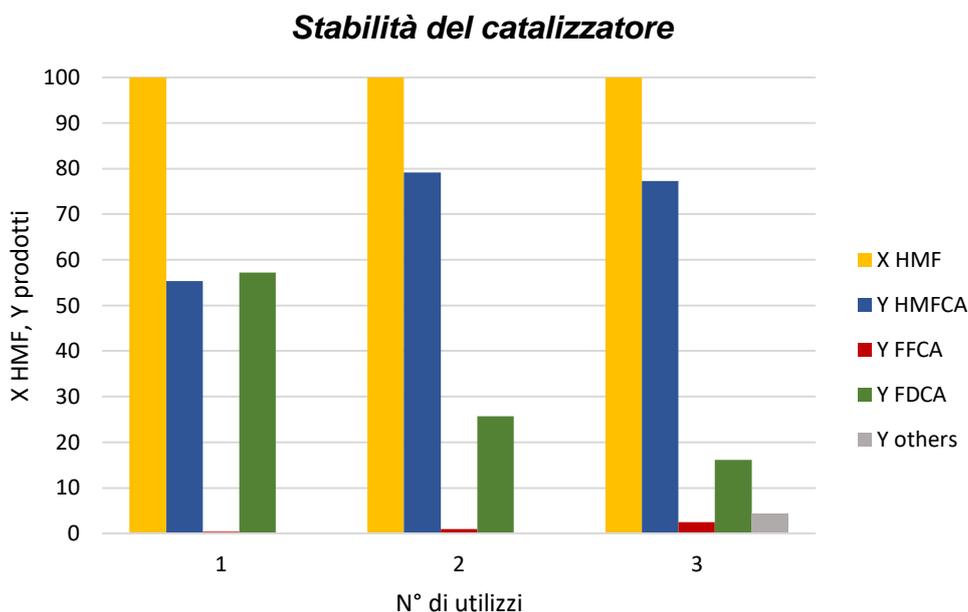


Figura 36. Effetto del riutilizzo del catalizzatore Au/AC stabilizzato con PVA.
 Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t=2\text{h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

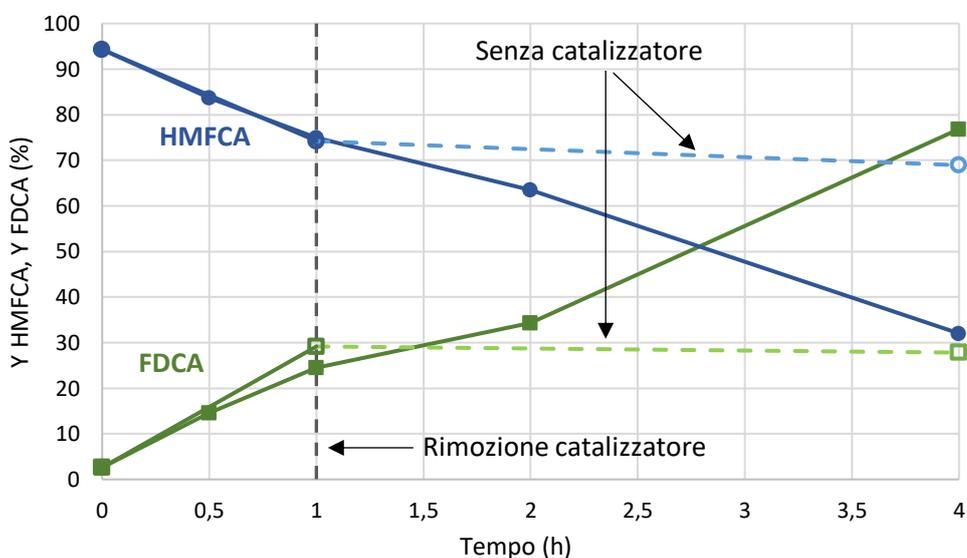


Figura 37. Effetto del leaching del catalizzatore Au/AC stabilizzato con PVA.
 Condizioni operative: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t= 1\text{h (con catalizzatore) } +3\text{h (senza catalizzatore)}$,
 $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

Il test mostrato in Figura 37 permette di valutare se si verifica il fenomeno del leaching e quindi se le nanoparticelle metalliche tendono a staccarsi dal supporto durante la reazione. La prova consiste nel rimuovere dall'ambiente di reazione il catalizzatore solido dopo 1h di reazione; la reazione viene poi riavviata per altre

3h in modo da valutare la possibilità di avere parte del metallo in fase liquida. Infatti, se parte dell' Au si fosse dilavato dal supporto durante il primo periodo di test, la reazione potrebbe procedere grazie alla presenza di Au nella soluzione. Dal grafico (Figura 37) emerge che non si è verificato il fenomeno del leaching poiché sia la resa in HMFCA sia in FDCA si blocca dopo la rimozione del catalizzatore solido, quindi non sono presenti particelle metalliche nel mezzo di reazione che possono mandare avanti l'ossidazione. Quindi si può dedurre che la diminuzione di attività catalitica del catalizzatore dopo il primo uso sia dovuta alla disattivazione della fase attiva. Questa disattivazione può essere correlata all'adsorbimento di oligomeri sulla fase attiva, che tendono a diminuire il potere ossidante del sistema o all'ingrossamento della dimensione delle nanoparticelle nel corso della reazione.

3.2.2 Sintesi di catalizzatori da nanoparticelle stabilizzate con PEG

I catalizzatori stabilizzati con PEG in rapporti polimero:Au differenti sono stati raggruppati in Tabella 6. Anche con questo stabilizzante le dimensioni delle nanoparticelle di oro sono strettamente legate alle quantità di polimero usato nella sintesi; più aumenta la quantità di stabilizzante più il diametro delle nanoparticelle metalliche tende a diminuire. Questo effetto sembra però essere meno evidente che nel caso del PVA e la dimensione delle nanoparticelle di Au rimane comunque significativamente maggiore per tutti i campioni e molto simile al campione preparato senza stabilizzante.

Catalizzatore	Polimero stabilizzante	Rapporto in peso polimero:oro	∅ Au XRD (nm)	∅ Au TEM (nm)
Au/AC	No stabilizzante		6,4	7,9
Au/AC-PEG 0,3	PEG	0,3:1	10,3	5,3
Au/AC-PEG 0,6	PEG	0,6:1	6,4	5,6
Au/AC-PEG 1,2	PEG	1,2:1	6,2	5,9
Au/AC-PEG 2,4	PEG	2,4:1	7,5	6,4

Tabella 6. Catalizzatori a base di Au supportati su Carbone Attivo, stabilizzati con PEG, sintetizzati tramite sol-immobilization. Diametri delle NPs caratterizzati con XRD e TEM. Peso molecolare PEG 8000 g/mol.

Caratterizzazione dei catalizzatori Au/AC stabilizzati con PEG

Al DLS è stata analizzata solo la soluzione colloidale di oro stabilizzata con PEG in rapporto PEG:Au 0,6:1.

L'analisi è stata svolta in due tempi diversi per verificare la stabilità della soluzione colloidale; una è stata fatta subito dopo averla sintetizzata e uno dopo una settimana.

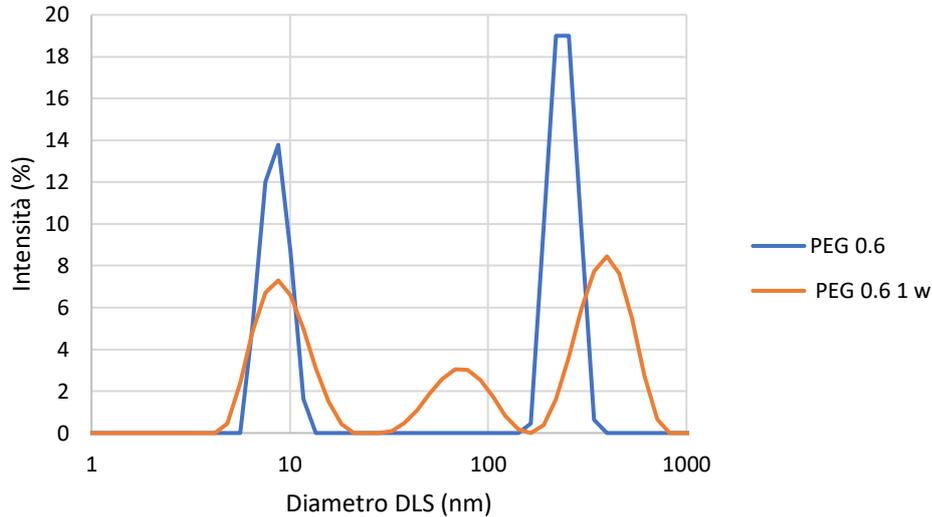


Figura 38. Analisi al DLS delle soluzioni colloidali di Au stabilizzate da PEG con rapporto in peso Au: polimero 1:0,6 eseguite il giorno della sintesi (curva blu) e dopo una settimana (curva arancione).

Dal grafico in Figura 38 si può notare come la soluzione cambi nel tempo. Nella prima analisi abbiamo 2 picchi abbastanza distinti uno a 8,9 nm e uno a 284 nm corrispondenti rispettivamente alla nanoparticella di Au e a degli aggregati di polimero; dalle misure effettuate dopo una settimana si può dire che le soluzioni non sono stabili nel tempo, poiché si vedono vari aggregati anche a dimensioni intermedie dovuti probabilmente a degli agglomerati di nanoparticelle avvenuti con il tempo. Dalla Tabella 7 possiamo notare come sono variate le dimensioni delle nanoparticelle dopo una settimana.

Soluzione colloidale	$D_{(50)}$ (1) (nm)	I (1) (%)	$D_{(50)}$ (2) (nm)	I (2) (%)	$D_{(50)}$ (2) (nm)	I (3) (%)
AU PEG 0,6	8,9	47,9			284,6	52,2
AU PEG 0,6 1W	9,8	43,6	79,5	26,6	374,9	37,6

Tabella 7. Dimensioni delle nanoparticelle di oro stabilizzate con PEG analizzati al DLS

Sulla soluzione stabilizzata con PEG è stata effettuata un'analisi EPS (electrophoretic light scattering) per misurare il potenziale Zeta, quindi la carica e la stabilità della soluzione. In Tabella 8 viene rappresentato il potenziale Zeta della

soluzione a pH naturale (pH 7) e si può affermare che il sol di Au nelle condizioni di sintesi è stabile poiché il suo potenziale in modulo è alto.

Soluzione colloidale	Potenziale zeta (mv)	Dev. Std.
AU PEG 0,6	-37.2	6,57

Tabella 8. Potenziale zeta della soluzione colloidale stabilizzata con PEG, analizzate all'ELS.

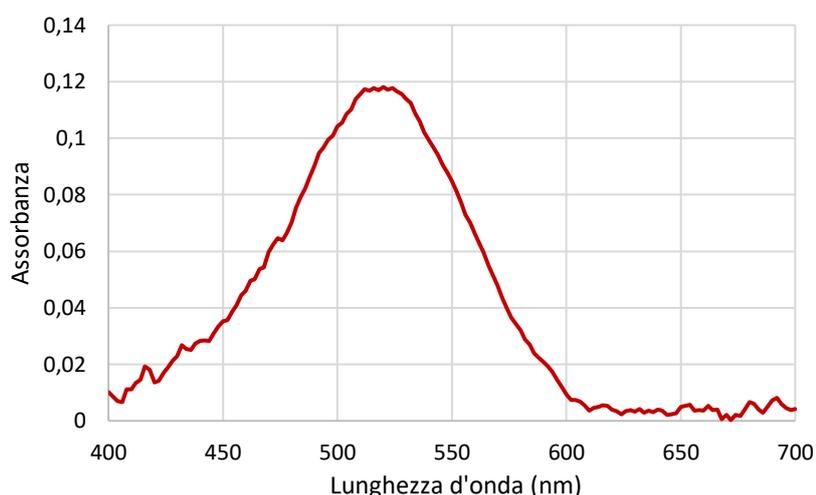


Figura 39. Spettro UV- visibile delle nanoparticelle stabilizzate con PEG.

La soluzione colloidale viene caratterizzata anche tramite spettroscopia UV-Vis. Dallo spettro in Figura 39 è visibile il picco dell'oro intorno ai 500 nm, si nota che il picco è abbastanza intenso e poco spanciato, questo vuol dire che le dimensioni delle nanoparticelle sono simili tra loro. Il picco è più spostato verso lunghezze d'onda minori (blue-shift) quindi nella soluzione sono presenti nanoparticelle di dimensioni minori.

Test catalitici

Effetto della quantità di PEG

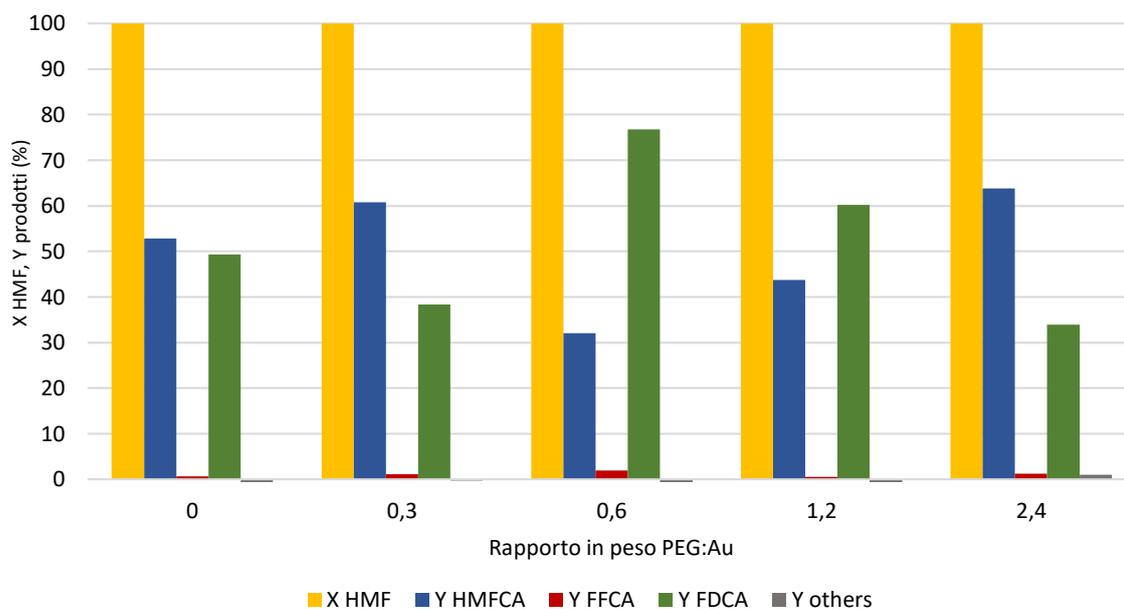


Figura 40. Effetto del rapporto PEG/Au su catalizzatori Au/AC.

Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t=4\text{h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

Anche per i test effettuati con i catalizzatori stabilizzati con PEG si nota (Figura 40) che il catalizzatore con rapporto polimero:Au intermedio sia il migliore. Si nota come anche qui tutti i catalizzatori portino ad una completa conversione del reagente nelle condizioni di reazione studiate ($X_{\text{HMF}}=100\%$). La differenza fra i campioni si nota nella diversa distribuzione dei prodotti. Aumentando la quantità di stabilizzante si ha un miglioramento dell'attività catalitica (aumento della resa in FDCA) fino ad un rapporto PVA:Au=0.6. A rapporti superiori a 0.6, questo andamento non è più verificato. In questo caso i risultati sono più difficilmente correlabili con il solo diametro della fase attiva (Figura 41), infatti le dimensioni sono tutte piuttosto simili ed elevate mentre le differenze di reattività sono molto più significative.

