

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM-71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale

Tesi di laurea sperimentale

Presentata da:

Alice Lolli

Relatore:

Dott.ssa Stefania Albonetti

Correlatori:

Prof. Fabrizio Cavani

Dott. Thomas Pasini

Sessione II

Anno Accademico 2010-2011

Parole Chiave

Sintesi di nanoparticelle

Catalizzatori Au/Cu supportati

Ossidazione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale

Valorizzazione delle biomasse

Sintesi dell'acido 2,5-furandicarbossilico

SOMMARIO

SCOPO DELLA TESI	1
CAPITOLO 1	4
VALORIZZAZIONE DELLE BIOMASSE	4
1.1 INTRODUZIONE	4
1.2 UTILIZZO DI BIOMASSE PER LA PRODUZIONE DI PRODOTTI CHIMICI	5
1.3 IL CONCETTO DI BIORAFFINERIA	6
1.4 CONVERSIONE DI BIOMASSE	9
1.4.1 Polisaccaridi	9
1.4.2 Lignina	12
1.4.3 Oli vegetali	12
1.4.4 Zuccheri	13
1.4.5 Terpeni	13
1.4.6 Acidi policarbossilici	14
1.4.7 Glicerolo	14
1.4.8 Furani	14
1.5 IDROSSIMETIL FURFURALE (HMF)	16
1.5.1 Sintesi	16
1.5.2 Applicazioni sintetiche dell'HMF	18
CAPITOLO 2	26
CATALIZZATORI A BASE DI ORO	26
2.1 INTRODUZIONE	26
2.2 PROPRIETÀ DELL'ORO	26
2.3 PROPRIETÀ DELLE NANOPARTICELLE DI ORO SUPPORTATE	27
2.3.1 Effetto delle dimensioni delle nanoparticelle	28
2.3.2 Interazioni con il supporto	28
2.3.3 La natura dei siti attivi	29
2.3.4 Preparazione di catalizzatori supportati	30
2.4 REAZIONI CATALIZZATE DALL'ORO	33
2.4.1 Idrogenazione	33
2.4.2 Reazioni che coinvolgono il monossido di carbonio	34
2.4.3 Ossidazione selettiva	37
Eossidazione	37
Attivazione del legame C-H	38

<i>Ossidazione parziale di alcoli ed aldeidi</i>	39
2.5 CATALIZZATORI BIMETALLICI	41
2.6 REAZIONI CATALIZZATE DA SISTEMI BIMETALLICI AU-CU	42
CAPITOLO 3	49
SINTESI DI SOSPENSIONI NANOMETRICHE	49
3.1 INTRODUZIONE.....	49
3.2 SINTESI DI NANOPARTICELLE MONOMETALLICHE.....	50
3.2.1 <i>Sintesi sol-gel</i>	50
3.2.2 <i>Microemulsioni</i>	51
3.2.3 <i>Sintesi solvotermale</i>	51
3.2.4 <i>Sintesi in fase vapore</i>	52
3.2.5 <i>Sintesi in polioli</i>	52
3.2.6 <i>Sintesi in acqua</i>	53
3.3 SINTESI DI NANOPARTICELLE BIMETALLICHE	58
3.3.1 <i>Sintesi di nanoparticelle Au-Cu</i>	62
CAPITOLO 4	66
PARTE SPERIMENTALE.....	66
4.1 INTRODUZIONE.....	66
4.2 MATERIE PRIME UTILIZZATE	67
4.3 SINTESI DELLE NANOPARTICELLE.....	68
4.4 CARATTERIZZAZIONE DELLE SOSPENSIONI DI NANOPARTICELLE METALLICHE.....	71
4.4.1 <i>DLS (Dynamic Light Scatteing)</i>	71
4.4.2 <i>XRD (X-Ray Diffraction)</i>	75
<i>La diffrattometria di raggi X (XRD) è una tecnica molto utilizzata per lo studio delle proprietà</i> <i>di massa di massa di un solido. Questa tecnica permette di determinare:</i>	75
4.4.3 <i>XRF (X-Ray Fluorescence)</i>	76
4.5 PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI SUPPORTATI	78
4.6 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI.....	79
4.6.1 <i>Area superficiale</i>	80
4.6.2 <i>XRD (X-Ray Diffraction)</i>	80
4.6.3 <i>TGA/DTA</i>	81
4.6.4 <i>Transmission Electron Microscopy (TEM)</i>	81
4.7 TEST CATALITICI	82
4.7.1 <i>Analisi della miscela di reazione</i>	83
CAPITOLO 5	87
RISULTATI E DISCUSSIONE.....	87
5.1 INTRODUZIONE.....	87

5.2 STUDIO DELLA SINTESI DELLE NANOPARTICELLE	88
5.2.1 Analisi mediante <i>Dynamic Light Scattering (DLS)</i>	89
5.2.2 Analisi mediante <i>Diffrazione ai Raggi X (XRD)</i>	90
5.2.3 Analisi mediante <i>Fluorescenza ai Raggi X (XRF)</i>	92
5.3 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI SUPPORTATI.....	93
5.3.1 Sistemi Au e Au/Cu supportati su TiO_2	94
5.3.2 Sistemi Au e Au/Cu supportati su CeO_2	101
5.4 PROVE CATALITICHE	108
5.4.1 <i>Introduzione</i>	108
5.4.2 <i>Attività catalitica dei sistemi Au e AuCu supportati su TiO_2</i>	114
5.4.3 <i>Attività catalitica dei sistemi Au e AuCu supportati su CeO_2</i>	120
CONCLUSIONI	131

SCOPO DELLA TESI

Al giorno d'oggi i combustibili fossili come carbone, olio e gas naturale forniscono più del 75% dell'energia mondiale¹. Tuttavia, 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. Per questo motivo la conversione delle biomasse per produrre energia e prodotti chimici sta diventando una valida alternativa per diversificare le fonti energetiche e ridurre il surriscaldamento globale. Le biomasse, infatti, oltre ad essere una fonte rinnovabile, generano minori emissioni di gas serra rispetto ai combustibili fossili, perché la CO₂ rilasciata nei processi di utilizzo viene bilanciata da quella consumata nel processo di crescita delle biomasse stesse.

Lo sfruttamento delle biomasse per la produzione di building blocks per la chimica suscita particolare interesse, poiché le molecole ottenute sono già parzialmente funzionalizzate; ciò significa che la sintesi di prodotti chimici specifici richiede un minor numero di stadi rispetto ai building blocks petroliferi, con conseguente diminuzione di prodotti di scarto e sottoprodotti³. Inoltre, i prodotti che ne derivano hanno un grande valore aggiunto: sono biodegradabili, biocompatibili e più appetibili sul mercato dal punto di vista economico poiché sono classificati come prodotti biologici e naturali⁴.

Un esempio di queste potenziali "molecole piattaforma" è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), un importante composto derivato dalla disidratazione di zuccheri, intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di prodotti chimici e combustibili alternativi^{5,6}, tra cui l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), che è stato identificato tra i dodici composti chimici più importanti degli ultimi anni⁷. Per esempio, il FDCA è un possibile sostituto dell'acido tereftalico, usato per produrre il polietilentereftalato (PET)⁸.

Recentemente alcuni autori^{9,10,11,12} hanno riportato interessanti risultati sull'ossidazione dell'HMF a FDCA utilizzando catalizzatori a base di Au supportato. Questi catalizzatori mostrano però significativi problemi di disattivazione.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quindi lo sviluppo di catalizzatori attivi e stabili nella reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA.

Il lavoro portato avanti ha avuto come obiettivi principali:

- l'ottimizzazione della sintesi di nanoparticelle di oro e oro/rame a diverso rapporto molare, mediante un processo di sintesi, in acqua, a basso impatto ambientale. Tale metodo di sintesi si basa sull'azione riducente del sistema glucosio-NaOH ed è stato messo a punto in lavori di tesi precedenti^{13,14}. Le nanoparticelle sintetizzate sono state utilizzate, quali fase attiva, per la preparazione di catalizzatori supportati su TiO₂ e CeO₂
- lo studio dell'attività catalitica e riusabilità dei catalizzatori preparati nell'ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

¹ J.N. Chieda, G.W. Huber and J.A. Dumesic, “Liquid phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7164.

² BP Statistical Review of Energy **2006** .

http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uuk_English/publications/energy_reviews_2006/STAGING/local_assets/downloads/powerpoint/statistical_review_full_report_slidepack_2006.ppt, **2006**.

³ P. Gallezot, “Process options for the catalytic conversion of Renewable into bioproducts” in “Catalysis of renewables: from feedstock to energy production”, edited by Gabriele Centi e Ritger A. van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA Weinheim, **2007**, 53.

⁴ P.T. Anastas and J.C. Warner *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**, 30.

⁵ A. Corma, S. Iborra and A. Velty *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411.

⁶ Y. Roman-Leshkov, C.J. Barret, Z.Y. Liu and J.A. Dumesic *Nature*, **2007**, 447, 982.

⁷ J.J.Bozell and G.R. Petersen “Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US department of energy’s “Top 10” revisited” *Green Chem.*, **2010**, 12, 539.

⁸ K. Weissermel and H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, 225.

⁹ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *J. Catal.*, **2009**, 265, 109.

¹⁰ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 1138.

¹¹ Y. Y. Gorbanev, S. K. Klitgaard, J. M. Woodley, C. H. Christensen and A. Riisager, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 672.

¹² E. Taarning, I. S. Nielsen, K. Egeblad, R. Madsen and C. H. Christensen, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 75.

¹³ S. Ortelli “Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale **AA. 2009-2010**, Università degli studi di Bologna.

¹⁴ F. Gatti “Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle metalliche” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale, **A.A. 2008-2009**, Università degli Studi di Bologna.

CAPITOLO 1

Valorizzazione delle biomasse

1.1 Introduzione

Nel corso del XX secolo il consumo di petrolio è aumentato notevolmente; questo incremento è attribuibile principalmente alla nascita e 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. Tuttavia, 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.

Per tutti questi motivi la conversione delle biomasse in carburanti e prodotti chimici sta diventando una valida alternativa per diversificare le fonti energetiche e ridurre il surriscaldamento globale. La produzione di energia dalle biomasse, infatti, oltre a essere una fonte rinnovabile, genera minori emissioni di gas serra rispetto ai combustibili fossili, perché la CO₂ rilasciata è consumata nel processo di crescita delle biomasse stesse. A questo proposito un report del 2002 dal titolo "Roadmap for Biomass Technologies", redatto da un gruppo di 26 esperti, ha predetto che entro il 2030 il 20% dei carburanti ed il 25% dei prodotti chimici saranno derivati dalle biomasse⁴.

Dal punto di vista quantitativo, la produzione di combustibili da fonti rinnovabili è certamente un obiettivo più interessante rispetto alla produzione di prodotti chimici; ciò risulta ovvio se si considera che l'85% del petrolio grezzo è utilizzato per la

produzione di carburanti e che solo il 10% è impiegato in chimica³. Tuttavia le biomasse possono essere un'importante fonte di building blocks per la chimica fine e di massa e la sfida dei chimici è quella di trovare nuovi strumenti per convertire le biomasse, attraverso processi economici e a basso impatto ambientale.