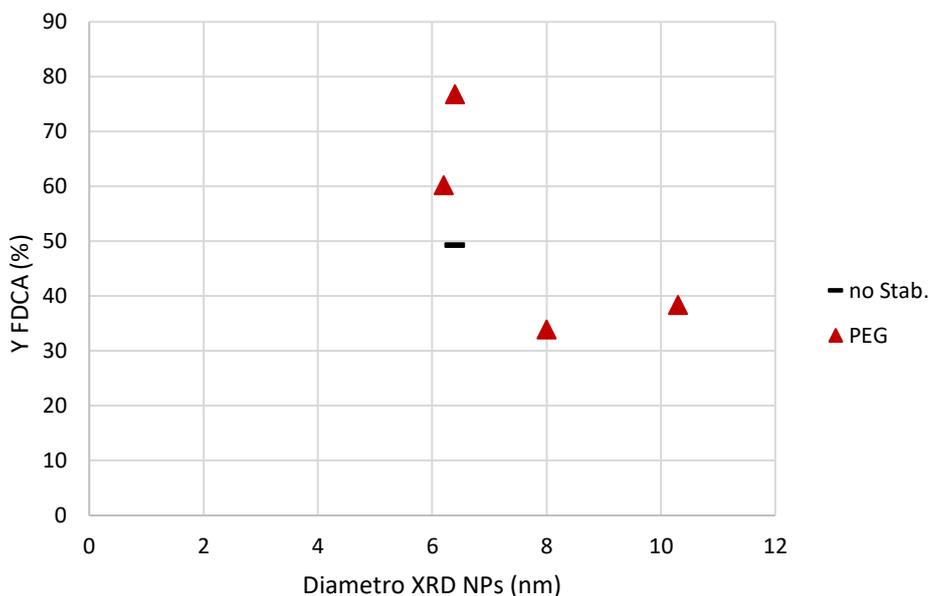


Figura 41. Effetto del diametro XRD del catalizzatore Au/AC stabilizzato con PEG, in rapporti Au:PEG diversi, sulla resa di FDCA.

Effetto delle condizioni di reazione

Anche in questo caso, sul catalizzatore più attivo (campione Au/AC PEG 0,6) sono state portati avanti alcuni test per studiare l'effetto delle condizioni di reazione.

Come si vede dalla Figura 42 la conversione dell'HMF è sempre al 100% anche a tempo 0 (si intende arrivare a temperatura poi mettere subito in ghiaccio). La parte lenta della reazione, cioè la conversione di HMFCa, procede linearmente durante la reazione e si arriva a circa un 50% di resa in FDCA dopo circa 3 ore di reazione.

Il catalizzatore Au/AC PEG 0,6 è stato testato anche a temperature variabili da 30°C a 110°C per valutare un cambiamento nell'attività catalitica a temperature diverse da quella operativa (Figura 43). La resa in FDCA aumenta linearmente con la temperatura raggiungendo il 50% a circa 90°C; si nota però un aumento della velocità di reazione e quindi dell'attività catalitica del catalizzatore dai 90°C ai 110°C. Emerge anche un carbon loss circa del 10% a temperature basse dovuto probabilmente a qualche prodotto di degradazione dell'HMF data la bassa attività del catalizzatore a quelle temperature.

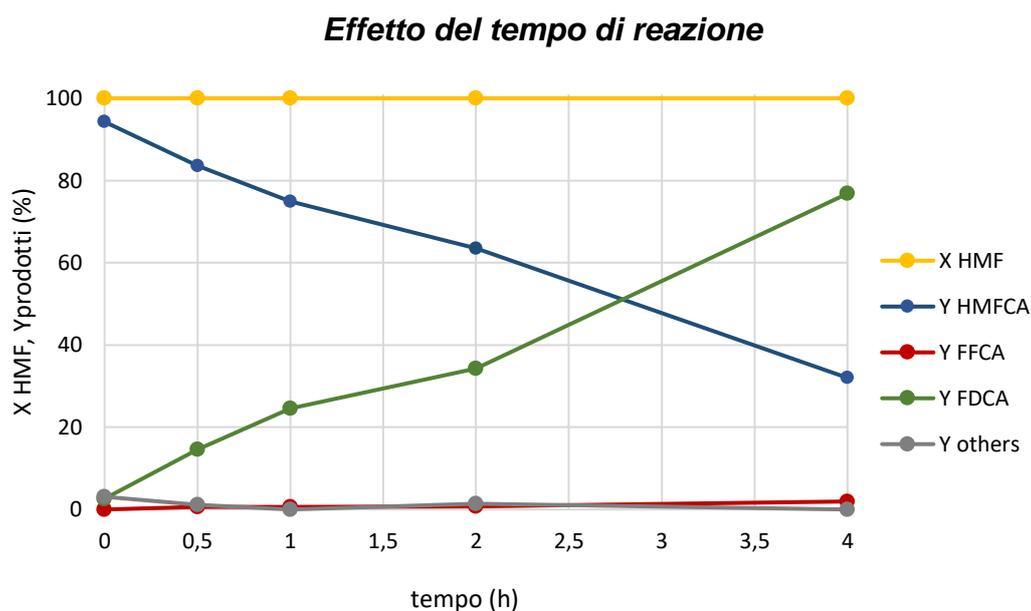


Figura 42. Effetto del tempo di reazione su catalizzatori Au/AC stabilizzati con PEG.
 Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

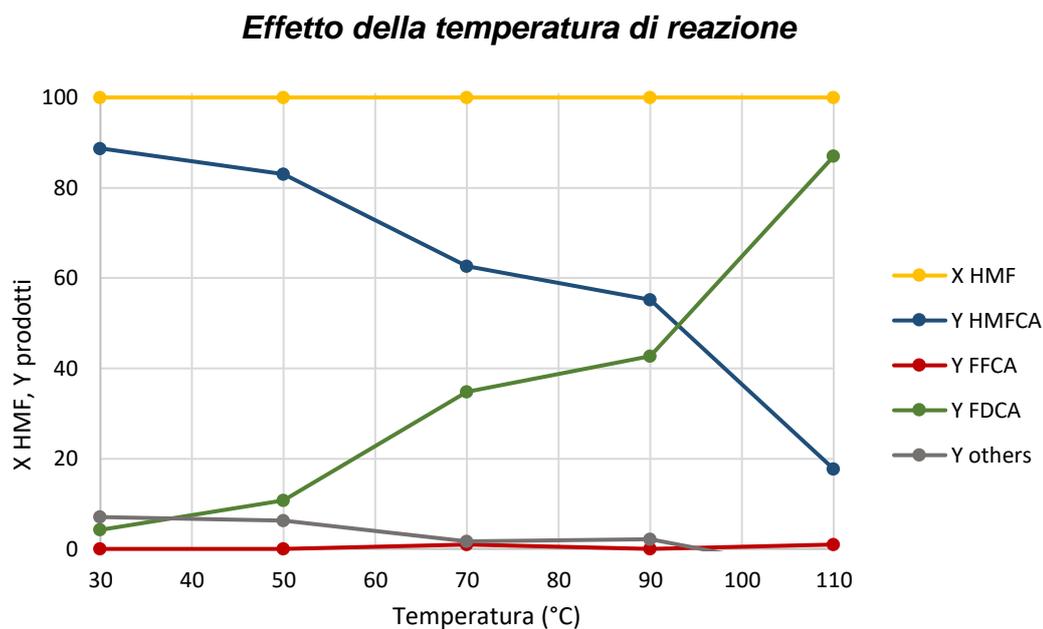


Figura 43. Effetto della temperatura di reazione su catalizzatori Au/AC stabilizzati con PEG.
 Condizioni di reazione: $P=10\text{ bar}$, $t=2\text{ h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

Studio della stabilità del catalizzatore

Con le stesse condizioni operative utilizzate per il riutilizzo del catalizzatore stabilizzato con PVA viene testata l'attività catalitica dopo 3 utilizzi del catalizzatore Au/AC PEG 0,6 (Figura 44). Si nota che in tutti e tre i casi si arriva ad una completa conversione del reagente nelle condizioni di reazione studiate ($X_{\text{HMF}}=100\%$). La resa in FDCA diminuisce dopo ogni utilizzo fino ad essere quasi nulla nel terzo, invece c'è un aumento di resa in FFCA dovuto alla diminuzione di attività catalitica man a mano che il catalizzatore veniva riutilizzato e quindi non riesce a portare a termine la reazione. Nel terzo utilizzo il catalizzatore ha perso quasi tutta l'efficienza poiché emerge un carbon loss superiore al 20% che dipende dalla degradazione dell'HMF che non è riuscito a reagire.

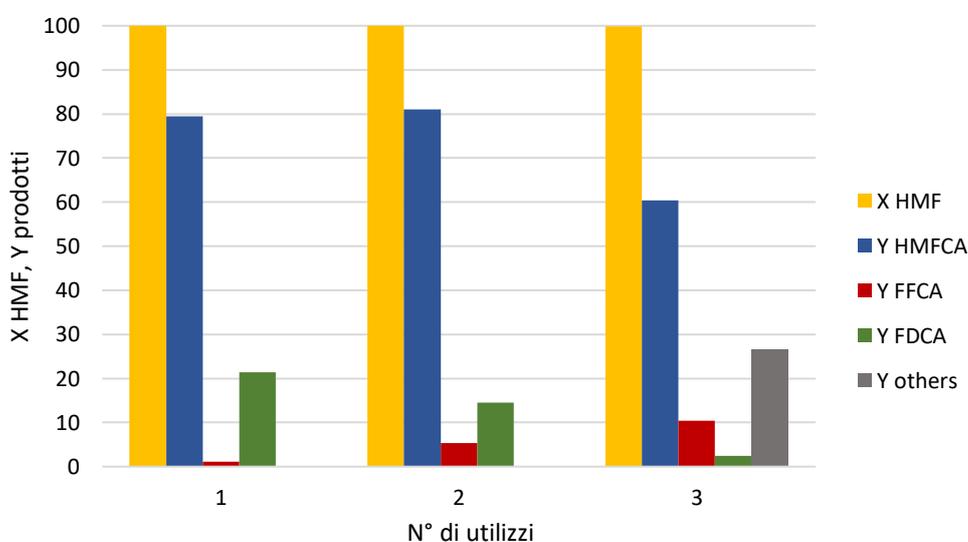


Figura 44. Effetto del riutilizzo del catalizzatore Au/AC stabilizzato con PEG.
Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t=2\text{ h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

3.2.3 Sintesi di catalizzatori da nanoparticelle stabilizzate con PVP

I catalizzatori stabilizzati con PVP in rapporti polimero:Au differenti sono stati raggruppati in Tabella 9. Le dimensioni delle nanoparticelle di oro sono strettamente legate alle quantità di stabilizzante usato nella sintesi; a differenza degli altri due polimeri con il PVP si vede un leggero aumento delle dimensioni con l'aumento della quantità di stabilizzante.

Catalizzatore	Polimero stabilizzante	Rapporto in peso polimero:oro	∅ Au XRD (nm)	∅ au TEM (nm)
AU/AC	No stabilizzante		6,4	7,9
AU/AC-PVP 0,3	PVP	0,3:1	6,7	5,5
AU/AC-PVP 0,6	PVP	0,6:1	6,4	5,6
AU/AC-PVP 1,2	PVP	1,2:1	8,2	7,4
AU/AC-PVP 2,4	PVP	2,4:1	8,1	8,4

Tabella 9. Catalizzatori a base di Au supportati su Carbone Attivo, stabilizzati con PVP, sintetizzati tramite sol-immobilization. Diametri delle NPs caratterizzati con XRD

Caratterizzazione dei catalizzatori Au/AC stabilizzati con PVP

La soluzione colloidale di oro stabilizzata con PVP in rapporto PVP:Au 0,6:1 è stata analizzata al DLS. L'analisi è stata svolta in due tempi diversi per verificare la stabilità della soluzione colloidale; una è stata fatta subito dopo averla sintetizzata e uno dopo una settimana.

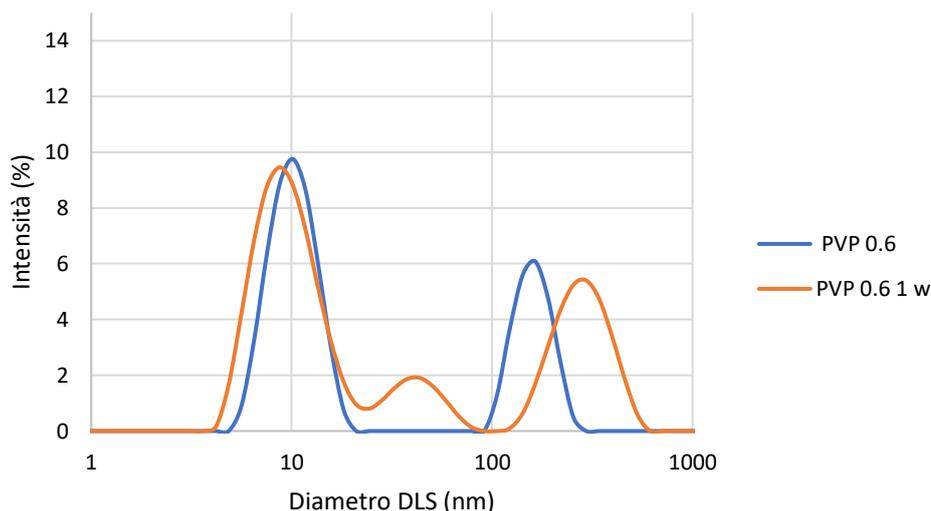


Figura 45. Analisi al DLS delle soluzioni colloidali di Au stabilizzate da PVP con rapporto in peso Au: polimero 1:0,6 eseguite il giorno della sintesi (curva blu) e dopo una settimana (curva arancione)

Dal grafico in Figura 45 si può notare come la soluzione cambi nel tempo, ma in maniera molto meno evidente che con gli altri due stabilizzanti. Nella prima analisi abbiamo 2 picchi abbastanza distinti uno a 13 nm e uno a 214 nm corrispondenti rispettivamente alla nanoparticella di Au e a degli aggregati di polimero; dalle misure effettuate dopo una settimana si può dire che le soluzioni non sono stabili nel tempo, poiché si vedono vari aggregati anche a dimensioni intermedie dovuti probabilmente a degli agglomerati di nanoparticelle avvenuti con il tempo. Si nota anche però che si sono formati meno agglomerati intorno ai 40 nm rispetto agli altri due polimeri, probabilmente dovuto al fatto che il PVP a differenza degli altri due fornisce una stabilizzazione sia sterica che elettrostatica alla nanoparticella e quindi la rende più stabile nel tempo. Dalla Tabella 10 possiamo notare come sono variate le dimensioni delle nanoparticelle dopo una settimana.

Soluzione colloidale	$D_{50}(1)$ (nm)	$I(1)$ (%)	$D_{50}(2)$ (nm)	$I(2)$ (%)	$D_{50}(3)$ (nm)	$I(3)$ (%)
Au PVP 0,6	13	52,5			214,8	26,9
Au PVP 0,6 1w	10,2	63,5	41,2	11,2	234,3	32,0

Tabella 10. Dimensioni delle nanoparticelle di oro stabilizzate con PVP analizzati al DLS

Sulla soluzione colloidale è stata effettuata un'analisi EPS (electrophoretic light scattering) per misurare il potenziale Zeta, quindi la carica e la stabilità della soluzione. In Tabella 11 viene rappresentato il potenziale Zeta della soluzione e si può affermare che la soluzione a temperatura ambiente è stabile poiché il suo potenziale in modulo è alto.

Soluzione colloidale	Potenziale zeta (mv)	Dev. Std.
AU PVP 0,6	-52.3	3,63

Tabella 11. Potenziale zeta della soluzione colloidale stabilizzata con PVP, analizzate all'ELS



Figura 46. Spettro UV-Vis della soluzione colloidale di nanoparticelle d'oro stabilizzate con PVP in rapporto PVP: Au 0,6:1

La soluzione colloidale viene caratterizzata anche tramite spettroscopia UV-Vis. Dallo spettro in Figura 46 è visibile il picco dell'oro intorno ai 500 nm, si nota che il picco è abbastanza intenso e leggermente spanciato, questo vuol dire che c'è poca dispersione dimensionale. Il picco è più spostato verso lunghezze d'onda minori (blue-shift) quindi nella soluzione sono presenti nanoparticelle di dimensioni minori.