1.2 Utilizzo di biomasse per la produzione di prodotti chimici

Negli ultimi anni il costo delle molecole derivate da carboidrati o oli vegetali non solo è stato inferiore rispetto a quello dei combustibili fossili ma ha anche mostrato una tendenza a diminuire regolarmente nel tempo⁵. È per questo motivo, oltre che per valutazioni di tipo ambientale, che alcune agenzie governative e organizzazioni industriali hanno promosso l'utilizzo delle risorse rinnovabili attraverso la predisposizione di incentivi economici. Lo sfruttamento delle rinnovabili suscita inoltre particolare interesse poiché le molecole estratte sono già funzionalizzate; ciò significa che la sintesi di prodotti chimici specifici richiede un minor numero di stadi, rispetto ai building blocks petroliferi con conseguente diminuzione di prodotti di scarto e sottoprodotti⁵.

In generale, i processi catalitici di lavorazione delle biomasse coinvolgono un numero limitato di step e soddisfano numerosi principi della green chemistry. Inoltre i prodotti che ne derivano hanno un grande valore aggiunto: sono biodegradabili, biocompatibili e più appetibili sul mercato dal punto di vista economico poiché sono classificati come prodotti biologici e naturali⁶.

Dato che però può essere presente una grande competizione tra le colture utilizzate per la produzione di cibo, di biofuels (bioetanolo e biodiesel) e di prodotti per la chimica è necessario ottenere le biomasse da fonti diversificate, che non facciano parte di quelle le coltivazioni dedicate al cibo. È quindi necessario sviluppare processi per la lavorazione degli scarti ottenuti in agricoltura, destinare zone marginali a nuove colture e sfruttare le biomasse cellulosiche o alghe.

Sono comunque presenti anche numerosi ostacoli nello sviluppo di processi chimici per lo sfruttamento delle risorse rinnovabili, non ultimo il fatto che l'approvvigionamento e la composizione delle materie prime rinnovabili varia a

seconda degli anni e del luogo in cui è situata la coltura. Questo problema potrebbe essere in parte risolto mediante l'utilizzo di colture geneticamente modificate, impiegate solamente nella produzione di sostanze chimiche: ciò permetterebbe di avere sempre a disposizione durante tutto l'arco dell'anno una fornitura costante di queste materie prime, con una composizione idonea al tipo di lavorazione successiva⁵. Al momento, l'argomento è controverso e fonte di discussioni.

Il problema principale 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.

1.3 Il concetto di bioraffineria

La bioraffineria può essere descritta come una struttura che integra i processi di conversione delle biomasse con gli impianti necessari per produrre combustibili, energia e prodotti chimici¹, come illustrato in Figura 1-1.

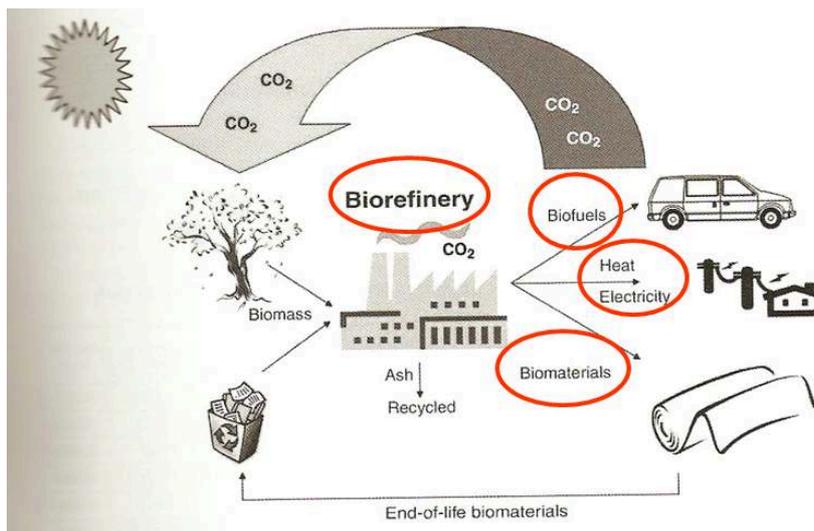
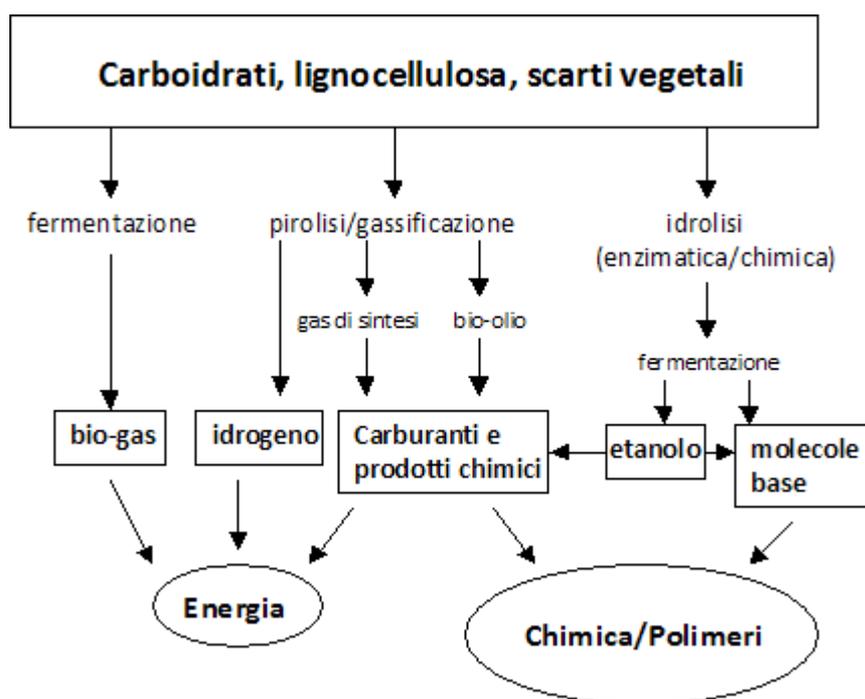


Figura 1-1 Schema di una bioraffineria.

La bioraffineria prevede un processo complessivo energeticamente più efficiente e più sostenibile dal punto di vista ambientale ed economico, valorizzando coprodotti e sottoprodotti ed ottimizzando gli inputs (energia, acqua e materie prime) ed outputs (energia, prodotti, trattamenti emissioni gassose ed acque reflue), mediante l'utilizzando nuove sostanze chimiche, biologiche e tecnologie avanzate.

In questo processo parte delle biomasse può essere convertita in combustibili attraverso la gassificazione (con produzione di H₂ e CO), la pirolisi (bio-olio), la fermentazione (bio-gas), mentre un'altra frazione può essere convertita attraverso operazioni successive che coinvolgono idrolisi, fermentazione e reazioni catalitiche che portano alla sintesi di specifici building blocks, necessari per la sintesi di chemicals o materiali polimerici⁵.

Si riporta di seguito uno schema semplificato di una bioraffineria (Schema 1-1).



Schema 1-1 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 un 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.

Lo sviluppo di una industria partendo da prodotti rinnovabili necessita quindi di una valutazione ad ampio raggio di tutte le tecnologie possibili per ottenere il prodotto desiderato (processi enzimatici, catalitici e termochimici). Questi processi possono essere sia in fase gassosa che in fase liquida, in cui si può lavorare a basse temperature, come nel caso dell'isomerizzazione dei carboidrati, o ad alte temperature (gassificazione delle biomasse). Recentemente, sono stati identificati 12 prodotti chimici ad alto valore aggiunto prodotti da carboidrati e gas di sintesi⁷. Questa classificazione è stata effettuata per orientare la ricerca verso target precisi, che sono stati selezionati attraverso la valutazione di criteri ben precisi. I composti scelti devono essere oggetto di studio in molti articoli in letteratura e devono portare allo sviluppo di un processo utilizzabile per la produzione di altre sostanze, come accade nell'industria petrolifera. Il composto deve anche essere un'importante molecola di partenza, un building block per la bioraffineria, che può portare alla sintesi di molti altri prodotti in massicce quantità. Si riportano di seguito i dodici prodotti chimici derivati dalla biomasse (Tabella 1-1).

Acidi succinico, fumarico e malico

Acido 2,5-furandicarbossilico

Acido 3-idrossipropionico

Acido aspartico

Acido glucarico

Acido glutammico

Acido itaconico

Acido levulinico

3-idrossi butirrolattone

Glicerolo

Sorbitolo

Xilitolo, Arabinitolo

Tabella 1-1 Dodici prodotti chimici ad alto valore aggiunto derivati dai carboidrati.

1.4 Conversione di biomasse

La conversione delle biomasse per l'ottenimento di fuels o chemicals può avvenire in tre modi⁵:

- a. Degradazione delle biomasse per gassificazione o pirolisi per produrre rispettivamente gas di sintesi e bio-oli. Questo processo porta alla formazione di combustibili primari piuttosto che di prodotti chimici.
- b. Conversione catalitica di molecole base prodotte dalla bioconversione di fonti rinnovabili in prodotti chimici utili. Questo processo è già ampiamente utilizzato nell'industria ma è necessario migliorarne l'efficienza, studiando nuovi sistemi catalitici più attivi e selettivi.
- c. Ricerca di nuove vie sintetiche basate su reazioni in singolo stadio per ridurre drasticamente i costi del processo. Alcuni prodotti possono essere isolati ed ottenuti puri dopo due o tre reazioni a cascata, ma l'economia del processo migliorerebbe enormemente se si riuscissero ad ottenere questi prodotti per reazioni in singolo stadio di materie prime come amido, cellulosa e trigliceridi.

La bioconversione di fonti rinnovabili, porta alla formazione di diverse sostanze che possono essere convertite per produrre i building blocks d'interesse per l'industria chimica. Si raggruppano le suddette sostanze nelle seguenti famiglie: polisaccaridi, lignina, oli vegetali, zuccheri, terpeni, acidi policarbossilici, glicerolo e furani.

1.4.1 Polisaccaridi

La famiglia dei polisaccaridi è certamente la più importante in quanto è in grado di procurare una grande varietà di composti macromolecolari, sia per via diretta sia attraverso complessi procedimenti di sintesi. Sono già state scoperte e ampiamente utilizzate alcune molecole base appartenenti a questa famiglia, le cosiddette "platform molecules", per la sintesi di prodotti appartenenti al ramo della chimica fine.

Fanno parte della categoria dei polisaccaridi i biopolimeri come la cellulosa, emicellulosa e l'amido. Contrariamente a quanto accade per i combustibili fossili, la cellulosa ha carattere ubiquitario ed è certamente il biopolimero presente in maggiore quantità su tutto il globo terrestre.

La *cellulosa* (Figura 1-2) è polisaccaride lineare costituito da unità β -D-glucopiranosiche collegate attraverso un legame glicosidico di tipo $\beta(1-4)$: i due gruppi terminali di questo polimero non sono chimicamente equivalenti, poiché uno porta il normale gruppo C^4 -OH (estremità non riducente) e l'altro porta il C^1 -OH in equilibrio con la funzione aldeidica corrispondente (estremità riducente).

Questa struttura è responsabile delle peculiari proprietà della cellulosa, come il suo carattere altamente idrofilo, la sua elevata energia superficiale, la biodegradabilità, la scarsa resistenza alla temperatura e l'elevata reattività associata alla presenza di tre gruppi ossidrilici in ciascuna unità glicosidica. Un'altra peculiare caratteristica della cellulosa è certamente la capacità di cristallizzare attraverso la formazione di un regolare network intra e intermolecolare, grazie alla formazione di legami a idrogeno. L'elevata energia di coesione spiega il motivo per cui la cellulosa non passa allo stato liquido, dato che il suo punto di fusione si trova al di sopra del punto di degradazione. La cellulosa è presente in natura sotto forma di materiale fibroso, il cui ruolo è quello di fornire resistenza meccanica alle piante. Può incorporare nella sua struttura anche lignina ed emicellulosa, con funzione rispettivamente di elemento rinforzante e compatibilizzante. L'isolamento della cellulosa si effettua durante i processi tradizionali di lavorazione della polpa nell'industria cartaria e nei processi tipici della bioraffineria integrata.