I tre spettri ottenuti dall'analisi UV-Vis sono stati messi a confronto e dal grafico (Figura 47) è visibile per tutti e tre gli stabilizzanti il picco della risonanza plasmonica superficiale dell'oro intorno ai 500 nm. Si nota come il picco del PVP sia più intenso degli altri due, dovuto a una minor dispersione dimensionale dei

diametri delle nanoparticelle. Negli altri due invece notiamo che il picco è leggermente spostato sulla sinistra questo vuol dire che le soluzioni stabilizzate con PVA e PEG hanno fornito nanoparticelle di dimensioni più piccole.

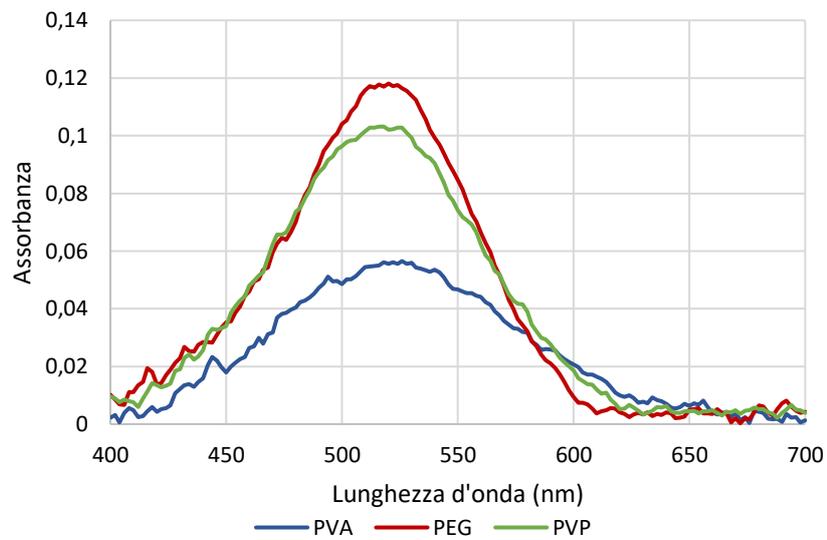


Figura 47. spettri UV-Vis delle soluzioni colloidali con i tre stabilizzanti

Test catalitici

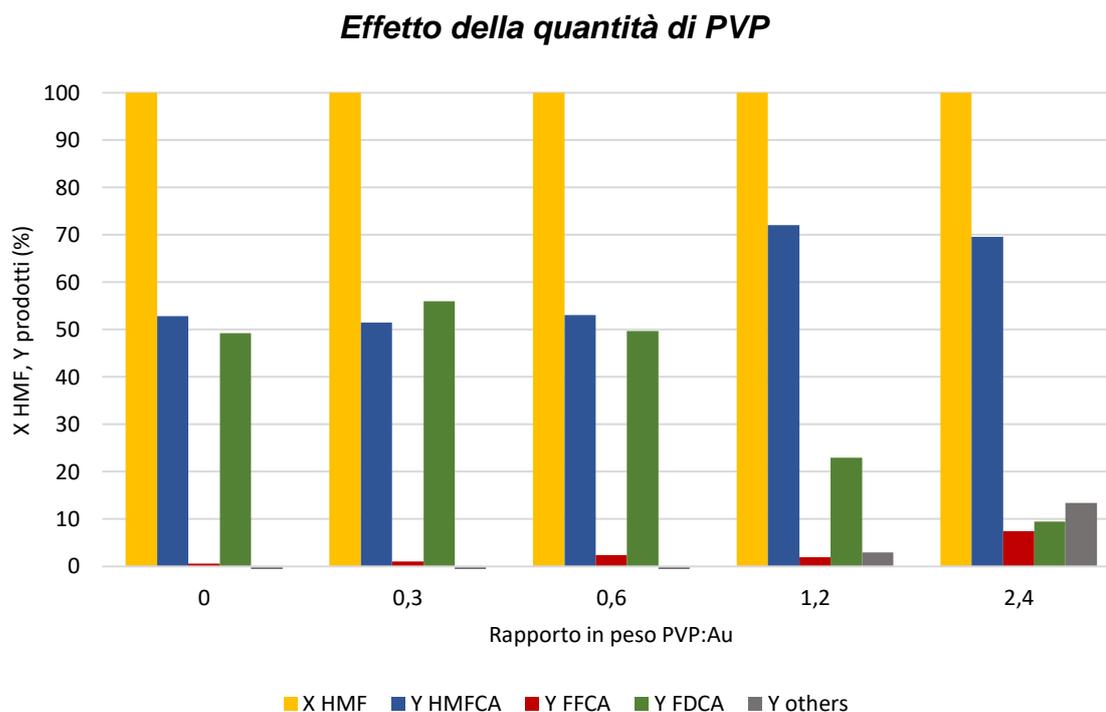


Figura 48. Effetto del rapporto stabilizzante/Au su catalizzatori Au/AC stabilizzati con PVP.

Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t=4\text{h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

Anche per i test effettuati con i catalizzatori stabilizzati con PVP si nota (Figura 48) che il catalizzatore con rapporto polimero:Au intermedio sia il migliore, in questo caso però le prestazioni catalitiche sono decisamente peggiori. Anche con questo stabilizzante si nota come tutti i catalizzatori portino ad una completa conversione dell'HMF ma la resa in FDCA è notevolmente più bassa anche con il catalizzatore migliore e l'andamento delle prestazioni non sembra particolarmente correlata con la dimensione delle nanoparticelle (Figura 49). Si nota inoltre un netto peggioramento con i catalizzatori che hanno una maggiore quantità di stabilizzante.

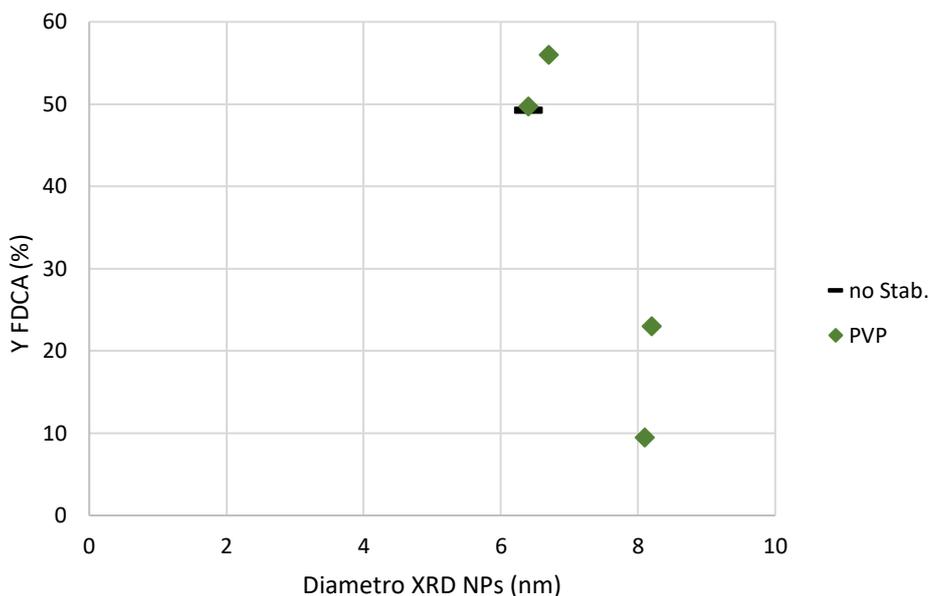


Figura 49. Effetto del diametro del catalizzatore stabilizzato con PVP, in rapporto Au:PVP diversi, sulla resa di FDCA.

Effetto delle condizioni di reazione

Vengono effettuate reazioni con tempi variabili da 0 a 4 ore per valutare l'effetto del tempo sulla reazione. Si può notare (Figura 50) che la conversione di HMF è sempre al 100% anche nella reazione a tempo 0 (si intende arrivare a temperatura poi mettere subito in ghiaccio) e che quindi si converte velocemente tutto in HMFCa durante il riscaldamento. La parte lenta della reazione, cioè la conversione di HMFCa, procede molto lentamente non riuscendo a raggiungere il 50% di resa in FDCA nemmeno dopo 4 ore.

Il catalizzatore Au/AC PVP 0,6 viene testato a temperature variabili da 30°C a 110°C per valutare un cambiamento nell'attività catalitica a temperature diverse da quella operativa (Figura 51). La resa in FDCA aumenta linearmente con la temperatura raggiungendo il 50% a circa 80°C; si nota però un aumento repentino della velocità di reazione e quindi dell'attività catalitica del catalizzatore dai 70°C ai 90°C, ma un peggioramento a 110°C dovuto probabilmente alla disattivazione del catalizzatore ad alte temperature. Emerge anche un carbon loss circa del 10%

a temperature basse dovuto probabilmente a qualche prodotto di degradazione dell'HMF data la bassa attività del catalizzatore a quelle temperature.

Effetto del tempo di reazione

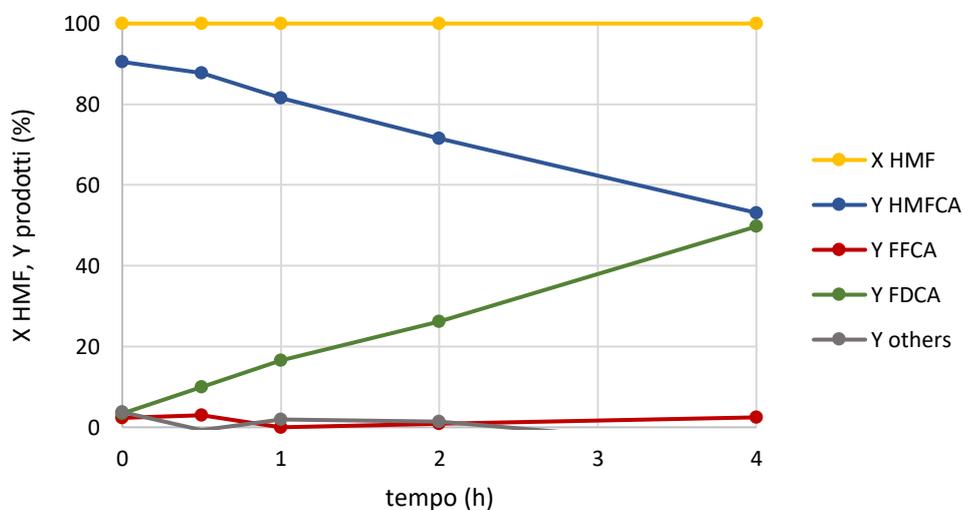


Figura 50. Effetto del tempo sul catalizzatore Au/AC PVP 0,6
 Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10$ bar, NaOH:HMF 4:1, HMF:Au 100:1

Effetto della temperatura di reazione

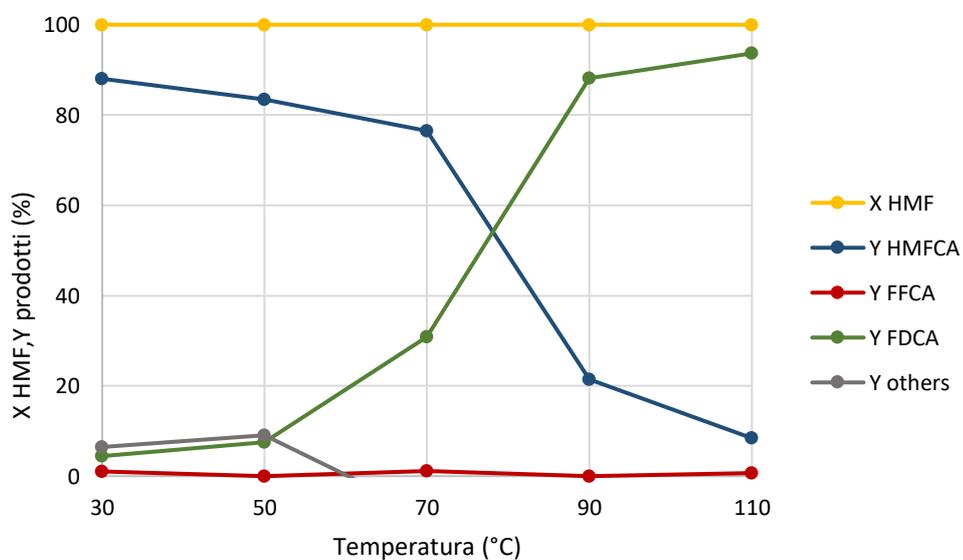


Figura 51. Effetto della temperatura sul catalizzatore Au/AC PVP 0,6
 Condizioni di reazione: $P=10$ bar, $t=2$ h, NaOH:HMF 4:1, HMF:Au 100:1

Studio della stabilità del catalizzatore

Con le stesse condizioni operative per il riutilizzo del catalizzatore usate per i catalizzatori precedenti, viene testata l'attività catalitica dopo 3 utilizzi del catalizzatore Au/AC PVP 0,6 (Figura 52). Il terzo utilizzo non è stato analizzato poiché presentava un colore rosso mattone caratteristico dei prodotti di degradazione dell'HMF, quindi si può dire che il catalizzatore stabilizzato con PVP può essere utilizzato al massimo per 2 volte.

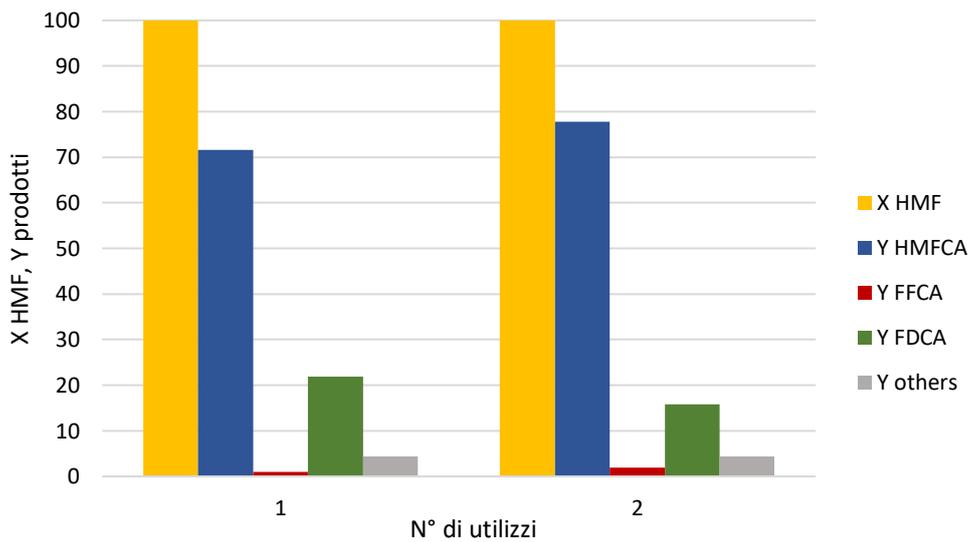


Figura 52. Effetto del riutilizzo del catalizzatore Au/AC stabilizzato con PVP.
Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t=2\text{h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

3.2.4 Discussione conclusiva di confronto tra i tre stabilizzanti

Per valutare quale tra i tre stabilizzanti sia il migliore per la preparazione di sol di Au da utilizzare come fase attiva nella reazione di ossidazione dell'HMF, si sono confrontati i 3 catalizzatori migliori, ottenuti con i diversi stabilizzanti in un rapporto Au:stabilizzante =0.6 (wt./wt.).

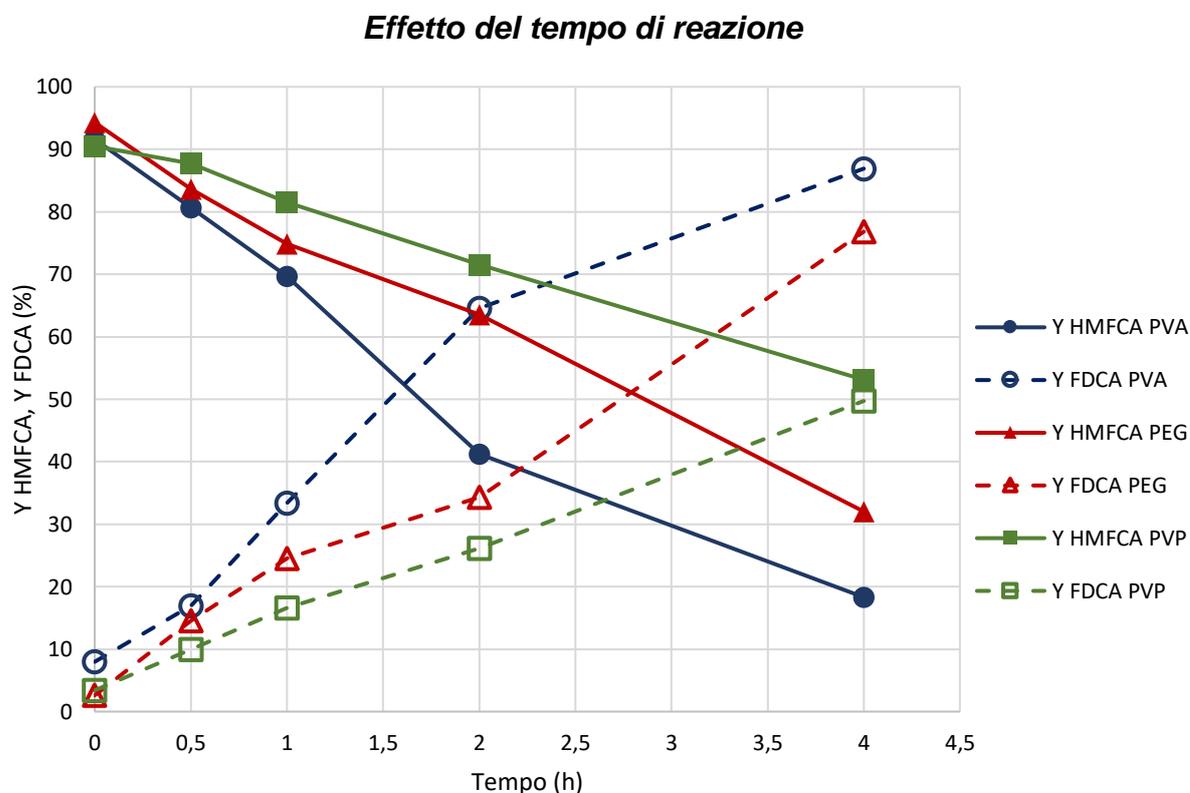


Figura 53.. Effetto del tempo di reazione sui catalizzatori preparati con diverso stabilizzante con rapporto Au/polimero=0,6. Per tutti i campioni la conversione dell'HMF è totale.
Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10$ bar, NaOH:HMF 4:1, HMF:Au 100:1

I dati relativi ai vari sistemi testati a 70°C per tempi diversi sono confrontati in Figura 53. In generale, la conversione in HMF è totale per tutti i tests. Già a tempo 0, cioè alla fine del riscaldamento, non si nota la presenza di HMF residuo nell'ambiente di reazione. Questo risultato dimostra che la reazione di attivazione dell'HMF in presenza di catalizzatori a base di Au/C è molto veloce. I prodotti di ossidazione principali che si osservano con questi catalizzatori sono HMFCAs e FDCA.

La parte lenta della reazione, cioè la conversione di HMFCa, procede linearmente durante la reazione; emerge una velocità di reazione maggiore nel catalizzatore stabilizzato con PVA.

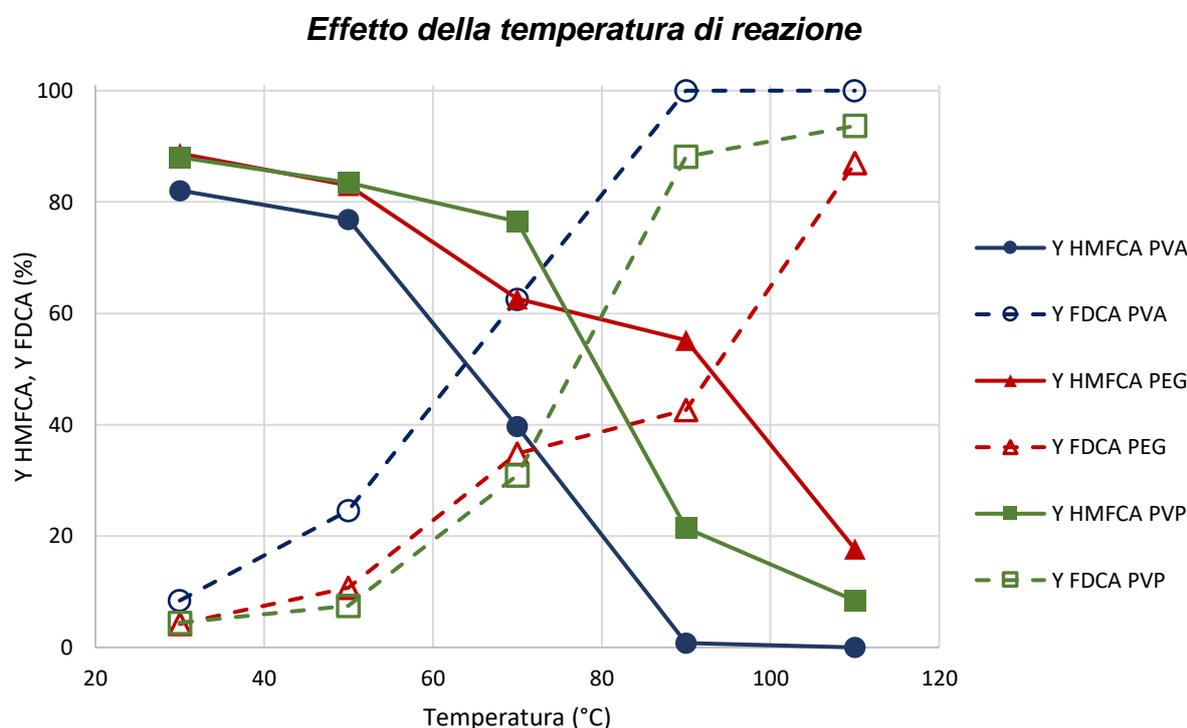


Figura 54. Effetto della temperatura di reazione su catalizzatori Au/AC 0.6 con diverso stabilizzante.

Condizioni di reazione: $P=10$ bar, $t=2$ h, NaOH:HMF 4:1, HMF:Au 100:1

Dagli andamenti in Figura 54 si può notare come i catalizzatori a base di PVA abbiano prestazioni catalitiche migliori dei catalizzatori a base di PVP e PEG a tutte le temperature studiate, con un andamento prevedibile secondo l'equazione cinetica. Il miglioramento dell'attività catalitica ad alte temperature può essere spiegato con il graduale distacco dello stabilizzante dalla nanoparticella e quindi la rende più libera e accessibile al reagente. Il PEG mostra una minore pendenza della retta in tutte le temperature per poi aumentare nell'ultima rampa di temperatura, probabilmente perché il PEG tende a stare maggiormente attaccato alla nanoparticella metallica anche a temperature maggiori.

Studio della stabilità del catalizzatore

Questi test sono stati eseguiti per valutare l'attività del catalizzatore dopo vari utilizzi. Una volta terminata la prima reazione il catalizzatore viene recuperato, lavato un paio di volte con acqua distillata e riutilizzato nella reazione seguente. Non è stato possibile eseguire un numero maggiore di prove poiché ogni reazione si perdeva parte del catalizzatore e quindi dopo il terzo utilizzo non ce ne era abbastanza per farne un quarto. Dal grafico (Figura 55) si nota come tutti e tre i catalizzatori hanno perso quasi tutta la loro attività dopo i 3 utilizzi, quello con PVP addirittura non è stato possibile analizzarlo perché aveva troppi prodotti di degradazione. Per quanto riguarda il secondo utilizzo hanno dato risultati abbastanza simili, solo il PVA leggermente migliore degli altri due.

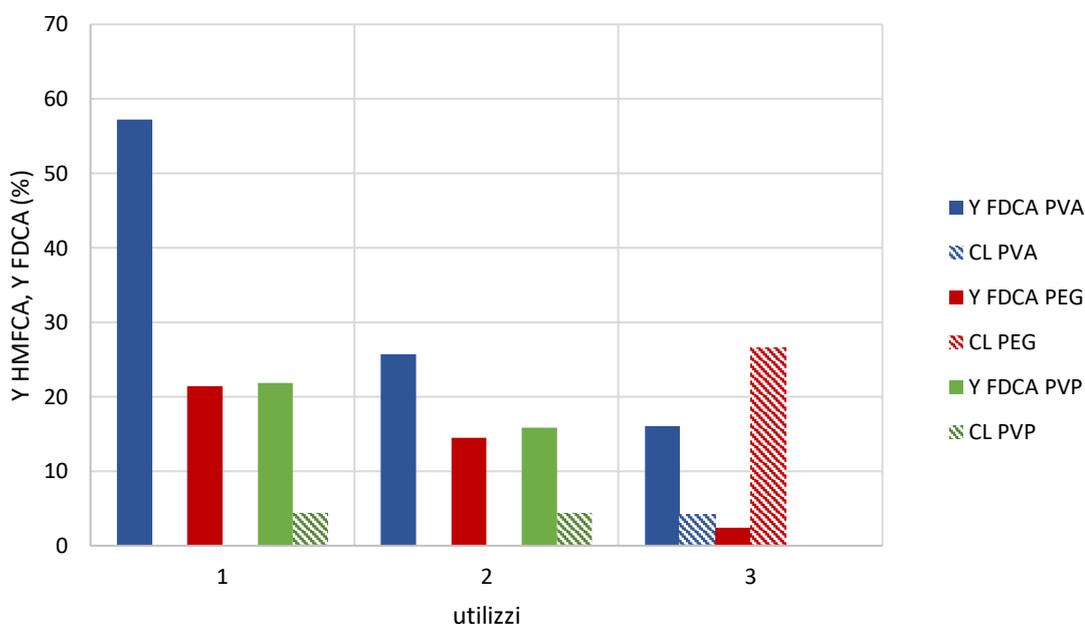


Figura 55. Effetto del riutilizzo del catalizzatore Au/AC con diversi stabilizzanti. Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t=2\text{ h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF: Au } 100:1$

Per cercare di meglio comprendere gli effetti dei diversi stabilizzanti si sono analizzati gli andamenti dell'attività catalitica in funzione delle proprietà della fase attiva metallica e dei catalizzatori supportati.

Dal grafico riportato in Figura 56 e Figura 57 si può notare la correlazione tra il diametro (XRD e TEM) delle nanoparticelle e la resa in FDCA. Dal grafico emerge una correlazione fra diametro delle nanoparticelle nel sols di Au e l'attività catalitica: al diminuire del diametro aumenta la resa in FDCA. Questo effetto è

particolarmente evidente con alcuni campioni e il PVA sembra lo stabilizzante migliore per portare a buone prestazioni catalitiche. Si nota anche che alcuni catalizzatori stabilizzati con PEG e PVP si comportano in maniera peggiore del campione preparato senza stabilizzante. Questo fa supporre un effetto dello stabilizzante sull'attività catalitica al di là della sua capacità di limitare l'accrescimento delle nanoparticelle.

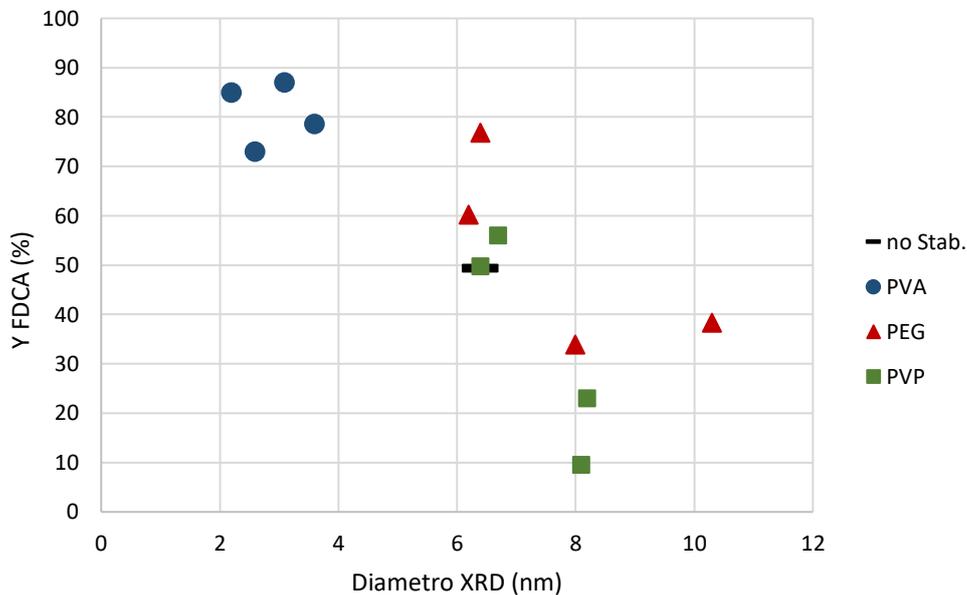


Figura 56. Correlazione tra diametro XRD delle nanoparticelle e resa di FDCA

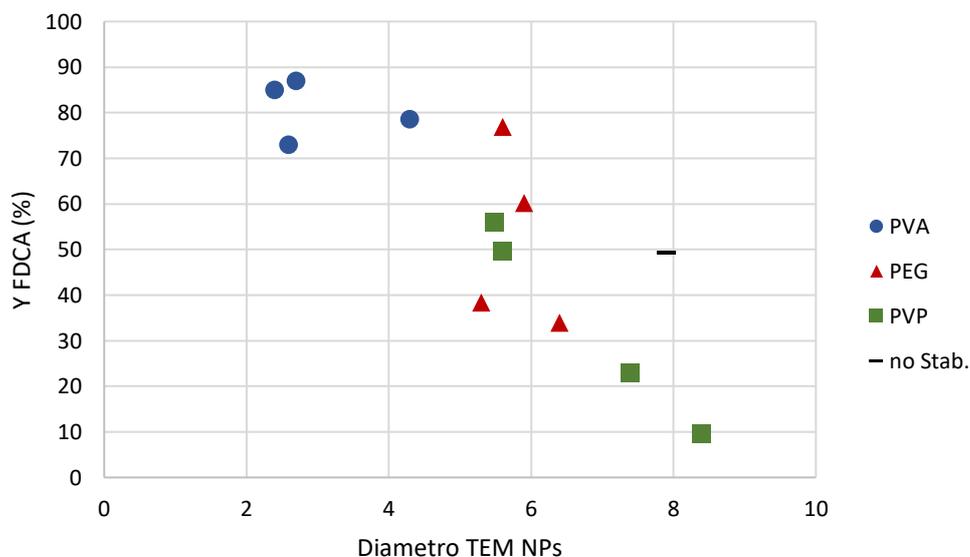


Figura 57. Correlazione tra diametro TEM delle nanoparticelle e resa di FDCA

Per cercare di meglio comprendere le motivazioni che portano a questi effetti sono state effettuate alcune caratterizzazioni più specifiche sui vari sistemi. In

particolare, sui sols di Au a rapporto metallo/stabilizzante 0.6 sono state effettuate delle misure di diametro idrodinamico (DLS) e potenziale Z al variare della temperatura per verificare se l'adsorbimento dei vari stabilizzanti sulla superficie dell' Au si modifica con questo parametro che può essere molto importante nel corso della reazione di ossidazione dell' HMF che viene svolta a temperatura superiore dei 70°C.

I risultati delle analisi sul campione stabilizzato da PVA sono riportati in Figura 58. L'andamento mostra un massimo a 30°C, e un diametro pressoché costante sopra i 50°C. Questo potrebbe essere spiegato con un graduale distacco dello stabilizzante dalle nanoparticelle a temperature alte.