Come la cellulosa, l'*amido* (Figura 1-2) è uno dei polisaccaridi più diffusi; tuttavia, mentre la prima svolge un ruolo di rinforzo, il secondo è una riserva energetica. Anche l'amido è formato da unità glicosidiche ma le sue catene non sono lineari come quelle della cellulosa; questa sua particolare struttura gli permette di essere molto più biodegradabile e digeribile dagli essere umani.

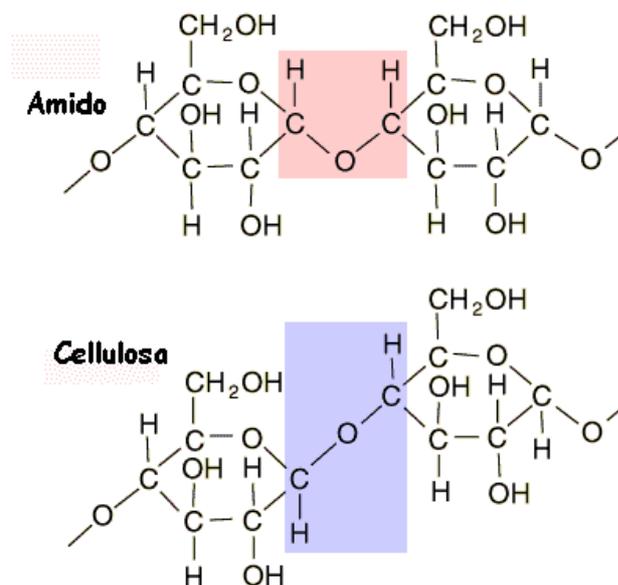


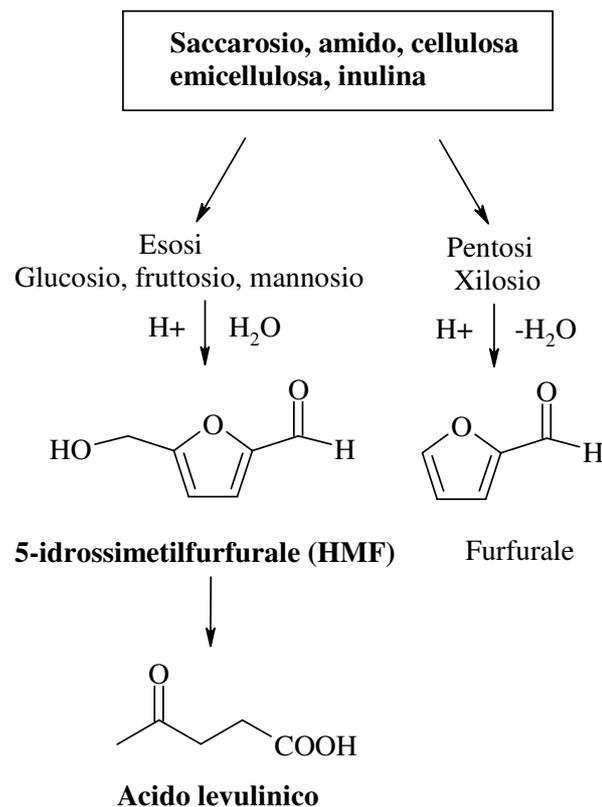
Figura 1-2 Amido e cellulosa.

Nell'*emicellulosa* sono invece presenti strutture macromolecolari più disordinate rispetto a quelle di amido e cellulosa; esso infatti è un polimero amorfo ed è presente nelle piante attorno alle fibre di cellulosa per conferire elasticità e flessibilità alla struttura fibrosa, assieme alla lignina.

L'*emicellulosa* è un polimero formato da diversi zuccheri come glucosio, galattosio, mannosio, xylosio e arabinosio ed è idrolizzabile più facilmente rispetto alla cellulosa per l'assenza di domini cristallini. La velocità di idratazione dipende dal monomero presente e decresce nell'ordine xylosio > mannosio > glucosio.

I polisaccaridi possono essere convertiti in prodotti della chimica fine e di base attraverso reazioni di ossidazione, idrogenazione e idrolisi. Tuttavia è possibile lavorare sui monosaccaridi (esosi e pentosi) per ottenere delle importanti "platform molecules" (Schema 1-2); la reazione di disidratazione è uno dei processi più studiati in questo ambito.

La disidratazione degli zuccheri a cinque e sei atomi di carbonio in mezzo acido porta alla formazione di tre importanti molecole base: il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ottenuto dalla disidratazione degli esosi, il furfurale (2-furancarbossialdeide) ottenuto dalla disidratazione dei pentosi e l'acido levulinico che deriva dall'idratazione dell'HMF³.



Schema 1-2 Prodotti di disidratazione di monosaccaridi.

1.4.2 Lignina

La lignina è un biopolimero caratterizzato da complesse strutture macromolecolari formate da parti aromatiche ed alifatiche altamente ramificate, che conferiscono un carattere tipicamente amorfo. Come la cellulosa, esso è un polimero presente in natura in grandi quantità; si può trovare nella parete cellulare, attorno al gel fibroso formato da cellulosa ed emicellulosa, ed ha la prerogativa di conferire un'ottima adesione alla parte legnosa della pianta ed una protezione dall'umidità.

1.4.3 Oli vegetali

Gli oli vegetali sono ampiamente sfruttati nell'industria per la produzione di sapone, inchiostri plasticizzanti, resine e prodotti agrochimici. Recentemente sono stati utilizzati per la sintesi di biodiesel⁸.

La struttura di questi prodotti naturali è essenzialmente quella dei trigliceridi, caratterizzata da catene alifatiche di acidi grassi, che può variare per numero di atomi

di carbonio, di insaturazioni e per la presenza di gruppi ossidrilici o epossidici. Un trigliceride può essere costituito da catene alifatiche dello stesso tipo, ma un olio è generalmente costituito da una miscela di trigliceridi, in cui le strutture predominanti sono al massimo due e comprendono circa il 70-80% della sua composizione.

Solo il 20% della produzione mondiale di oli è dedicata ad applicazioni industriali, il restante è utilizzato nel settore alimentare⁸.

1.4.4 Zuccheri

I carboidrati sono una fonte di building blocks molto sfruttata per la preparazione di una grande varietà di polimeri, che trovano soprattutto impiego nella biomedicina per la loro biodegradabilità e biocompatibilità.

Questi composti hanno la struttura tipica di un diolo; la presenza di due gruppi ossidrilici permette di sintetizzare in modo diretto poliesteri, poliuretani, policarbonati e poliesteri, ma anche poliammidi dopo opportune modificazioni⁸.

1.4.5 Terpeni

Molti alberi come le conifere ed i pini secernono una resina, la cui frazione volatile chiamata turpentine è composta da una miscela di terpeni. In natura esistono una grande varietà di terpeni, che differiscono per lo scheletro di base, la stereoisomeria ed i derivati ossigenati.

I principali terpeni derivati dal turpentine sono α -pinene, β -pinene e limonene (Figura 1-3).

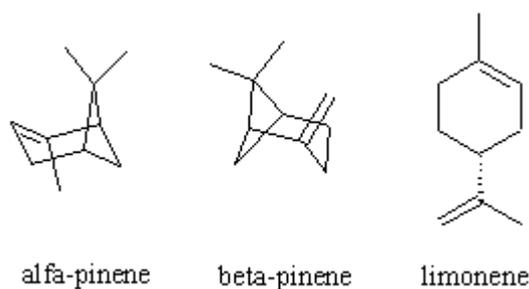


Figura 1-3 Principali terpeni.

1.4.6 Acidi policarbossilici

Alcuni tra gli acidi carbossilici più utilizzati industrialmente sono certamente l'acido citrico, tartarico e succinico. Quest'ultimo in particolare può essere sfruttato per la sintesi di poliesteri, poliammidi⁹ ad altri composti chimicamente interessanti di natura monomeric. Si ottiene per fermentazione del glucosio ed è utilizzato per la produzione del polibutilene succinato ed i suoi copolimeri.

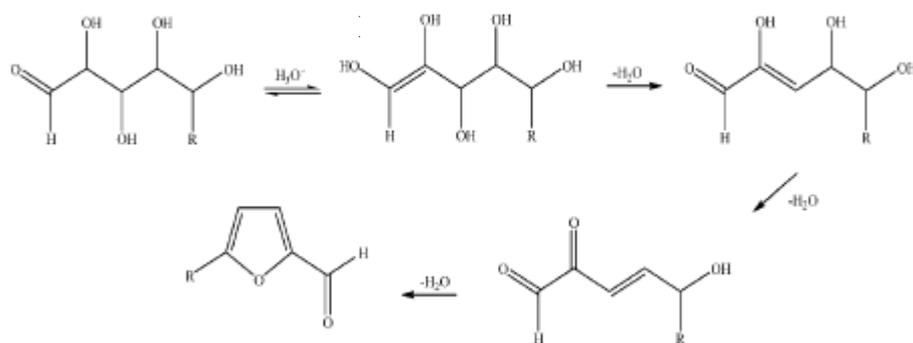
1.4.7 Glicerolo

Negli ultimi anni la disponibilità di glicerolo è aumentata per l'espansione dell'utilizzo del biodiesel. Il glicerolo è sempre stato utilizzato nell'industria dei cosmetici, farmaceutica e prodotti per la cura della persona, ma recenti studi hanno valutato la conversione chimica di questo alcol; si stanno infatti sviluppando nuovi processi partendo dal glicerolo monomero. Sono attualmente in corso numerosi studi riguardanti i processi per la sintesi di oligomeri e per la polimerizzazione di monomeri del glicerolo modificati: gli oligogliceroli sono utilizzati nella produzione di cosmetici, lubrificanti ed additivi per i cibi e gli acidi carbossilici derivati dagli esteri degli oliogliceroli sono impiegati come stabilizzanti di emulsioni e agenti antistatici o antinebbia.

1.4.8 Furani

La chimica dei furani e dei loro derivati appare essere più interessante di quella descritta per gli altri monomeri (oli vegetali, terpeni e zuccheri) e polimeri (cellulosa e amido), perché l'utilizzo di questi composti per ottenere dei materiali macromolecolari può essere pianificato fino ad ottenere delle strategie sintetiche simili a quelle dei derivati del petrolio. Un altro aspetto rilevante è che da una coppia di composti furanici di prima generazione è possibile ottenere una grande varietà di composti. Uno dei capostipiti di questa famiglia è senza dubbio il furfurale, ottenuto per depolimerizzazione idrolitica acido catalizzata dei pentosi, zuccheri che si trovano facilmente dai residui della lavorazione del legno e dagli scarti prodotti in agricoltura.