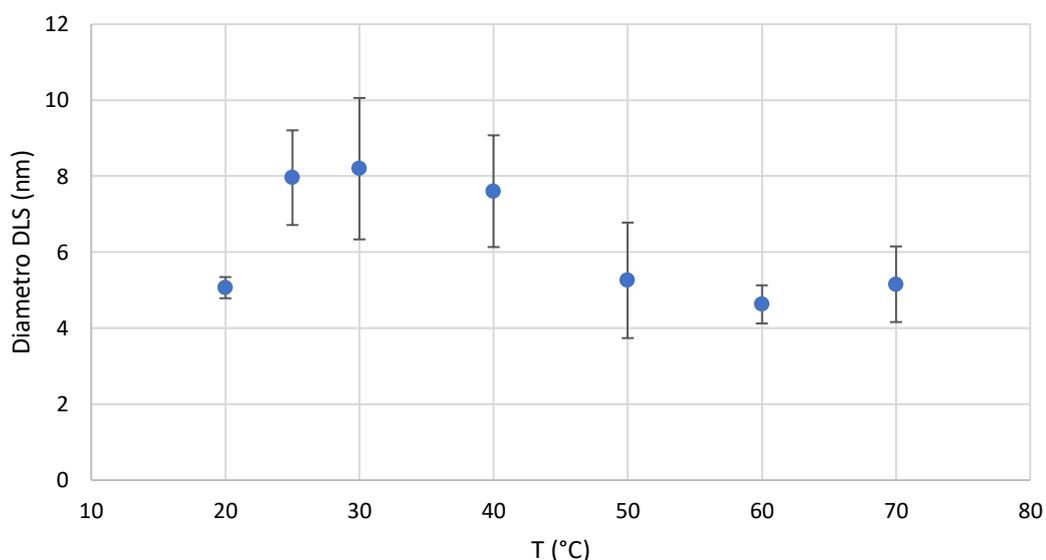


Figura 58. Effetto della temperatura sul diametro idrodinamico di nanoparticelle con rapporto PVA/Au 0.6.

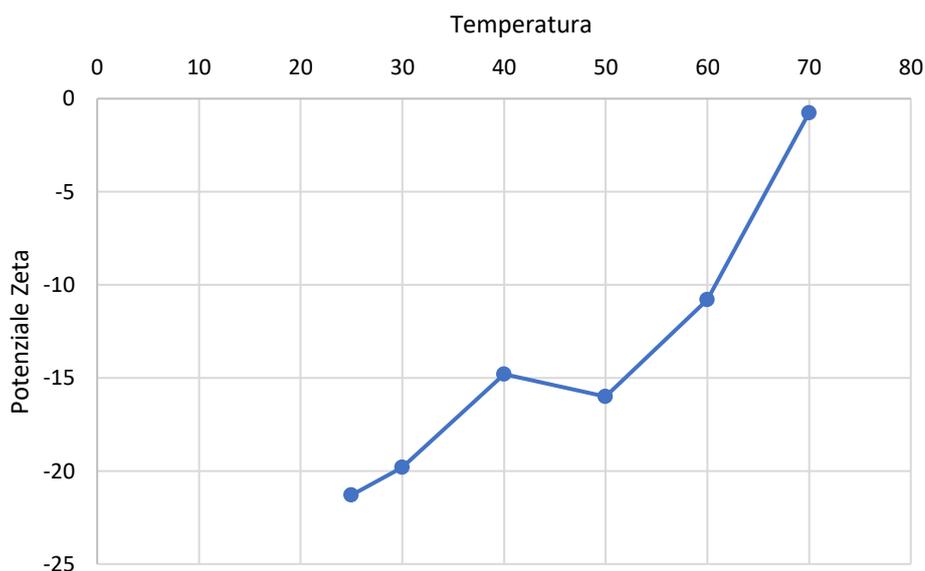


Figura 59. Effetto della temperatura sul potenziale zeta di nanoparticelle con rapporto PVA/Au 0.6

Come per il diametro anche per il potenziale zeta viene valutato l'effetto della temperatura. Dal grafico (Figura 59) si nota come il Potenziale Zeta vada a diminuire in modulo man a mano che la temperatura aumenta fino ad arrivare quasi a zero e quindi la sospensione è sempre meno stabile. Anche qui potrebbe dipendere dal fatto che aumentando la temperatura il polimero tenda a staccarsi gradualmente dalle nanoparticelle metalliche. In particolare, il PVA a temperature superiori di 50°C torna insolubile in acqua e quindi tenderà a precipitare.

Anche per la soluzione stabilizzata con PEG in rapporto PEG: Au 0,6 è stato valutato l'effetto di una eventuale rimozione dello stabilizzante nell'ambiente di reazione, verificando l'effetto della temperatura sul diametro idrodinamico delle nanoparticelle. I risultati delle analisi sono riportati in Figura 60. L'andamento mostra un massimo a 50°C. Questo potrebbe essere spiegato con un graduale distacco dello stabilizzante dalle nanoparticelle con l'aumento delle temperature.

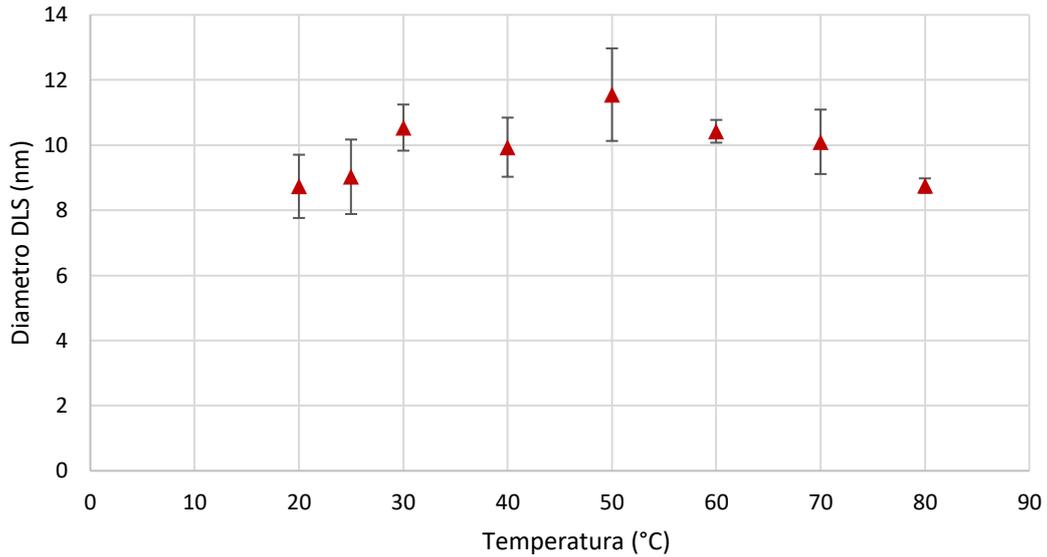


Figura 60..Effetto della temperatura sul diametro DLS di nanoparticelle con rapporto PEG/Au 0.6

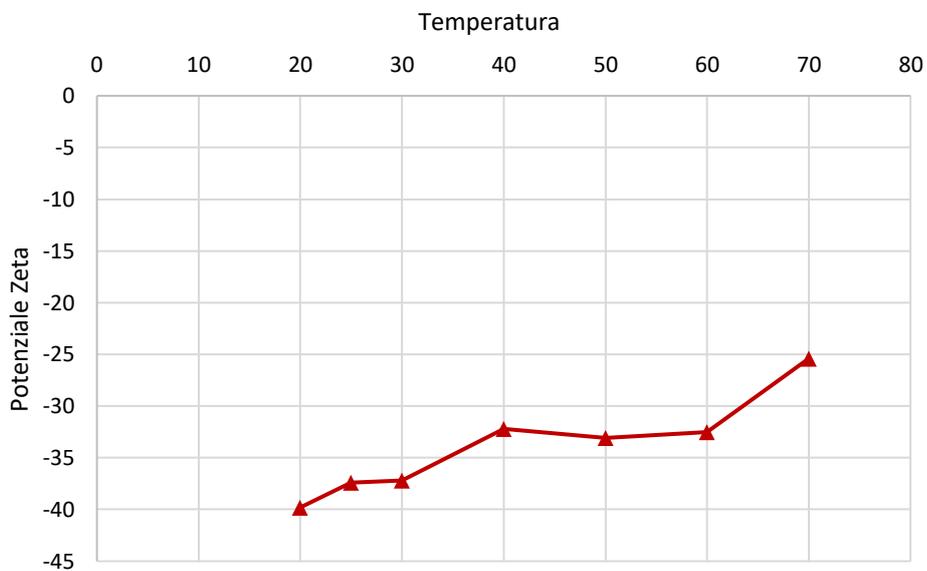


Figura 61.Effetto della temperatura sul potenziale zeta di nanoparticelle con rapporto PEG/Au 0.6

Come per il diametro anche per il potenziale zeta viene valutato l'effetto della temperatura. Dal grafico (Figura 61) si nota come il Potenziale Zeta vada a diminuire leggermente in modulo man a mano che la temperatura aumenta, ma la soluzione rimane con una buona stabilità anche a temperature più alte.

Anche per la soluzione stabilizzata con PVP in rapporto PVP:Au 0,6 è stato valutato l'effetto di una eventuale rimozione dello stabilizzante nell'ambiente di reazione, verificando l'effetto della temperatura sul diametro idrodinamico delle nanoparticelle.. I risultati delle analisi sono riportati in Figura 62. L'andamento mostra una lieve diminuzione delle dimensioni con l'aumento della temperatura dovuto dal graduale distacco del polimero dalla nanoparticella.

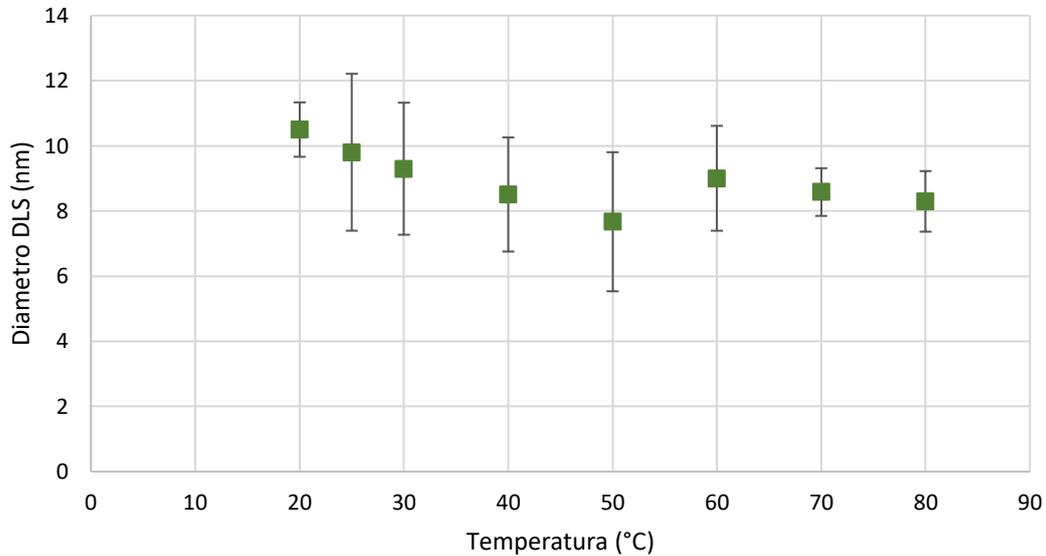


Figura 62. Effetto della temperatura sul diametro DLS di nanoparticelle con rapporto PVP/Au 0.6

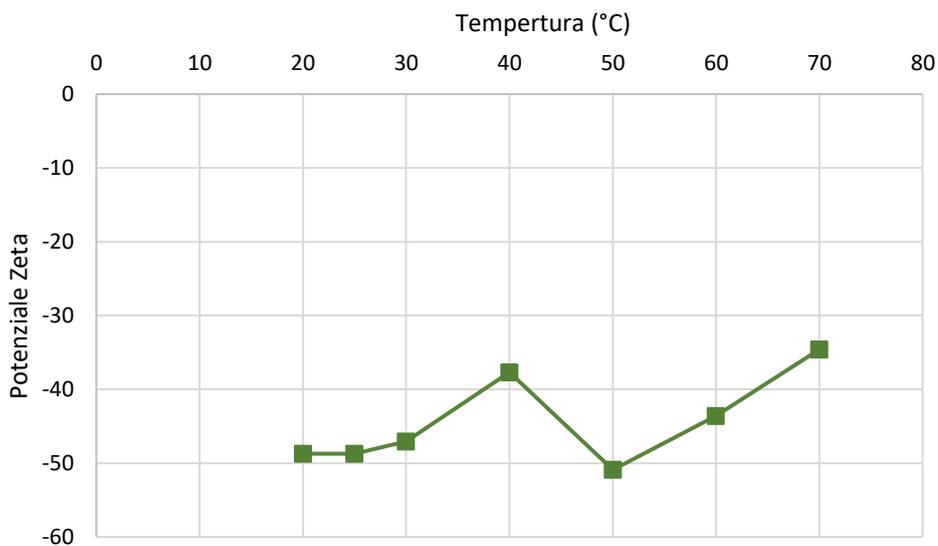


Figura 63. Effetto della temperatura sul potenziale zeta di nanoparticelle con rapporto PVP/Au 0.6

Come per il diametro anche per il potenziale zeta viene valutato l'effetto della temperatura. Dal grafico (Figura 63) si nota come il Potenziale Zeta vada a diminuire leggermente in modulo man a mano che la temperatura aumenta, ma la soluzione rimane con una buona stabilità anche a temperature più alte.

Questi dati sono confrontati in Figura 64 e Figura 65. Dalle caratterizzazioni effettuate emerge che lo stabilizzante che fornisce il sol di Au con particelle a raggio idrodinamico minore è il PVA, questo dato è in accordo con il dato di analisi TEM e XRD delle nanoparticelle supportate su C.

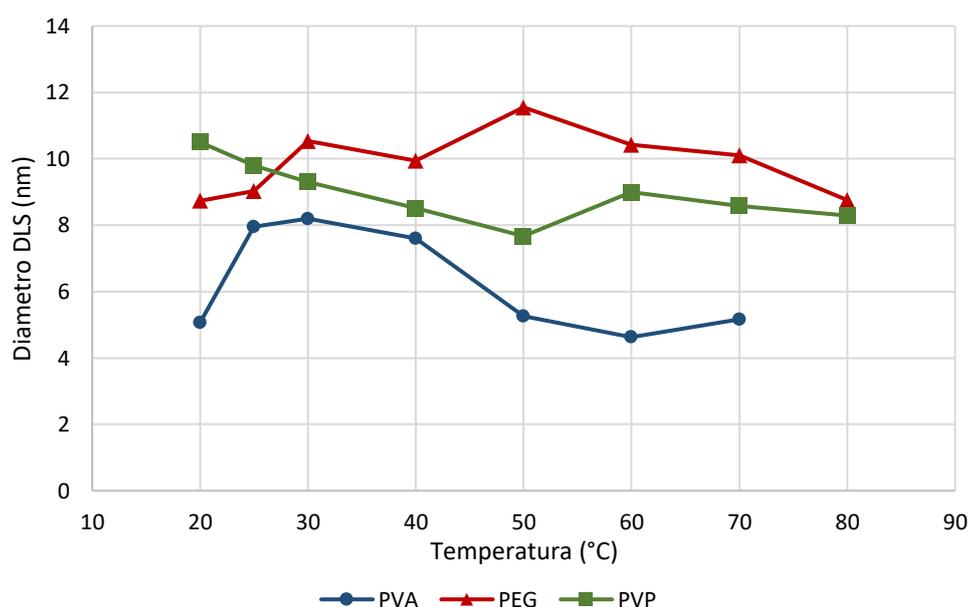


Figura 64. Effetto della temperatura sul diametro DLS delle nanoparticelle di Au stabilizzate con diversi polimeri (rapporto Au/stabilizzante 0.6)

Per quanto riguarda il potenziale zeta delle sospensioni colloidali (Figura 65) si può dire che sono tutte stabili a temperatura ambiente; quelle con PEG e PVP rimangono stabili anche a temperature maggiori invece quella con PVA viene destabilizzata a temperature maggiore. Il valore iniziale di potenziale Z dipende dal tipo di stabilizzante ma anche dal pH delle sospensioni (in questo caso tutti i campioni sono stati misurati a pH 7) che può favorire o meno la dissociazione dei gruppi funzionali presenti sulla molecola. Il valore assoluto di questo parametro può essere anche influenzato dall'adsorbimento di anioni presenti in soluzione.

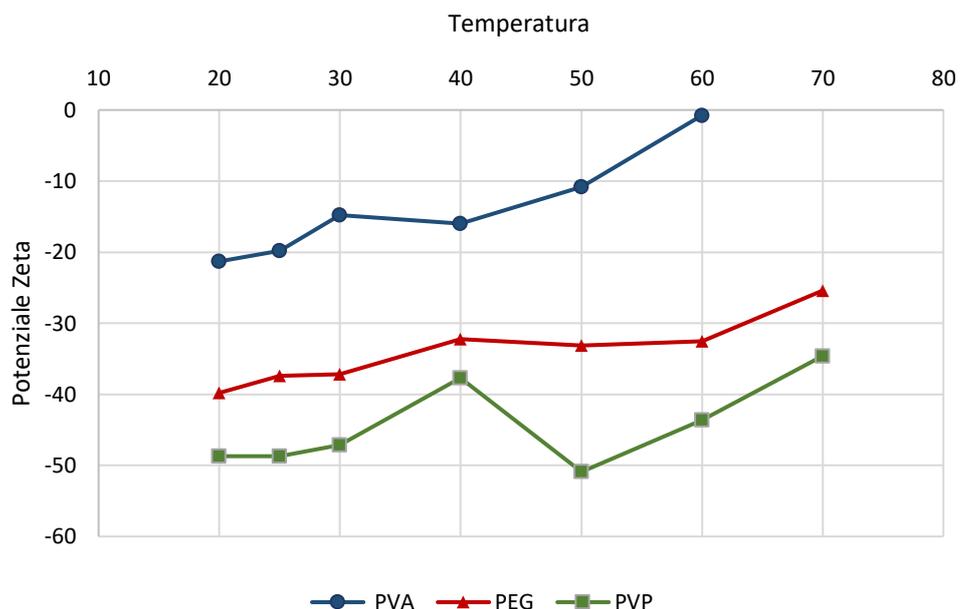


Figura 65. Effetto della temperatura sul potenziale zeta delle soluzioni colloidali, analizzato con l'ELS.

Da questi dati emerge però chiaramente un comportamento diverso del PVA rispetto agli altri polimeri, che sembrano più stabilmente assorbiti sulla nanoparticella di Au anche all'aumentare della temperatura. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che il PVA superati i 50°C non è più solubile in acqua e tende a precipitare lasciando la particella di oro più accessibile.

3.2.5 Studio delle proprietà del PVA

Poiché il PVA è risultato il miglior stabilizzante per la produzione di nanoparticelle di Au da immobilizzare sul carbone, il lavoro di ricerca è proseguito con uno studio approfondito sull'effetto delle proprietà del PVA, in particolare il grado di idrolisi e il peso molecolare del polimero, sulle caratteristiche dei catalizzatori preparati e sulla loro attività catalitica nella reazione di ossidazione dell'HMF.

Effetto del grado di idrolisi

Il PVA a diverso grado di idrolisi è stato sintetizzato in un progetto precedente. Per ottenere PVA è stata effettuata una reazione di saponificazione diretta del gruppo estereo del polivinilacetato (PVAc) come riportato nello schema in Figura 66. A seconda delle condizioni di reazione utilizzate è stato possibile ottenere un grado maggiore o minore di saponificazione e quindi di idrolisi.

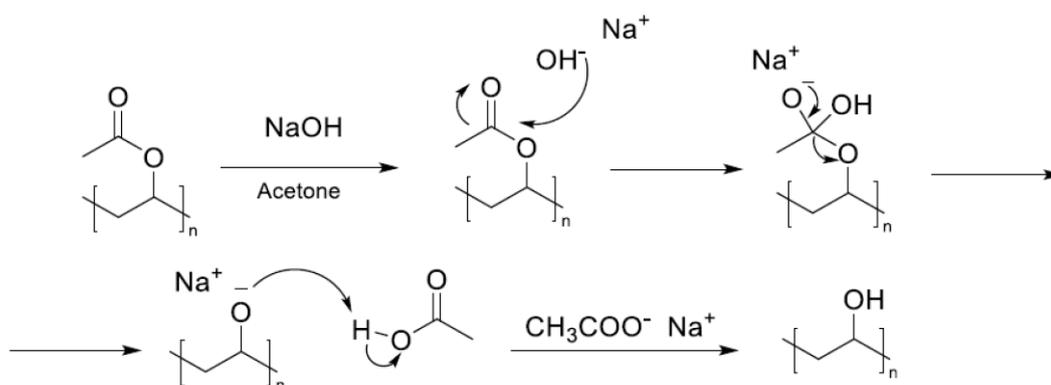


Figura 66. Meccanismo di reazione di saponificazione del PVAc

Modificando la quantità di idrossido, sono stati quindi ottenuti copolimeri di PVA-PVAc a diversa composizione, di conseguenza, i campioni di PVA a basso grado di idrolisi possiedono un maggior numero di gruppi acetato non idrolizzati, come mostrato nella dall'analisi IR sui vari campioni di PVA sintetizzati. Usando come riferimento l'intensità della band di stretching a 1729 cm⁻¹ si può infatti apprezzare il grado di idrolisi (Figura 67).

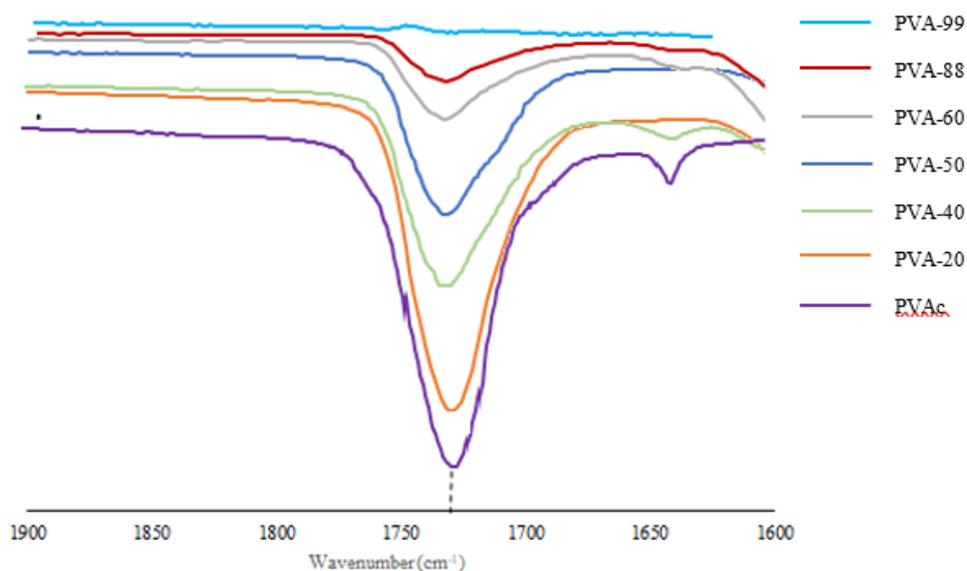


Figura 67. Spettro FT-IR del PVA a diverso grado di idrolisi. Stretching del C=O a 1729cm⁻¹

I campioni preparati sono mostrati in Tabella 12:

Catalizzatore	Idrolisi (%)	Polimero
AU/AC-PVA5 20	20	Sintetizzato
AU/AC-PVA5 40	40	Sintetizzato
AU/AC-PVA5 50	50	Sintetizzato
AU/AC-PVA5 60	60	Sintetizzato
AU/AC-PVA1	88	Commerciale
AU/AC-PVA2	99	Commerciale

Tabella 12. Catalizzatori Au/AC preparati mediante sol immobilization di Au colloidale stabilizzato con PVA a diverso grado di idrolisi. PVA: Au (wt/wt)=0,6:1, PM PVA 23300(g/ml)

Le caratteristiche dei sols di Au stabilizzati dai diversi PVA e dei catalizzatori supportati su carbone attivo, preparati utilizzando queste sospensioni sono riportati in Tabella 13. La tabella riporta il potenziale Z e il diametro idrodinamico del sol di Au ottenuto con lo specifico stabilizzante, misurato mediante DLS e la dimensione

media delle nanoparticelle metalliche dopo deposizione sul supporto misurata mediante TEM.

Catalizzatore	Idrolisi (%)	Potenziale Z (mV)	∅ Au DLS (nm)	∅ Au TEM (nm)
AU/AC-PVA5 20	20	-11.2	13	9.6
AU/AC-PVA5 40	40	-14.2	12	4.3
AU/AC-PVA5 50	50	-22.0	9	4.2
AU/AC-PVA5 60	60	-23.1	5	3.9
AU/AC-PVA1	88	-31.6	5	3.4
AU/AC-PVA2	99	-35.8	6	3.2

Tabella 13. Caratteristiche principali dei catalizzatori Au/AC preparati mediante sol immobilization di Au colloidale stabilizzato con PVA a diverso grado di idrolisi. PVA: Au (wt/wt)=0,6:1, PM PVA 23300 (g/mol)

La caratterizzazione dei campioni preparati mostra che all'aumentare del grado di idrolisi le dimensioni della nanoparticella metallica diminuiscono, ma il potenziale Z sulla superficie della nanoparticella aumenta notevolmente.

I catalizzatori sono stati testati nella reazione di ossidazione dell'HMF a 70°C per 4 ore (Figura 68, Figura 69). I risultati ottenuti mostrano una buona reattività di tutti i sistemi sintetizzati ma con delle evidenti differenze nella selettività dei prodotti principali di ossidazione ottenuti. In particolare, si nota un massimo di selettività in FDCA con il catalizzatore ottenuto utilizzando il metallo stabilizzato con PVA idrolizzato al 50%.

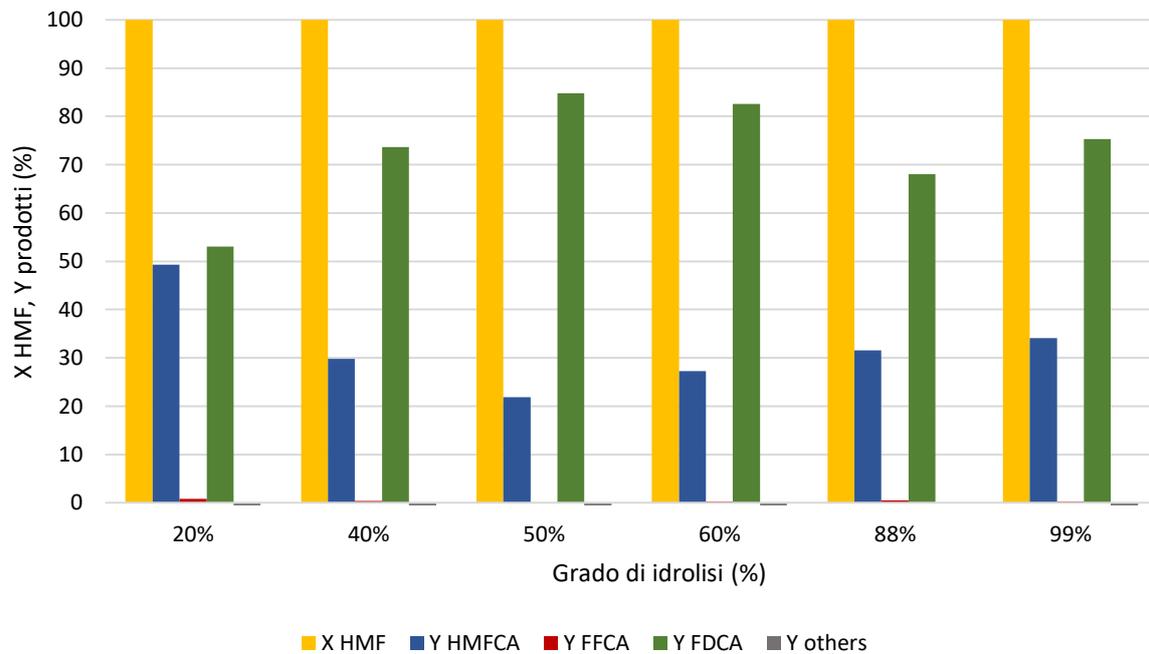


Figura 68. Effetto del diverso grado di idrolisi del PVA.

Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t=4\text{h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

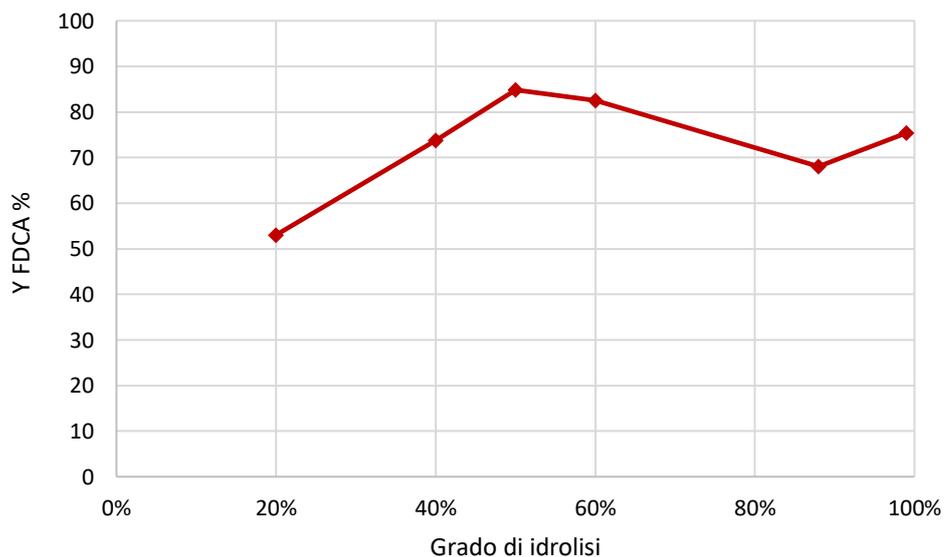


Figura 69. Effetto del grado di idrolisi sulla resa dell'FDCA

Questo risultato è abbastanza simile a quello ottenuto nella riduzione del nitrofenolo in un lavoro precedente e riportato in Figura 70 ma con minori differenze fra i campioni migliori (50-60%) e quelli peggiori. Questo andamento potrebbe essere spiegato dal fatto che le due reazioni sono svolte a temperature diverse, l'ossidazione a 70°C e la riduzione invece a 25°C. Nella riduzione del nitrofenolo si nota una netta differenza tra il catalizzatore con PVA idrolizzato al 20% o quello al 99% e quello al 60%, invece nell'ossidazione dell'HMF la differenza è molto meno marcata. Questo andamento potrebbe avvalorare l'ipotesi che ad alte temperature lo stabilizzante si distacchi dalle nanoparticelle lasciandole più accessibili ed il fattore che influenza principalmente le prestazioni catalitiche sia la dimensione delle nanoparticelle d'oro

Si può notare anche che il catalizzatore con PVA al 50% sia migliore anche di quello al 99% e che quindi la presenza di un giusto numero di gruppi esterei nel polimero vada a migliorare l'attività catalitica della nanoparticella.