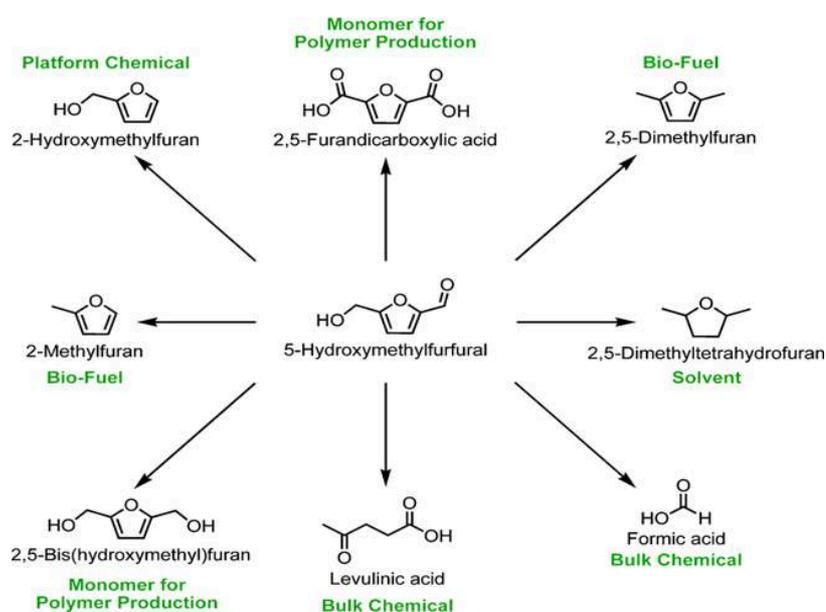
Anche il metilfurfurale può essere ottenuto con lo stesso procedimento sintetico del furfurale (Schema 1-3).



Schema 1-3 Meccanismo di formazione del furfurale (R=H) e del metilfurfurale (R=CH₃)⁸.

La maggior parte del furfurale è convertita in alcol furfurilico, che è utilizzato come precursore per la sintesi di resine con numerose applicazioni.

Il secondo derivato fondamentale appartenente alla famiglia dei furani è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF): si sintetizza a partire da zuccheri o polisaccaridi con sei atomi di carbonio con un meccanismo di reazione simile a quello riportato in Schema 1-3, ma la produzione industriale è stata ritardata per le difficoltà riscontrate nel recupero del prodotto. L'HMF può essere poi convertito nella rispettiva dialdeide (2,5-furandicarbossialdeide) e nel diacido (acido 2,5-furandicarbossilico, FDCA) e in altri prodotti estremamente interessanti per l'industria chimica (Schema 1-4).



Schema 1-4 Principali prodotti derivanti dall'HMF.

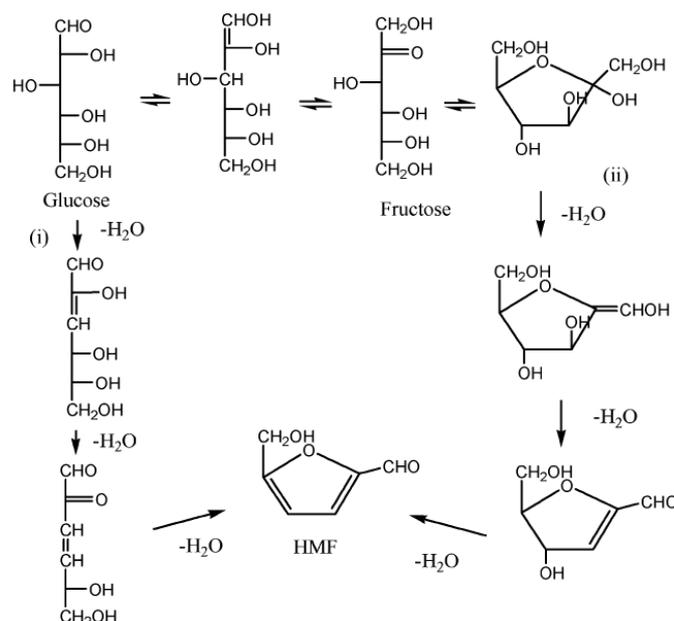
1.5 Idrossimetil furfurale (HMF)

L'HMF è un importante composto derivato dalle biomasse perché è un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di prodotti chimici e combustibili alternativi^{10,11}, tra cui l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) che è stato identificato tra i dodici composti chimici più importanti degli ultimi anni.

1.5.1 Sintesi

L'HMF è sintetizzato principalmente attraverso la disidratazione dei monosaccaridi, attraverso la perdita di tre molecole di acqua. Disaccaridi e polisaccaridi come saccarosio e cellulosa possono essere utilizzati come reagenti di partenza, ma è necessario effettuare una reazione di idrolisi per avere la depolimerizzazione. Il catalizzatore più efficiente per l'idrolisi del saccarosio è basico; questo crea un notevole disagio in quanto la disidratazione dei monomeri è promossa da catalizzatori acidi. Un altro stadio problematico è l'isolamento del prodotto dopo la sintesi: l'HMF non si estrae facilmente dalla fase acquosa, poiché il coefficiente di distribuzione tra la fase organica e la fase acquosa non è così favorevole^{12,13}. Questo inconveniente può essere superato utilizzando solventi organici come diclorometano (DCM), etil acetato, tetraidrofurano (THF), dietil etere e acetone, che sono ottimi solventi di estrazione. L'utilizzo di questi solventi può apportare notevoli miglioramenti nella sintesi dell'HMF, evitando la formazione di molti sottoprodotti come ad esempio polimeri. I solventi organici polari come il dimetilsolfossido (DMSO) o la dimetilformammide (DMF) hanno un elevato punto di ebollizione e data la reattività dell'HMF alle alte temperature, è necessario evitare la distillazione. La disidratazione degli esosi è stata effettuata usando una grande varietà di catalizzatori: acidi organici (acido ossalico e maleico), inorganici (H_2SO_2 e HCl)¹⁴, sali organici ed inorganici^{15,16} e solidi a carattere acido (resine a scambio ionico¹⁷, zeoliti¹⁸ e VOPO_4 ¹⁹).

Il meccanismo di disidratazione del fruttosio e del glucosio può avvenire sia partendo dalla molecola lineare sia sulla trasformazione del sistema ciclico (Schema 1-5).



Schema 1-5 Meccanismo di disidratazione degli esosi³.

La reattività degli aldosi è nettamente inferiore a quella dei chetosi e ciò è facilmente comprensibile se si pensa che il glucosio lo si trova prevalentemente in forma ciclica, a differenza del fruttosio che ha una struttura ad anello meno stabile²⁰.

Il processo di enolizzazione è lo stadio determinante per la formazione di HMF partendo dal glucosio; questo monosaccaride però enolizza in basse quantità ed è quindi più conveniente partire dal fruttosio, che permette di ottenere una maggiore selettività. Il processo più efficiente è quello di disidratazione del fruttosio in catalisi acida, che può essere ottenuto da saccarosio o dalla inulina per catalisi acida o dalla isomerizzazione selettiva del glucosio.

Sono stati studiati diversi mezzi per la disidratazione di esosi e pentosi; i processi in fase acquosa sono in assoluto i più consoni, dal punto di vista ambientale. Purtroppo questi sono anche i meno selettivi e le rese in HMF risultano basse. Infatti, l'HMF in soluzione acquosa con pH acido forma acido formico e levulinico²¹. Un'altra reazione parallela che può avvenire durante la sintesi dell'HMF è l'autocondensazione fino a formare polimeri ad alto peso molecolare. Usando catalizzatori acidi a base di niobio e vanadio fosfato in catalisi eterogenea, sono state ottenute elevate selettività di HMF (>80%) dal fruttosio in mezzo acquoso ma la conversione del fruttosio è molto bassa (25-50%)^{22,23}. Sono stati utilizzati anche

solventi organici altobollenti come DMSO²⁴ e N-metilpirrolidinone²⁵; la resa più elevata è stata ottenuta con il DMSO (70-90%), utilizzando come catalizzatore resine acide. Il vantaggio nell'utilizzo di questo solvente è l'assenza di produzione degli acidi umico e levulinico; lo svantaggio è la difficoltà di separazione dell'HMF prodotto e la formazione di sottoprodotti tossici a base di zolfo.

Negli ultimi anni sono stati sviluppati nuovi sistemi catalitici come la sintesi di HMF in soluzione acquosa in condizioni supercritiche a 240°C in presenza di fosfato di zirconio; il catalizzatore è risultato stabile e gli unici sottoprodotti ottenuti sono stati polimeri solubili.

1.5.2 Applicazioni sintetiche dell'HMF

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.

Trasformazioni del gruppo aldeidico ed alcolico

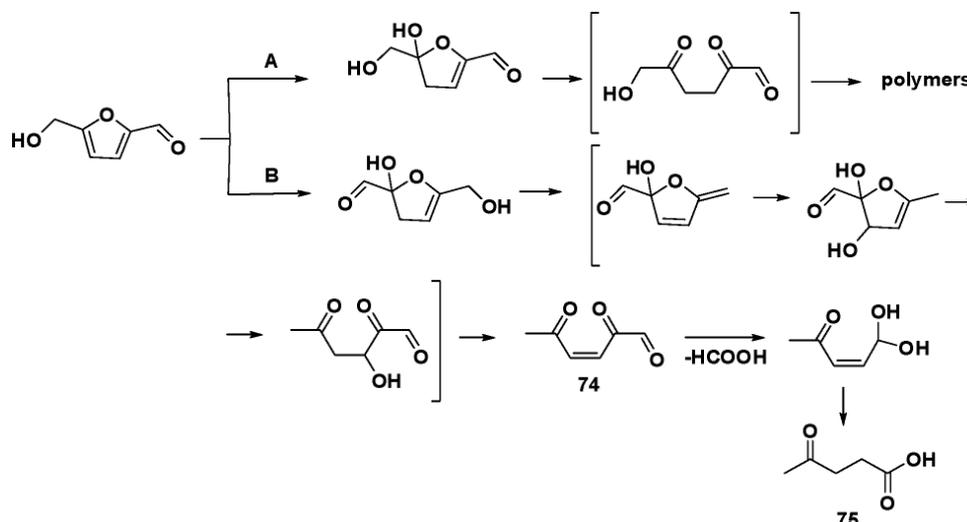
È possibile effettuare una amminazione riduttiva dell'HMF in presenza di idrogeno gassoso o NH₃ con un catalizzatore Nichel-Raney²⁶. Un'altra reazione che coinvolge il gruppo aldeidico è la condensazione aldolica che avviene in presenza di uno o due equivalenti di acetone.

Per quanto riguarda invece la reazione del gruppo alcolico, è possibile sostituire l'OH con un alogeno. Questi composti sono molto importanti perché, data la loro reattività, possono essere sfruttati per la produzione di derivati dell'HMF.

Reazioni dell'anello furanico

È noto che l'apertura dell'anello furanico avviene in condizioni acide. Sono state studiate reazioni di degradazione dell'HMF con vari tipi di acidi, con concentrazioni e range di temperatura differenti, che portano alla formazione di acido levulinico; questa molecola, assieme ai suoi derivati è un importante building block per la produzione di carburanti e suoi additivi e polimeri²⁷. L'apertura dell'anello può avvenire con addizione 2,3 di H₂O all'HMF (percorso A) oppure con addizione di

H₂O in posizione 4,5 (percorso B), come mostrato nello Schema 1-6; nel primo caso si ottengono dei polimeri, mentre nel secondo caso si ha la formazione di acido formico e levulinico.



Schema 1-6 Idrolisi dell'HMF con apertura dell'anello furanico²⁸.

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 poliuretaniche²⁹.

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 molibdeno³⁰.