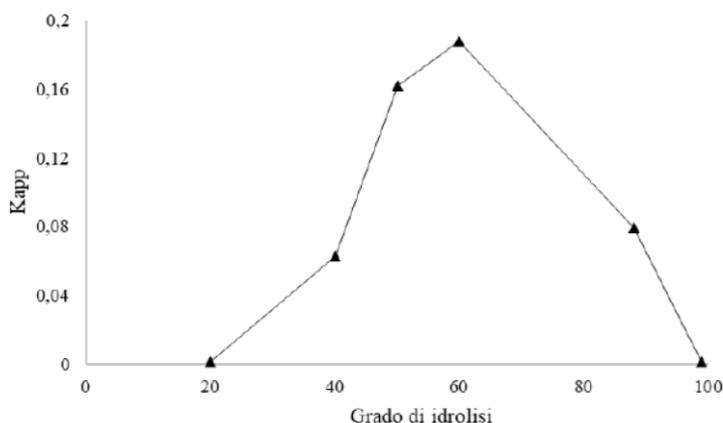


Figura 70. Effetto del grado di idrolisi sui catalizzatori Au/AC stabilizzati con PVA a diversi gradi di idrolisi, testato nella reazione di riduzione del nitrofenolo.

Effetto del peso molecolare dello stabilizzante (PVA)

In questa parte del lavoro è stata valutata l'influenza della variazione del peso molecolare del PVA idrolizzato al 99% sulle caratteristiche e attività catalitica dei catalizzatori preparati. Anche in questo caso i catalizzatori sono stati preparati nel corso di un lavoro precedente che ha portato alla determinazione della correlazione delle proprietà dei sistemi polimerici con quella dei catalizzatori nanostrutturati per la reazione modello di riduzione del nitrofenolo.

I campioni studiati sono riportati in Tabella 14 che mostra come i campioni PVA2 e PVA3, caratterizzati rispettivamente da un peso molecolare compreso tra 13000-23000 e tra 31000-50000, generino nanoparticelle di dimensioni molto piccole. In generale si può dire che l'impiego di PVA a peso molecolare più elevato porta all'ottenimento di sistemi a dimensioni maggiori.

<i>Catalizzatore</i>	<i>M_n</i>	<i>∅ Au TEM (nm)</i>	<i>∅ Au XRD (nm)</i>
<i>PVA2</i>	13000-23000	3.2	-
<i>PVA3</i>	31000-50000	3.8	-
<i>PVA7</i>	92300	4.2	4.4
<i>PVA4</i>	146000-186000	5.7	5.9

Tabella 14. Catalizzatori Au/AC preparati mediante sol immobilization di Au colloidale stabilizzato con PVA idrolizzato al 99% a diverso peso molecolare. PVA:Au (wt/wt)=0,6:1

I catalizzatori sono stati testati nella reazione di ossidazione dell'HMF. I risultati, riportati in Figura 71 e Figura 72, mostrano un andamento molto simile per tutti i catalizzatori con un massimo di resa in FDCA per il polimero a peso molecolare 31-50k g/mol.

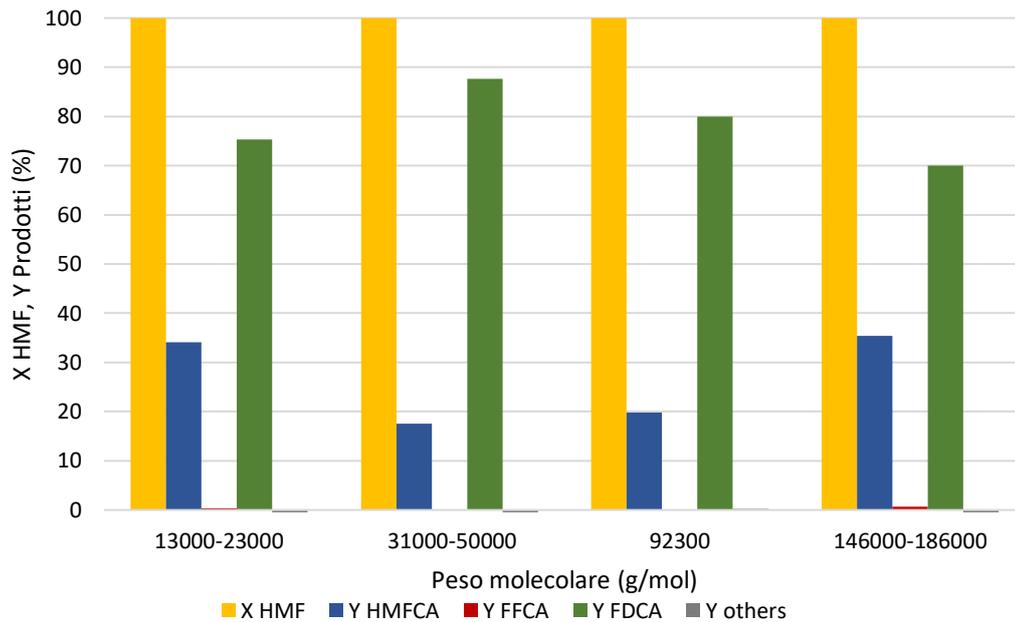


Figura 71. Effetto del peso molecolare del PVA.
 Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t=4\text{h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

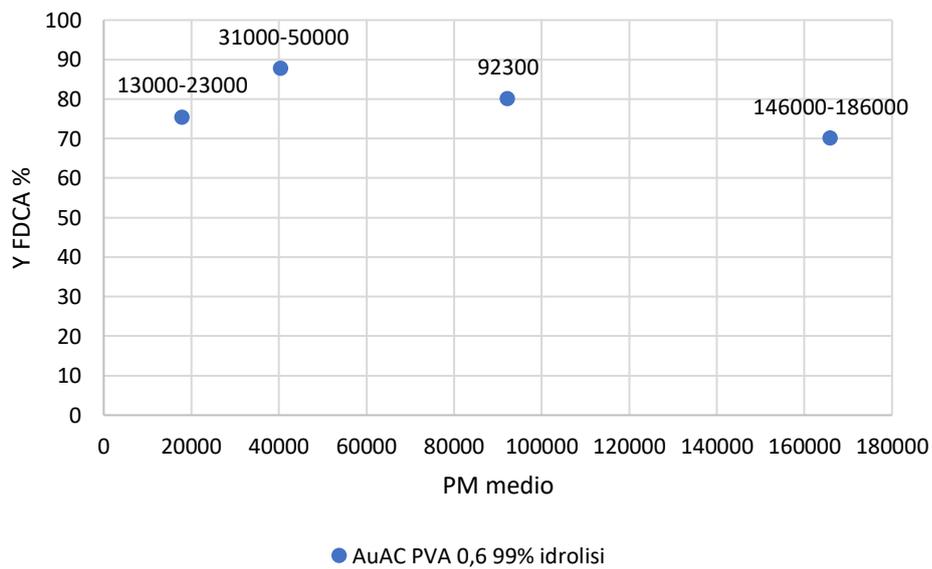


Figura 72. Effetto del peso molecolare del PVA sulla resa di FDCA.

Bibliografia

1. Signoretto, M., Menegazzo, F., Di Michele, A. & Fioriniello, E. Effects of Support and Synthetic Procedure for Sol-Immobilized Au Nanoparticles. *Catalysts* **6**, 87 (2016).
2. Rahme, K., Gauffre, F., Marty, J.-D., Payré, B. & Mingotaud, C. A Systematic Study of the Stabilization in Water of Gold Nanoparticles by Poly(Ethylene Oxide)–Poly(Propylene Oxide)–Poly(Ethylene Oxide) Triblock Copolymers. *J. Phys. Chem. C* **111**, 7273–7279 (2007).
3. Koczkur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L. & Skrabalak, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Trans.* **44**, 17883–17905 (2015).
4. Dasog, M., Hou, W. & Scott, R. W. J. Controlled growth and catalytic activity of gold monolayer protected clusters in presence of borohydride salts. *Chem. Commun.* **47**, 8569–8571 (2011).

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono stati studiati gli effetti dello stabilizzante polimerico utilizzato nel corso della sintesi di nanoparticelle a base di Au sulle proprietà dei catalizzatori supportati finali e sull'attività catalitica di questi ultimi nella reazione di ossidazione selettiva dell'5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5 furandicarbossilico (FDCA).

I catalizzatori sono stati sintetizzati mediante la tecnica di sol immobilization (Figura 73) caratterizzata da una fase iniziale nella quale si ottiene la soluzione colloidale di nanoparticelle di oro metallico stabilizzate ed una successiva in cui la fase attiva viene immobilizzata su un supporto scelto.

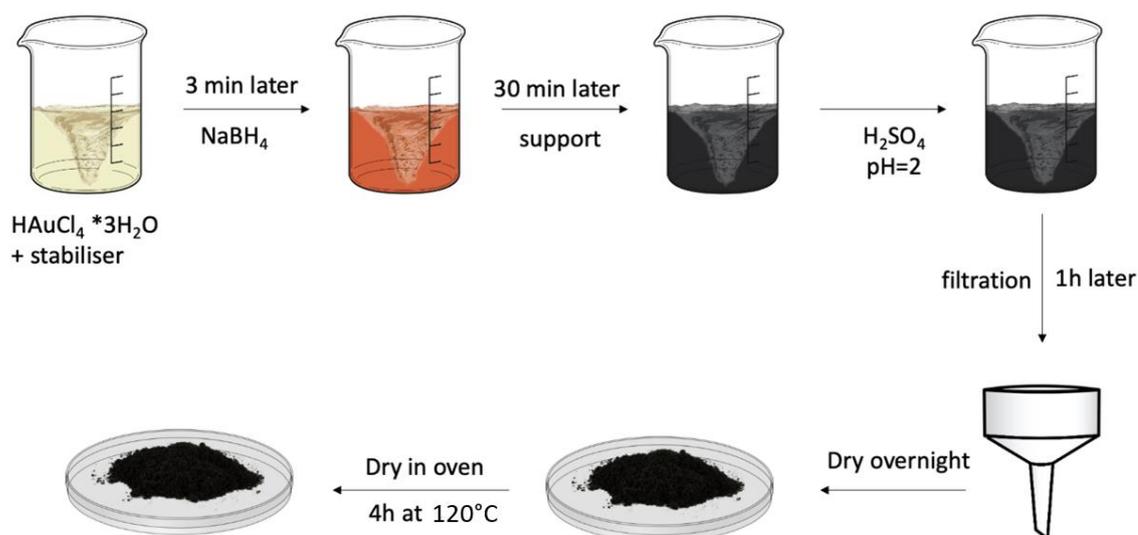


Figura 73. Schema di sintesi di catalizzatori a base di oro mediante tecnica sol-immobilization

I polimeri utilizzati come stabilizzanti sono il polivinilcol (PVA), il polietilenglicole (PEG) e il polivinilpirrolidone (PVP). I tre polimeri hanno una struttura chimica diversa e quindi interagiscono in maniera differente con le nanoparticelle. Per quanto riguarda il PVA l'interazione avviene principalmente tramite i gruppi -OH. Il PEG interagisce debolmente con le nanoparticelle e la sua funzione principale è quella di fornire una stabilizzazione sterica. Al contrario, il PVP è noto per essere un donatore di elettroni attraverso il suo gruppo C=O e il gruppo N sul residuo pirrolidone, quindi fornirà sia una stabilizzazione elettrostatica sia una sterica (Figura 74).

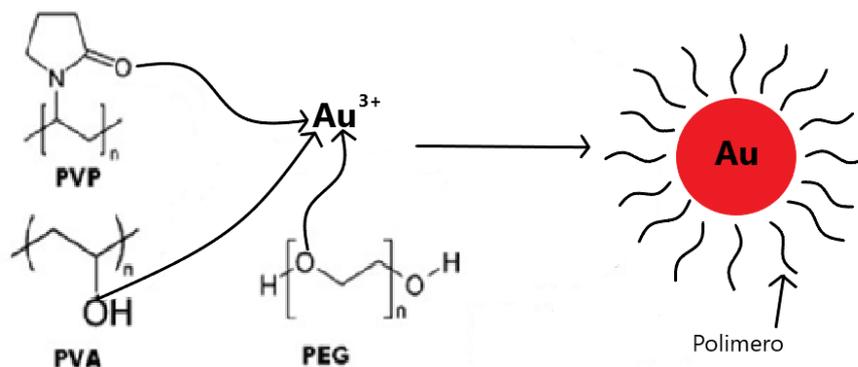


Figura 74. Meccanismo di stabilizzazione delle nanoparticelle

In questa parte del lavoro oltre all'effetto del polimero usato come stabilizzante, è stato valutato anche l'effetto del rapporto in peso polimero:metallo, cambiando quindi la quantità di polimero usata durante la sintesi. I catalizzatori sintetizzati sono raggruppati in Tabella 15.

Catalizzatore	Polimero stabilizzante e	Rapporto in peso polimero:oro	\varnothing Au XRD (nm)	\varnothing Au TEM (nm)
Au/AC	No stabilizzante		6,4	7,9
Au/AC-PVA 0,3	PVA	0,3:1	3,6	4,3
Au/AC-PVA 0,6	PVA	0,6:1	3,1	2,7
Au/AC-PVA 1,2	PVA	1,2:1	2,6	2,6
Au/AC-PVA 2,4	PVA	2,4:1	2,2	2,4
Au/AC-PEG 0,3	PEG	0,3:1	10,3	5,3
Au/AC-PEG 0,6	PEG	0,6:1	6,4	5,6
Au/AC-PEG 1,2	PEG	1,2:1	6,2	5,9
Au/AC-PEG 2,4	PEG	2,4:1	7,5	6,4
Au/AC-PVP 0,3	PVP	0,3:1	6,7	5,5
Au/AC-PVP 0,6	PVP	0,6:1	6,4	5,6
Au/AC-PVP 1,2	PVP	1,2:1	8,2	7,4
Au/AC-PVP 2,4	PVP	2,4:1	8,1	8,4

Tabella 15. Catalizzatori a base di Au supportati su Carbone Attivo, stabilizzati con PVA, PEG e PVP, sintetizzati tramite sol-immobilization. Diametri delle NPs caratterizzati con XRD e TEM.

La sintesi di nanoparticelle avviene in due step principali: la nucleazione e l'accrescimento; lo stabilizzante ha il compito di andare a limitare la fase di accrescimento della nanoparticella ed evitarne la coagulazione.

Per cercare di comprendere al meglio gli effetti dei diversi stabilizzanti si sono analizzati gli andamenti dell'attività catalitica in funzione delle proprietà della fase attiva metallica e dei catalizzatori supportati.

Dal grafico riportato in Figura 75 si può notare la correlazione tra il diametro (TEM) delle nanoparticelle e la resa in FDCA. Tutti i catalizzatori portano ad una completa conversione dell'HMF nelle condizioni di reazione studiate ($X_{\text{HMF}}=100\%$). Emerge una correlazione fra diametro delle di Au e l'attività catalitica: al diminuire del diametro aumenta la resa in FDCA. Questo effetto è particolarmente evidente con alcuni campioni e il PVA sembra lo stabilizzante migliore per portare a buone prestazioni catalitiche. Si nota anche che alcuni catalizzatori stabilizzati con PEG e PVP si comportano in maniera peggiore del campione preparato senza stabilizzante. Inoltre, i catalizzatori con il PEG mostrano un netto peggioramento della resa con l'aumento di stabilizzante, nonostante le dimensioni delle nanoparticelle siano circa le stesse. Questo fa supporre un effetto dello stabilizzante sull'attività catalitica al di là della sua capacità di limitare l'accrescimento delle nanoparticelle.