Il 2,5-bis(idrossimetilfurano) è ottenuto con rese elevate usando catalizzatori a base di rame e platino, mentre la presenza di catalizzatori come Pd/C o Nichel Raney favorisce anche l'idrogenazione dell'anello, formando il 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (Figura 1-4).

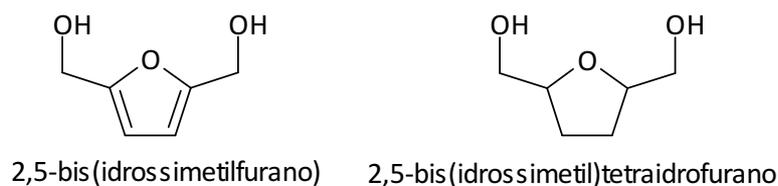
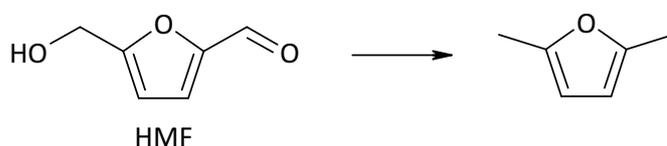


Figura 1-4 Prodotti della reazione di riduzione del gruppo aldeidico.

È possibile ottenere la riduzione sia del gruppo aldeidico che del gruppo alcolico, ottenendo il 2,5-dimetilfuran, molecola di interesse particolare per il suo alto contenuto energetico ed il suo potenziale utilizzo come biocombustibile (Schema 1-7). Un catalizzatore molto attivo per questa reazione è CuRu/C.

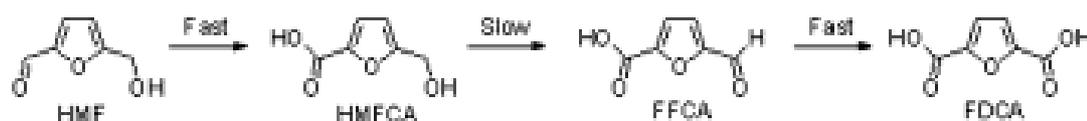


Schema 1-7 2,5-dimetilfuran, ottenuto per riduzione di entrambi i gruppi funzionali.

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 (HMFCa) e il 2,5-diformilfuran (DFF) oppure può avvenire su entrambi i gruppi funzionali: in questo caso si ha la formazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

È stato scoperto che il meccanismo di reazione per la sintesi dell'FDCA prevede un'ossidazione veloce dell'HMF a HMFCa, che si accumula nel mezzo di reazione. L'HMFCa è successivamente ossidato ad acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA), che si converte rapidamente in FDCA secondo lo schema riportato in Schema 1-8.



Schema 1-8 Schema di reazione della reazione di ossidazione dell'HMF³¹.

L'ossidazione dell'HMF a HMFCFA può essere effettuata con catalizzatori a base di Ag_2O o $\text{Ag}_2\text{O-CuO}$ in condizioni basiche; sono state studiate anche reazioni di ossidazione con H_2O_2 e CPO (cloroperossidasi), un enzima attivo in presenza di perossido di idrogeno.

Questa reazione può essere catalizzata da platino supportato su Al_2O_3 oppure da catalizzatori di Co/Mn/Br e Co/Mn/Br/Zr , utilizzando aria come ossidante.

Recentemente è stato brevettato un metodo di sintesi del FDCA con catalizzatori Pt/ZrO_2 e aria, ottenendo una conversione del 100% e il 98% di selettività in diacido.³²

La letteratura scientifica riporta alcuni interessanti esempi relativi all'ossidazione dell'HMF a FDCA, utilizzando catalizzatori a base di nanoparticelle di Au supportate su TiO_2 in soluzione acquosa di NaOH, a temperatura ambiente e 20 bar di O_2 ³³.

Si osserva una diminuzione della resa in diacido ed una maggiore resa nel primo intermedio per reazioni condotte in presenza di una pressione inferiore di ossigeno o di basse concentrazioni di base. Questo significa che in presenza di una quantità insufficiente di ossigeno il gruppo aldeidico è più facilmente ossidato rispetto al gruppo $-\text{CH}_2\text{OH}$ ³⁴. L'assenza di base nell'ambiente di reazione non permette di ottenere elevate conversioni del substrato, il che suggerisce una possibile disattivazione del catalizzatore a base di oro da parte degli acidi inizialmente formati³⁵. In assenza della base il desorbimento dell'FDCA dal catalizzatore è notevolmente sfavorito.

Nelle condizioni di reazione ottimali è stato inoltre osservato il fenomeno di leaching di oro, il quale si distacca dal supporto entrando in soluzione³³. Questo problema comporta una diminuzione dell'attività catalitica del catalizzatore, manifestandosi con una minore resa nel prodotto desiderato durante i successivi cicli catalitici. Utilizzando però un catalizzatore molto attivo per l'ossidazione, la formazione di

sottoprodotti è molto contenuta. Dall'analisi della miscela dei prodotti di reazione si può notare la formazione di acido formico, ma non si riscontra la formazione di acido levulinico, il quale è presente durante la degradazione dell'HMF per idratazione in mezzo acquoso acido. Questo suggerisce che le tracce di acido formico prodotto dalla degradazione dell'HMF si formano attraverso un meccanismo di reazione che non prevede la comparsa di acido levulinico. Una possibile strada può essere quella dei perossidi, generati in situ dall'ossigeno, che possono indurre la rottura di legami C-C, portando alla formazione di sottoprodotti nell'ossidazione aerobica di glicerolo acquoso catalizzata da oro. Questo potrebbe spiegare perché l'acido formico non si forma in assenza di ossigeno molecolare.

Per catalizzare questa reazione di ossidazione sono stati utilizzati altri supporti come ad esempio CeO_2 , Fe_2O_3 e carbone attivo, impiegando sempre l'oro nanoparticellare come fase attiva. I catalizzatori supportati su TiO_2 e CeO_2 sono i migliori perché permettono di ottenere una resa in FDCA del 100% in otto ore. Con i catalizzatori supportati su ceria si è osservato che, utilizzando un supporto di natura nanoparticellare, si dimezza il tempo di reazione necessario ad ottenere una resa in FDCA del 97%: questo dato mostra la presenza di un effetto sinergico tra le nanoparticelle di oro ed il supporto anch'esso nanoparticellare³⁶. È possibile incrementare l'attività di catalizzatori Au- CeO_2 attraverso un pretrattamento riduttivo, che incrementa la quantità di Ce^{3+} ; questi siti entrano a far parte del meccanismo di reazione di ossidazione aerobica del gruppo alcolico. La ceria nanoparticellare è in grado di assorbire l'ossigeno per la presenza di siti difettivi, favorendo il processo di riossidazione. La presenza di siti insaturi conferisce al supporto il carattere tipico degli acidi di Lewis, importante per la reazione di ossidazione del gruppo alcolico. L'interazione del Ce^{3+} con gli atomi di oro carichi positivamente ha un effetto stabilizzante, che favorisce lo stadio iniziale della reazione³⁷. La riduzione aumenta il numero di siti difettivi sulla superficie del catalizzatore, favorendo alcune proprietà come la capacità di adsorbimento ed il potenziale redox³⁸.

È possibile ottenere l'ossidazione dell'HMF con catalizzatori contenenti una diversa fase attiva. A tal proposito, sono stati studiati sistemi a base di platino su carbone o allumina, usando carbonato di sodio in quantità stechiometriche con aria o O_2 ,

ottenendo una conversione del 100% ed una selettività del 98%³⁹. Un altro lavoro ha dimostrato come siano più selettivi i catalizzatori a base di Pt/C o Pd/C piuttosto che quelli di Au.

Oltre allo studio di diversi sistemi catalitici, è stato anche valutato l'effetto che hanno alcuni parametri operativi, come la concentrazione di base e la temperatura, sulla resa di reazione.

La base ricopre un ruolo importante in questa reazione poiché ha il compito di desorbire l'acido prodotto dalla superficie del catalizzatore⁴⁰, ma può anche degradare l'HMF; per evitare la degradazione del reagente è necessario sintetizzare catalizzatori molto attivi, in grado di convertire l'HMF in tempi brevi.

L'aumento della temperatura di reazione ha un effetto positivo sulla conversione dell'HMF, ma nello stesso tempo si verifica un aumento della concentrazione di sottoprodotti indesiderati: a temperature superiori a 130°C si ha una diminuzione della selettività. Per condurre il processo a queste temperature è necessario tenere un rapporto NaOH/HMF pari a 2, che corrisponde stechiometricamente alla quantità di base necessaria per neutralizzare i gruppi acidi dell'FDCA³⁶.

È stata infine valutata la stabilità del sistema catalitico alle condizioni di reazione mediante prove di riusabilità; i risultati ottenuti mostrano come non si abbia leaching di oro ma come invece si verifichi una diminuzione della selettività dopo il terzo riutilizzo del catalizzatore, poiché si verifica un fenomeno di avvelenamento da parte dei sottoprodotti. Infatti, il catalizzatore supportato su ceria risulta migliore di quello su titania perché può essere utilizzato fino a quattro volte, mantenendo sempre un'ottima resa in FDCA, se le prove di riutilizzo sono condotte mantenendo una temperatura di 25°C per le prime quattro ore e poi portando a 130°C per favorire la conversione di HMFCA in FDCA³⁶.

¹ J.N. Chieda, G.W. Huber and J.A. Dumesic, “Liquid phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7164.

² BP Statistical Review of Energy **2006**

http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uuk_English/publications/energy_reviews_2006/STAGING/local_assets/downloads/powerpoint/statistical_review_full_report_slidepack_2006.ppt.

³ M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra, “Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts”, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 520.

⁴ *The Roadmap for Biomass Technologies in the U.S.*, Biomass R&D Technical Advisory Committee, US Department of Energy, Accession No ADA 436527, **2002**.

⁵ P. Gallezot, “Process options for the catalytic conversion of Renewable into bioproducts” in “Catalysis of renewables: from feedstock to energy production”, edited by Gabriele Centi e Ritger A. van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA Weinheim, **2007**, 53.

⁶ P.T. Anastas and J.C. Warner *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**, 30.

⁷ J.J.Bozell and G.R. Petersen “Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US department of energy’s “Top 10” revisited” *Green Chem.*, **2010**, 12, 539.

⁸ A. Gandini “The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology”, *Green Chem.*, **2011**, 13, 1061.

⁹ I. Bechthold, K Bretz, S. Kabasci, R. Kopizky and A. Springer, *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, 31, 647.

¹⁰ A. Corma, S. Iborra and A. Vely Chem. Rev., **2007**, 107, 2411.

¹¹ Y. Roman-Leshkov, C.J. Barret, Z.Y. Liu and J.A. Dumesic *Nature*, **2007**, 447, 982.

¹² B.F.M. Kuster *Starch/Staerke*, **1990**, 42, 314.

¹³ A. Cukalovic and C.V. Stevens *Green Chem* **2010**, 12, 1201.

¹⁴ F.S. Asghari and H. Yoshida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 263.

¹⁵ C. Fayet and J. Gelas, *Carbohydr. Res.*, **1983**, 122, 59.

¹⁶ S. K. Tyrlik, D. Szerszen, M. Olejnik and W. Danikiewicz, *Carbohydr. Res.*, **1999**, 315, 268.

¹⁷ D. Mercadier, L. Rigal, A. Gaset and J. P. Gorrichon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1981**, 31, 489.