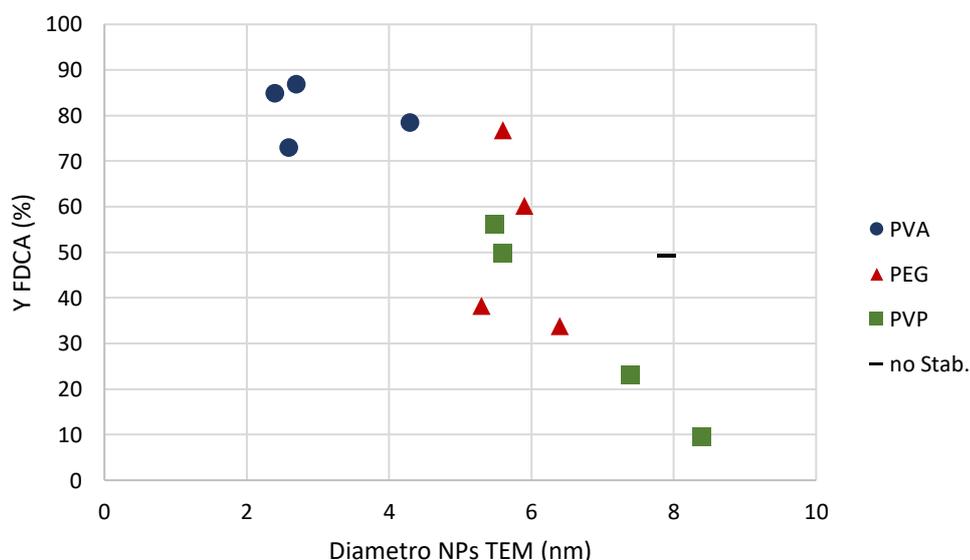


Figura 75. Correlazione tra diametro TEM delle nanoparticelle e resa di FDCA

Sui catalizzatori più attivi, cioè quelli con un rapporto polimero: Au di 0,6 sono state portati avanti alcuni test per studiare l'effetto delle condizioni di reazione.

Per prima cosa è stato effettuato uno studio del tempo di reazione sulla reattività del catalizzatore, facendo reazioni con tempi variabili da 0 a 4 ore alla temperatura di 70°C. La conversione di HMF è risultata sempre al 100% anche nella reazione a tempo 0 (si intende arrivare a temperatura poi mettere subito in ghiaccio) e che quindi il reagente si converte velocemente in HMFCa già durante la fase di riscaldamento. La parte lenta della reazione, cioè l'ulteriore ossidazione del gruppo alcolico del HMFCa, procede linearmente con il tempo di reazione. Tra i tre catalizzatori testati emerge una maggiore velocità di reazione nel catalizzatore stabilizzato con PVA.

Per valutare gli effetti della temperatura sui catalizzatori sono state effettuate reazioni a temperature diverse con un tempo di reazione di 2 ore. Dagli andamenti in Figura 76 si può notare come i catalizzatori a base di PVA abbiano prestazioni catalitiche migliori dei catalizzatori a base di PVP e PEG a tutte le temperature studiate, con un andamento prevedibile secondo l'equazione cinetica.

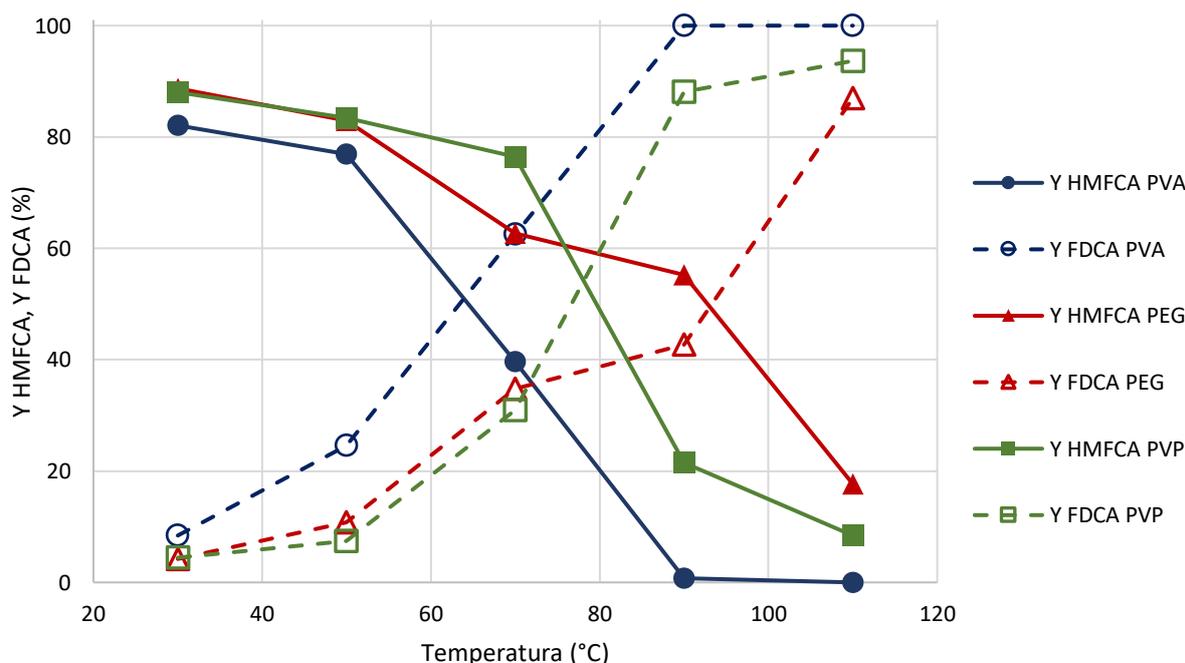


Figura 76. Effetto della temperatura di reazione su catalizzatori Au/AC 0.6 con diverso stabilizzante

Condizioni di reazione: $P=10$ bar, $t=2$ h, NaOH:HMF 4:1, HMF: Au 100:1

Per cercare di meglio comprendere le motivazioni che portano a questi effetti sono state effettuate alcune caratterizzazioni più specifiche sui vari sistemi. In particolare, sui sols di Au a rapporto stabilizzante/metallo 0.6 sono state effettuate delle misure di diametro idrodinamico (DLS) e potenziale Z al variare della temperatura per verificare se l'adsorbimento dei vari stabilizzanti sulla superficie dell' Au si modifica con questo parametro che può essere molto importante nel corso della reazione di ossidazione dell' HMF che viene svolta a temperatura superiore dei 70°C. Si è visto che durante la rampa di temperatura il diametro idrodinamico non cambiava notevolmente. Per quanto riguarda il potenziale zeta Figura 77 si può dire che quelle con PEG e PVP non hanno grandi variazioni del potenziale superficiale anche a temperature maggiori invece quella con PVA il potenziale diminuisce molto arrivando quasi allo 0 a temperature maggiore.

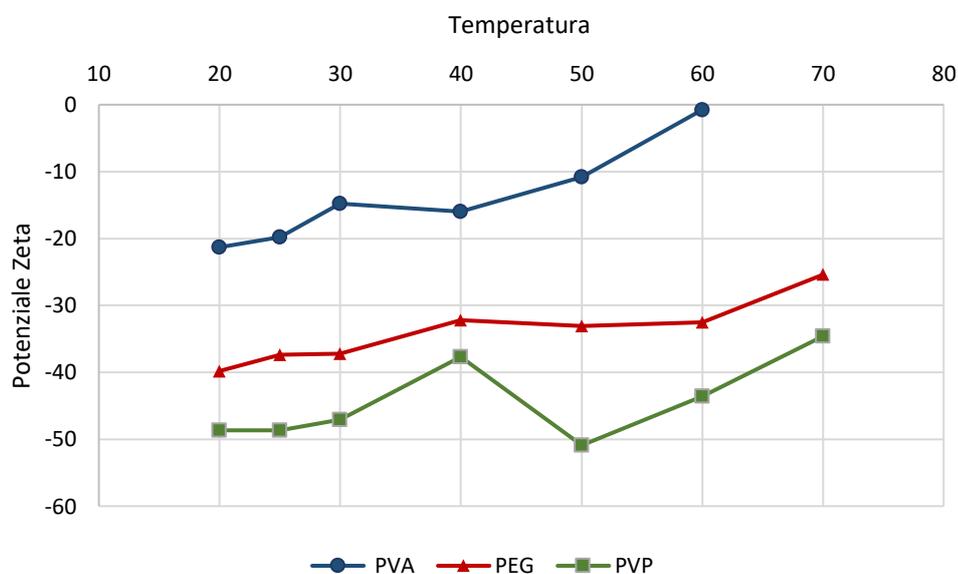


Figura 77. Effetto della temperatura sul potenziale zeta delle soluzioni colloidali, analizzato con l'ELS.

Poiché il PVA è risultato il miglior stabilizzante per la produzione di nanoparticelle di Au da immobilizzare sul carbone, il lavoro di ricerca è proseguito con uno studio approfondito sull'effetto delle proprietà del PVA, in particolare il grado di idrolisi e il peso molecolare del polimero, sulle caratteristiche dei catalizzatori preparati e sulla loro attività catalitica nella reazione di ossidazione dell' HMF.

Per ottenere PVA è stata effettuata una reazione di saponificazione diretta del gruppo estereo del polivinilacetato (PVAc) e a seconda delle condizioni di reazione

utilizzate è stato possibile ottenere un grado maggiore o minore di saponificazione e quindi di idrolisi.

I campioni preparati sono mostrati in Tabella 16.

Catalizzatore	Idrolisi (%)	Potenziale Z (mV)	∅ Au DLS (nm)	∅ Au TEM (nm)
Au/AC-PVA5 20	20	-11.2	13	9.6
Au/AC-PVA5 40	40	-14.2	12	4.3
Au/AC-PVA5 50	50	-22.0	9	4.2
Au/AC-PVA5 60	60	-23.1	5	3.9
Au/AC-PVA1	88	-31.6	5	3.4
Au/AC-PVA2	99	-35.8	6	3.2

Tabella 16. Catalizzatori Au/AC preparati mediante sol immobilization di Au colloidale stabilizzato con PVA a diverso grado di idrolisi. PVA: Au (wt/wt)=0,6:1, PM PVA 23300(g/ml)

I catalizzatori sono stati testati nella reazione di ossidazione dell'HMF a 70°C per 4 ore. I risultati in ottenuti mostrano una buona reattività di tutti i sistemi sintetizzati ma con delle evidenti differenze nella resa dei prodotti principali di ossidazione ottenuti. In particolare, si nota un massimo di selettività in FDCA con il catalizzatore ottenuto utilizzando il metallo stabilizzato con PVA idrolizzato al 50%.

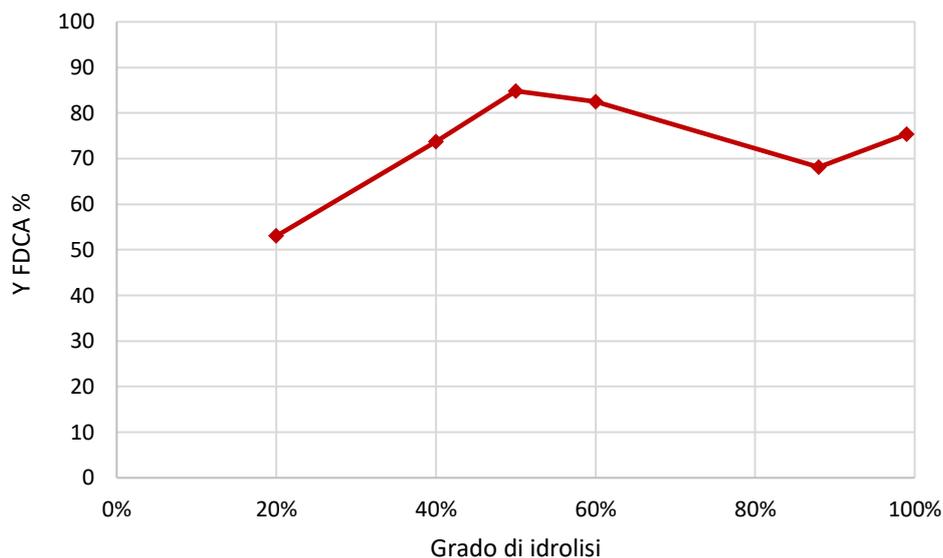


Figura 78. Effetto del diverso grado di idrolisi del PVA sulla resa di FDCA.

Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t=4\text{h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

Questo risultato è abbastanza simile a quello ottenuto nella riduzione del nitrofenolo in un lavoro precedente ma con minori differenze fra i campioni migliori (50-60%) e quelli peggiori. Questo andamento potrebbe essere spiegato dal fatto che le due reazioni sono svolte a temperature diverse, l'ossidazione a 70°C e la riduzione invece a 25°C . Si può notare anche che il catalizzatore con PVA al 50% sia migliore anche di quello al 99% e che quindi la presenza di un giusto numero di gruppi esterei nel polimero vada a migliorare l'attività catalitica della nanoparticella.

È stata valutata anche l'influenza della variazione del peso molecolare del PVA idrolizzato al 99% sulle caratteristiche e sull'attività catalitica dei catalizzatori.

I campioni studiati sono riportati in Tabella 17:

Catalizzatore	M_n	$\varnothing\text{ TEM (nm)}$	$\varnothing\text{ XRD (nm)}$
PVA2	13000-23000	3.2	-
PVA3	31000-50000	3.8	-
PVA7	92300	4.2	4.4
PVA4	146000-186000	5.7	5.9

Tabella 17. Catalizzatori Au/AC preparati mediante sol immobilization di Au colloidale stabilizzato con PVA idrolizzato al 99% a diverso peso molecolare. $\text{PVA:Au (wt/wt)}=0,6:1$

I catalizzatori sono stati testati nella reazione di ossidazione dell'HMF. I risultati, riportati in Figura 79, mostrano un andamento molto simile per tutti i catalizzatori con un massimo di resa in FDCA per il polimero a peso molecolare 31-50k g/mol.

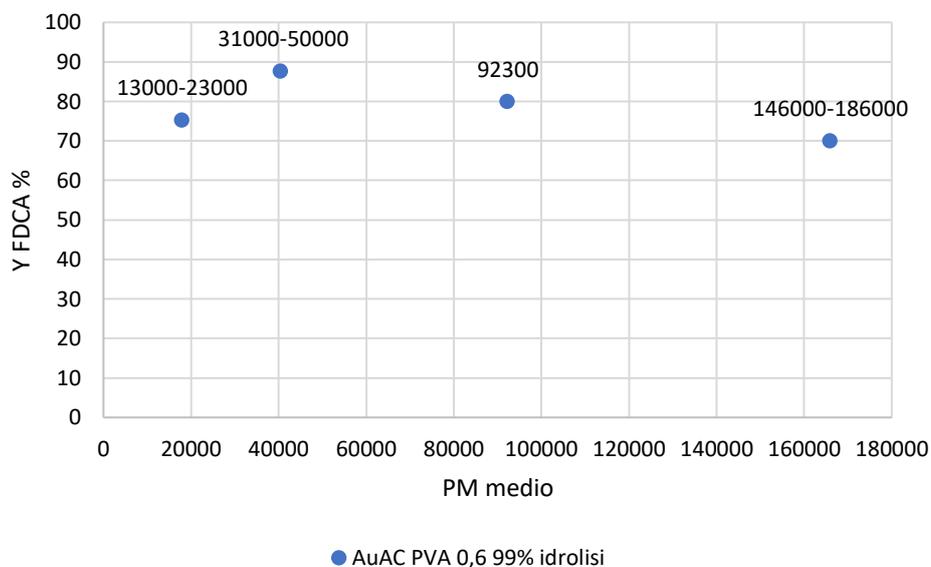


Figura 79. Effetto del peso molecolare del PVA.

Condizioni di reazione: $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ bar}$, $t=4\text{h}$, $\text{NaOH:HMF } 4:1$, $\text{HMF:Au } 100:1$

Si può concludere dicendo che l'uso del metodo di sol immobilization per la sintesi di nanoparticelle d'oro supportate ci ha permesso di studiare come l'agente stabilizzante influenza le proprietà del catalizzatore e le prestazioni catalitiche per una serie di importanti reazioni catalitiche modello. Si è visto che il rapporto in peso polimero: Au influisce molto sia in termini di controllo della morfologia finale del catalizzatore, sia in termini di prestazioni catalitiche. Poiché dal confronto tra gli stabilizzanti è emerso che il migliore fosse il polivinilalcol si è studiato l'effetto delle proprietà dello stesso. Dalle proprietà analizzate si è visto che non c'è particolare differenza nell'attività catalitica al variare del peso molecolare; la resa in FDCA è invece molto influenzata dal grado di idrolisi del PVA, con un massimo nel catalizzatore con PVA idrolizzato al 50%.