¹⁸ C. Moreau, R. Durand, C. Pourcheron and S. Razigade, *Ind. Crops Prod.*, **1994**, 3, 85.

¹⁹ C. Carlini, P. Patrono, R. Galletti, A. Maria and G. Sbrana, *Appl. Catal., A*, **2004**, 275, 111.

²⁰ H.E. Vandam, A.P.G. Kieboom and H. Vanbekkum, *Starch/Staerke*, **1986**, 38, 95.

²¹ M.K. Rapp, *Eur Pat.*, EP 0230250, **1987**.

²² C. Carlini, M. Giuttari, A.M.R. Galletti, G. Sbrana, T. Armaroli and G. Busca, *Appl. Catal. A*, **1999**, 183, 295.

²³ C. Carlini, P. Patrono, A.M. Raspolli Galletti and G. Sbrana, *Appl. Catal. A*, **2004**, 275, 111.

²⁴ R.M. Musau and R.M. Munavu, *Biomass*, **1987**, 13, 67.

-
- ²⁵ A. Sanborn, *World Pat.* WO 2006/063220, **2006**.
- ²⁶ R. Villard, F. Robert, I. Blank, G. Bernardinelli, T. Soldo and T. Hofmann, *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, 51, 4040.
- ²⁷ D.M. Alonso, J.Q. Bond and J.A. Dumesic, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1493.
- ²⁸ A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade and C.A. Afonso “5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications” *Green Chem.*, **2011**, 13, 754.
- ²⁹ C. Moreau, M.N. Belgacem and A. Gandini, *Top. Catal.*, **2004**, 7, 11.
- ³⁰ A. Faury, A. Gaset and J.P. Gorrichon, *Inf. Chim.*, **1981**, 214, 203.
- ³¹ T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutchings and F. Cavani “Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold–copper nanoparticles” *Green Chem.* **2011**, 13, 2091.
- ³² M.A. Lilga, M.T. Hallen, J. Hu, J.F. White and M.J.Gray, US Patent 20080103318.
- ³³ Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodley, C.H. Christensen and A. Riisager, “Gold-catalysed aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural in water at ambient temperature”, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 672.
- ³⁴ B. Jorgensen, S.E. Christiansen, M.L.D. Thomsen and C.H. Christensen, *ChemSusChem* **2008**, 251, 332.
- ³⁵ S.K. Klitgaard, A.T. DeLa Riva, S. Helveg, R.M. Werchmeister and C.H. Christensen, *Catal. Lett.*, **2008**, 126, 213.
- ³⁶ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, “Biomass into Chemicals: Aerobic oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with gold nanoparticle catalysts”, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 1138.
- ³⁷ A. Abad, P. Concepcion, A. Corma, and H. Garcia, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 4134.
- ³⁸ A. Corma and H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2096.
- ³⁹ M.A. Lilga, R.T. Hallen and M. Gray, *Top. Catal.*, **2010**, 53, 1264.
- ⁴⁰ I.S. Nielsen, E. Taaring, K. Egeblad, R. Madsen, and C.H. Christensen, *Catal. Lett.*, **2007**, 116, 35.

CAPITOLO 2

Catalizzatori a base di oro

2.1 Introduzione

Negli ultimi anni si è verificata una crescita esponenziale nell'utilizzo di catalizzatori a base di oro, legata anche alle numerose scoperte che sono state fatte in questo ambito. Sono stati pubblicati numerosi articoli scientifici che mostrano un'elevata reattività del metallo quando viene utilizzato in dimensioni nanometriche¹; l'oro infatti come materiale bulk non presenta un'attività catalitica rilevante ed è stato ritenuto cataliticamente inattivo per molto tempo.

2.2 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 struttura elettronica ($5d^{10}6s^1$). La struttura chimica, infatti, è strettamente correlata all'elevata energia di ionizzazione: l'oro infatti ha una grande tendenza ad acquistare un elettrone aggiuntivo per completare l'orbitale 6s, piuttosto che perdere l'elettrone presente. Le differenze tra gli elementi 4d e 5d (Cu e Ag) ed i loro composti possono essere spiegati dalla diversa energia di ionizzazione.

È necessario tener presente anche 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.

Le proprietà ottiche dell'oro sono diverse da quelle degli altri elementi del gruppo 11. Il suo caratteristico colore giallo è simile a quello del rame ma molto differente da quello dell'argento, a causa dell'assorbimento nella regione del visibile, che dipende dalla piccola differenza energetica presente tra la banda 5d ed il livello 6s. In assenza di questo effetto, l'oro sarebbe bianco come l'argento e avrebbe la stessa tendenza ad ossidarsi.

Inoltre, è possibile ottenere sospensioni di oro colloidale di colore rosso, blu e viola (Figura 2-1), 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 in questo modo.

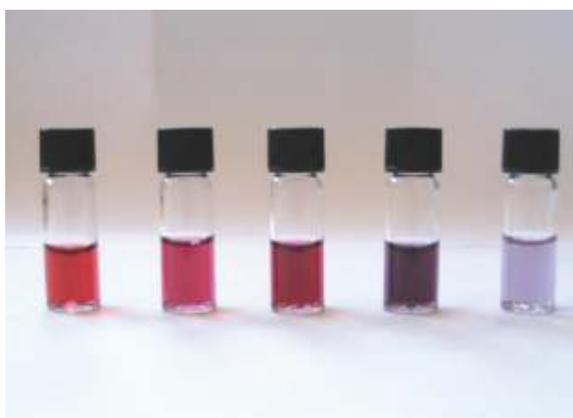


Figura 2-1 Soluzioni colloidali di nanoparticelle di oro di diverse dimensioni.

2.3 Proprietà delle nanoparticelle di oro supportate

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

1. dimensione e forma delle particelle
2. interazione con il supporto
3. presenza di oro in forma ionica
4. metodo di preparazione e condizioni di pre-trattamento

2.3.1 Effetto delle dimensioni delle nanoparticelle

L'attività dei catalizzatori a base di oro è strettamente legata alla dimensione delle particelle.

In generale, quando la dimensione delle nanoparticelle diminuisce, subentrano una serie di effetti causati dall'elevato grado di dispersione del metallo sul supporto:

- 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; inoltre è presente una minore sovrapposizione degli orbitali e la struttura della banda risulta indebolita;
- un maggior numero di atomi entra in contatto con la superficie del supporto
- si formano un numero maggiore di siti difettivi come gradini, bordo e spigolo.

2.3.2 Interazioni con il 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 termici² e nel corso del ciclo catalitico. Il grafico riportato di seguito (Figura 2-2) mostra come l'attività del catalizzatore per l'ossidazione del CO, espressa come $\text{mmol CO/g}_{\text{AuS}}$, vari in funzione della dimensione media delle nanoparticelle e del tipo di supporto.

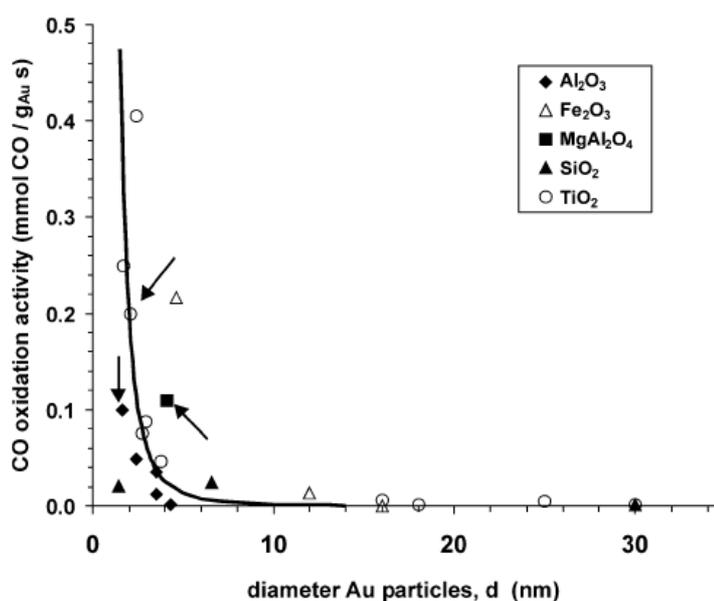


Figura 2-2 Variazione dell'attività del catalizzatore a base di oro per l'ossidazione del CO a 273K in funzione della dimensione media delle nanoparticelle³.

2.3.3 La natura dei siti attivi

Negli ultimi anni si è cercato di capire quale fosse la natura dei siti attivi dei catalizzatori a base di oro; alcuni ricercatori hanno supposto che il sito attivo fosse l'interfaccia tra la nanoparticella di oro e l'ossido che funge da supporto⁴ (Figura 2-3).

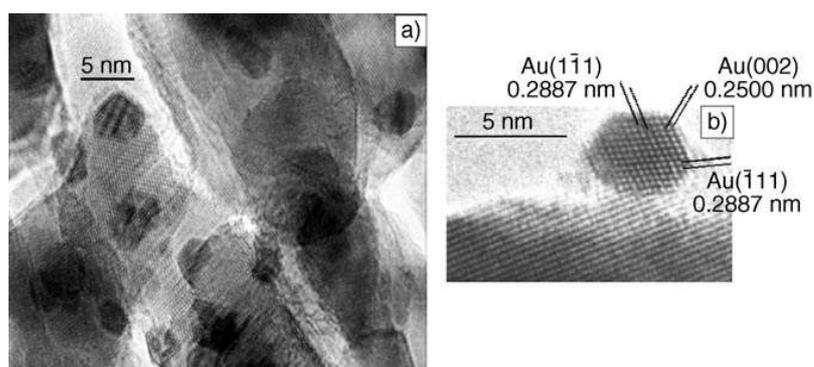


Figura 2-3 Immagini TEM di catalizzatori a base di nanoparticelle d'oro supportate su ossidi. a) Au/Fe₂O₃ calcinato a 100 °C presenta particelle d'oro cubottaedriche di diametro compreso tra 2 e 5 nm; b) nanoparticelle d'oro calcinate a 400 °C supportate su ZnO di dimensioni di 5 nm; è evidente l'interfaccia con il supporto¹.

2.3.4 Preparazione di catalizzatori supportati

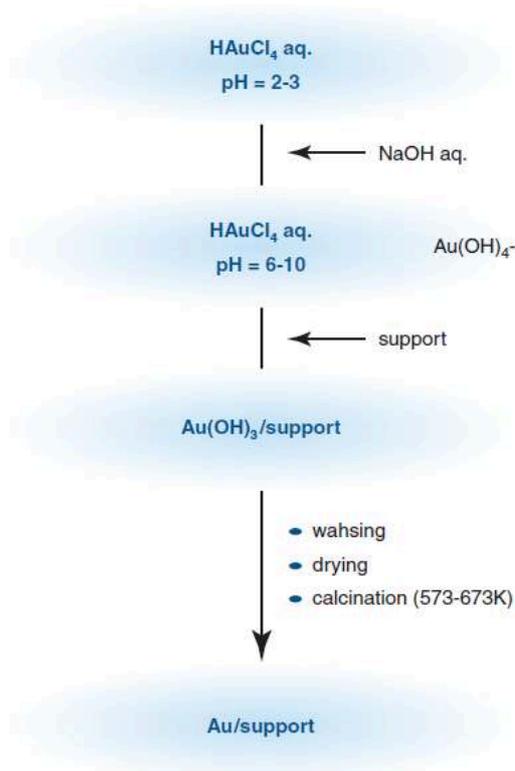
Come già detto in precedenza, la natura del supporto ed il metodo di preparazione hanno un ruolo fondamentale sulla attività catalitica. Tra i supporti più utilizzati è presente la titania⁵, ma altri ossidi come $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁶ e CeO_2 ⁷ forniscono una buona dispersione delle fase attiva, favorendo prestazioni catalitiche migliori.

Il metodo più utilizzato per la sintesi dei catalizzatori supportati su titania è l'impregnazione. Questo metodo prevede che il supporto sia impregnato sotto agitazione con una soluzione di oro (generalmente HAuCl_4); in questo caso le particelle metalliche prodotte hanno dimensioni superiori a 10 nm.

Allo scopo di ottenere catalizzatori sempre più attivi, è stato messo a punto il metodo di deposizione e precipitazione (DP, Schema 2-1), che prevede la precipitazione del sale in microcristalli sul supporto, mediante l'utilizzo di una base (NaOH o urea).

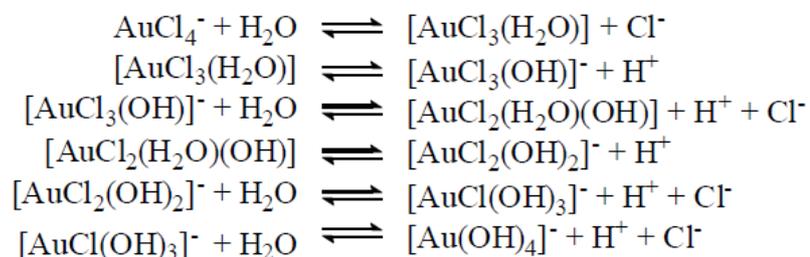
La preparazione di catalizzatori per deposizione e precipitazione richiede un controllo accurato delle seguenti variabili di processo:

- la concentrazione della soluzione di HAuCl_4
- il rapporto tra il volume della soluzione di precursore (e della sua concentrazione) e la massa di supporto
- il tipo di TiO_2 utilizzata (area superficiale, acidità, porosità, fase cristallina)
- la base scelta per neutralizzare la soluzione di HAuCl_4
- la temperatura
- il pH, sia al momento dell'aggiunta della titania, sia nel corso della reazione
- il tempo e la temperatura necessaria a far avvenire la deposizione
- il metodo di filtrazione, lavaggio ed essiccamento
- le condizioni di calcinazione
- l'eventuale sensibilità dei precursori alla luce



Schema 2-1 Diagramma di flusso che illustra il metodo di deposizione e precipitazione⁸.

Un fattore critico per questa procedura di preparazione è risultato essere la natura della specie contenente oro al momento della reazione con il supporto; è quindi importante valutare il tipo di specie presenti in soluzione al variare del pH. Per questo motivo sono stati effettuati degli studi sull'idrolisi di AuCl_4^- , che procede attraverso una serie di stadi di equilibrio all'aumentare del pH della soluzione¹.



L'assorbimento di queste specie sulla superficie della titania dipende dal pH della soluzione e dal punto isoelettrico⁹ del supporto. Dagli equilibri descritti si nota come

il pH della soluzione vari all'avanzare della reazione di idrolisi; il pH finale risulta così fondamentale per l'ottenimento del catalizzatore voluto. La deposizione dell'oro sul supporto avviene attraverso un meccanismo elettrostatico; a bassi valori di pH la superficie della titania è carica positivamente mentre le specie in soluzione sono cariche negativamente. In queste condizioni, la deposizione delle particelle metalliche avviene molto rapidamente portando alla formazione di particelle di elevate dimensioni, che presentano una bassa attività catalitica. Per ottenere un catalizzatore più attivo, è necessario rallentare il meccanismo di deposizione, aumentando il pH.

È inoltre possibile ottenere catalizzatori a base di oro per deposizione di complessi organometallici e di colloidali.

L'utilizzo di complessi metallorganici contenenti oro, come le fosfine, è vantaggioso poiché non contengono cloro ed hanno un contro-ione facilmente eliminabile, ma devono essere sintetizzati in solventi organici. Questo comporta che il supporto sia disidratato, il solvente evaporato e che il catalizzatore finito sia stoccato in atmosfera controllata, generalmente sotto vuoto. Per preparare catalizzatori di oro supportati sono stati utilizzati complessi oro-fosfine come $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3]$ e clusters come $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$; i supporti sono stati impregnati con una soluzione dei precursori in diclorometano, che è stata rimossa per evaporazione. Dopo aver effettuato un trattamento termico sono state ottenute particelle di grandi dimensioni, mentre l'impregnazione dell'idrossido precipitato con una soluzione dei precursori in acetone ha dato origine a particelle con dimensioni più piccole. Infatti, durante il trattamento termico, lo ione precursore si decompone assieme all'idrossido, facilitando l'interazione oro-supporto: questo significa che la specie attiva ha una minore mobilità in fase di riscaldamento ed una minore propensione alla sinterizzazione.

La deposizione di sospensioni colloidali sul supporto permette di ottenere una stretta distribuzione delle dimensioni, incentrata sul valore medio desiderato. È possibile ottenere particelle di dimensioni anche molto piccole e controllare la forma delle particelle stesse. La preparazione del catalizzatore avviene immergendo il supporto nella sospensione colloidale delle particelle metalliche, seguita da uno stadio di lavaggio e di essiccazione. È necessario controllare numerosi parametri, come ad esempio la natura e la concentrazione dello stabilizzante, il rapporto stabilizzante/oro

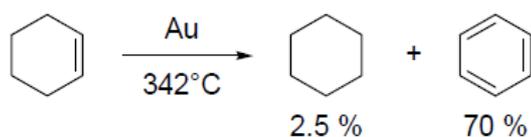
e la natura del supporto, per evitare che si verifichi un aumento nella dimensioni delle particelle metalliche. Le sospensioni colloidali di oro sono state utilizzate per la preparazione di catalizzatori supportati su titania, silice, allumina, zirconia e carbone attivo e possono essere sintetizzate anche utilizzando il riscaldamento a microonde.

2.4 Reazioni catalizzate dall'oro

I catalizzatori a base di oro possono promuovere una grande varietà di reazioni, abbassando la temperatura di esercizio ed aumentando la selettività nel prodotto desiderato. Si riportano di seguito le principali reazioni catalizzate dall'oro.

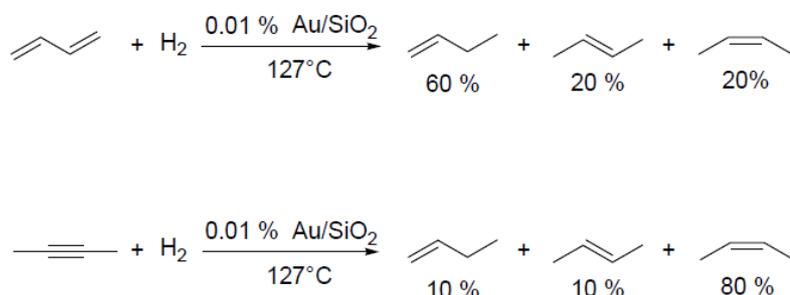
2.4.1 Idrogenazione

L'idrogenazione è una delle prime reazioni che sono state studiate. Agli inizi del Novecento Bone e Wheeler hanno studiato la reazione di idrogenazione degli alcheni e l'assorbimento di idrogeno su particelle di oro in presenza di ossigeno alla temperatura di 600°C. In quel caso, l'unico parametro controllabile era la pressione; questo non permise un'adeguata interpretazione dei dati ottenuti. Tuttavia, il loro lavoro servì a capire che lo stadio limitante era principalmente l'interazione tra il catalizzatore e l'idrogeno¹⁰. Studi successivi confermarono questa ipotesi e mostrarono come l'oro fosse attivo come catalizzatore nelle reazioni di idrogenazione a temperature al di sopra dei 200°C sia in forma di lamine che supportato¹¹. Come prima reazione fu presa in considerazione l'idrogenazione del cicloesene (Schema 2-2), che serviva sia come donatore di idrogeno sia come substrato da idrogenare a cicloesano¹². Si verificò un incremento della resa in benzene all'aumentare della temperatura e al diminuire della pressione di idrogeno. Si ottenne benzene come prodotto predominante poiché l'energia di attivazione dell'idrogenazione è significativamente più alta rispetto all'energia di attivazione della deidrogenazione.



Schema 2-2 Idrogenazione del cicloesene a cicloesano.

Nel 1973 venne presa in esame la riduzione del 1,3-butadiene e del 2-butino¹³ e si osservò la mono idrogenazione dei substrati, utilizzando 0.01% (wt) di oro supportato su silice, SiO₂ (Schema 2-3).



Schema 2-3 Idrogenazione del 1,3-butadiene e del 2-butino.

Lavori successivi mostrarono che le reazioni di idrogenazione non erano sensibili soltanto alle dimensioni delle particelle del catalizzatore ma anche al supporto. Ad esempio, nell'idrogenazione dell'1-pentene il catalizzatore supportato su γ -allumina non risultava essere attivo con un quantitativo inferiore al 5% di oro, mentre la stessa reazione condotta con un supporto di silice portava a massime rese con un quantitativo di oro pari allo 0.04%.

2.4.2 Reazioni che coinvolgono il monossido di carbonio

Negli anni '80 si scoprì che nanocristalli d'oro supportati erano ottimi catalizzatori per l'ossidazione di CO a bassa temperatura, in particolare a temperature inferiori a 0°C. Inizialmente si pensò che questa elevata attività fosse dovuta all'ossido utilizzato come supporto, ma dopo aver effettuato studi dettagliati di microscopia elettronica si è scoperto che l'attività catalitica era promossa dalle particelle di oro con dimensione compresa tra 2-4 nm¹.

Su questa reazione e sulla reazione di ossidazione del CO in presenza di H₂ (PROX reaction) esiste una vastissima letteratura. In questi anni si è cercato di capire il meccanismo di reazione, ossia cosa avviene sulla superficie del catalizzatore (Figura 2-4).

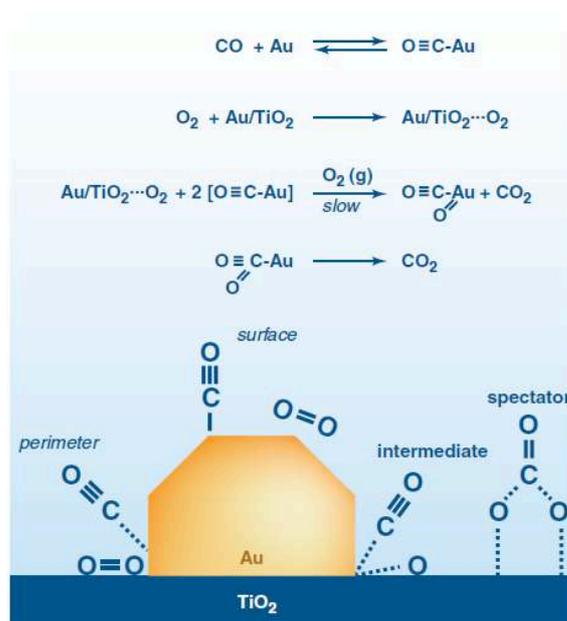


Figura 2-4 Possibile meccanismo di reazione per l'ossidazione del CO con catalizzatore Au/TiO₂⁸.

In ogni caso la reazione di CO e O₂ avviene solamente sulla superficie dell'oro in corrispondenza di gradini, spigoli ed angoli, dove l'energia di attivazione è pari a 0 kJ/mol. Inoltre, se le particelle hanno dimensioni sufficientemente piccole la reazione di ossidazione avviene anche a basse temperature.

Come già detto in precedenza, la scelta del metodo di supportazione risulta fondamentale per l'attività catalitica. Sono state confrontate le prestazioni di due catalizzatori a base di oro, preparati con tecniche differenti, ma utilizzando lo stesso supporto: il catalizzatore preparato per impregnazione fa sì che si dispongano sul supporto particelle metalliche sferiche, mentre il metodo di deposizione e precipitazione porta alla formazione di particelle emisferiche. Come si nota dai TOFs riportati in Figura 2-5, l'attività del catalizzatore dipende fortemente dal tipo di metodo utilizzato per supportare la specie attiva e, nel caso dell'oro, è maggiore quando le particelle hanno forma emisferica: ciò significa che la reazione avviene

all'interfaccia delle particelle metalliche. Il platino invece ha un comportamento opposto rispetto a quello dell'oro, anche se la differenza tra i TOFs ottenuti con particelle sferiche e quelli ottenuti con quelle emisferiche non è particolarmente elevata; questo dimostra che l'ossido di supporto non interviene nel meccanismo di reazione⁸.

Inoltre, è interessante notare come l'oro sia più attivo del platino per questa reazione, dato che raggiunge valori maggiori di TOFs.

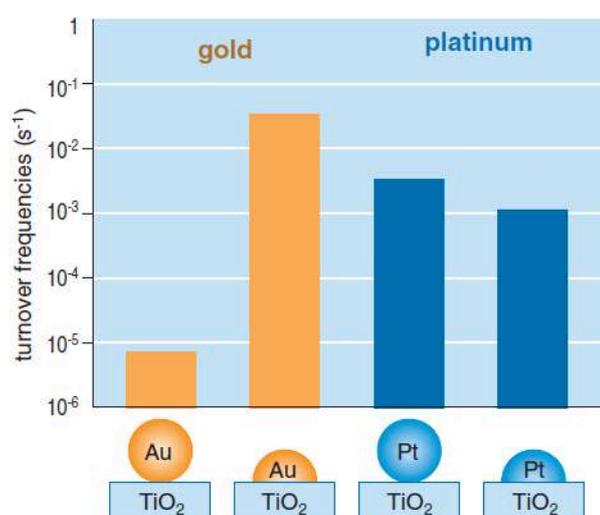


Figura 2-5 TOFs per l'ossidazione del CO su particelle sferiche e emisferiche di oro e platino supportate su TiO₂⁸.

Sono stati studiati diversi supporti come Fe₂O₃, TiO₂ e NiO e si è cercato di capire quale influenza abbia il tipo di supporto sull'attività catalitica. Si è pensato che il supporto fornisca ossigeno per formare dei siti attivi con l'oro; altre ricerche invece hanno dimostrato come l'interfaccia metallo-supporto sia attiva per l'ossidazione del CO. Un'ulteriore spiegazione si può trovare nel trasferimento di carica tra le vacanze cariche negativamente presenti sul supporto e le particelle metalliche³.

2.4.3 Ossidazione selettiva

I catalizzatori a base di oro supportato risultano essere particolarmente attivi per le reazioni di epossidazione degli alcheni, per l'ossidazione di alcoli e per l'attivazione dei legami C-H negli alcheni.

I catalizzatori bimetallici supportati Au/Pd sono impiegati per la sintesi di perossido di idrogeno per reazione diretta tra idrogeno e ossigeno molecolare.

Epossidazione

La sintesi da propene del propene ossido, utilizzato nella manifattura di poliuretani e polioli, è certamente una delle reazioni più studiate nell'ambito delle epossidazioni.

Sebbene l'eossidazione dell'etene con catalizzatori a base di argento supportato in presenza di ossigeno sia un processo commerciale che opera con conversioni superiori al 90%, l'ossidazione del propene è risultata essere molto più problematica e le conversioni migliori, con l'utilizzo di svariati catalizzatori, non superano il 10%.

Lavori recenti hanno dimostrato che alcuni catalizzatori supportati possono dare una selettività del 50% con conversioni dello 0.25%; purtroppo si verifica una diminuzione della selettività all'aumentare della conversione.

Haruta e suoi collaboratori hanno dato prova per primi delle potenzialità dei catalizzatori a base di oro per l'eossidazione del propene in presenza di ossigeno e di idrogeno utilizzato come riducente sacrificale. In questa reazione l'idrogeno permette l'attivazione dell'ossigeno a basse temperature, così da permettere l'ossidazione selettiva del propene¹⁴.

Gli stessi autori hanno scoperto che il catalizzatore Au/TiO₂, preparato mediante l'utilizzo del metodo DP, si è dimostrato selettivo per l'eossidazione e che l'attività del catalizzatore deriva da un intimo contatto tra i nanocristalli sferici di oro (2-5 nm di diametro) e il supporto di titanio. Si riportano in Figura 2-6 le rese ottenute nella reazione di eossidazione, utilizzando catalizzatori sintetizzati in modo diverso.

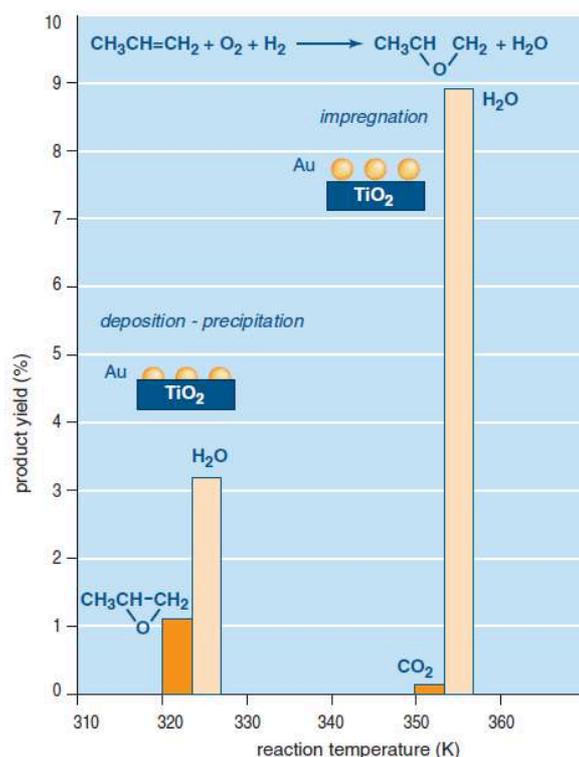


Figura 2-6 Rese per la reazione di epossidazione del propilene con catalizzatore Au-TiO₂ preparato per impregnazione e per deposizione e precipitazione ⁸.

L'utilizzo di idrogeno sacrificale per le epossidazioni degli alcheni è stato dimostrato non essere essenziale da recenti studi condotti da Hughes¹⁵, nei quali viene spiegato che l'utilizzo di una quantità catalitica di perossidi attiva l'ossidazione degli alcheni in presenza di ossigeno.

Nonostante questi catalizzatori siano molto attivi, presentano una bassa selettività in presenza di substrati complessi.

L'uso di catalizzatori a base di nanoparticelle d'oro¹⁶ permette di superare queste problematiche, dimostrando una maggiore selettività di ossidazione.

Attivazione del legame C-H

Di rilevante interesse è la capacità di questi catalizzatori di ossidare i legami C-H degli alcheni. L'ossidazione di cicloesano a cicloesanone è utilizzata a livello industriale per la produzione di Nylon-6,6 e Nylon-6, materiali che hanno una produzione annua di ca. 106 tonnellate. Alcuni studi hanno dimostrato che, con

catalizzatori di oro supportati su zeoliti e lavorando a 150 °C, la selettività arriva a valori anche superiori al 90%¹⁷.

Ossidazione parziale di alcoli ed aldeidi

L'ossidazione di alcoli ed aldeidi per l'ottenimento di intermedi utilizzati come building blocks è un processo molto studiato. Catalizzatori a base di palladio e platino nanoparticellare sono noti per essere attivi nell'ossidazione di polioli; questi sistemi però sono poco selettivi nel caso si utilizzino substrati complessi. È stato dimostrato che anche le nanoparticelle di oro supportate sono ottimi catalizzatori di alcoli e dioli¹, anche se è necessaria la presenza di una base per favorire l'attività catalitica. Sono stati messi a punto catalizzatori Au/TiO₂ sintetizzati con metodi differenti per lo studio della reazione in fase liquida del glicerolo. Si è scoperto che il catalizzatore più attivo è quello preparato per deposizione-precipitazione e successivamente ridotto chimicamente; la riduzione chimica porta alla formazione di particelle di oro più piccole e molto più monodisperse, mentre la calcinazione può portare ad un accrescimento delle particelle stesse¹⁸. L'ossidazione di glucosio ad acido gluconico è stata effettuata utilizzando nanoparticelle colloidali non supportate¹⁹; l'attività del catalizzatore è risultata identica a quella del catalizzatore supportato ma il sistema catalitico è risultato meno stabile.

Il comportamento dei catalizzatori a base di oro è molto differente da quello dei catalizzatori a base di Pd e Pt, che sono attivi sia in condizioni basiche che in condizione acide. È tuttavia possibile incrementare l'attività e la selettività dei catalizzatori contenenti platino e palladio, usati per l'ossidazione di polioli come sorbitolo e glicerolo, aggiungendo oro; la formazione di una lega bimetallica, che si forma per diversi rapporti tra i due metalli aumenta anche la resistenza all'avvelenamento²⁰.

Nelle reazioni catalizzate da oro, l'uso di sistemi bimetallici per le reazioni di ossidazione in acqua ed ossigeno gassoso, permette di evitare l'impiego di una base. Si osserva un aumento di attività per la reazione di ossidazione dell'alcol benzilico se si aggiunge oro al catalizzatore Pd/C; al contrario il catalizzatore AuPt/C risulta meno attivo di quello monometallico contenente platino²⁰. Anche per questa reazione il catalizzatore più attivo è quello preparato per deposizione-precipitazione piuttosto

che quello impregnato; questo calo di attività può essere imputato al cloro residuo che rimane sulla superficie della titania in fase di impregnazione, provocando un aumento di acidità²¹.

Recenti studi hanno anche dimostrato che catalizzatori Au/CeO₂ sono attivi per l'ossidazione di aldeidi ad acidi carbossilici e per l'ossidazione di alcol ad aldeidi in condizioni relativamente blande ed in assenza di solvente, utilizzando ossigeno senza la necessità di aggiungere una base²². I risultati ottenuti in queste reazioni sono paragonabili, se non superiori, a quelli ottenuti mediante catalisi con palladio.

È stata riscontrata recentemente un aumento dell'attività del catalizzatore Au/C per la reazione di ossidazione del glicole etilenico, se si utilizza la sospensione delle particelle metalliche stabilizzate da PVA (polivinilalcol) nella fase di preparazione, invece che utilizzare il metodo di deposizione e precipitazione. Il principale vantaggio nell'utilizzo di metalli pre-ridotti come precursore di oro è quello di evitare la crescita di aggregati sulla superficie del carbone. Le sospensioni colloidali di oro stabilizzate con il PVA si supportano bene su carbone ma è stato osservato un effetto interessante: il catalizzatore più attivo è quello in cui sono presenti nanoparticelle di dimensioni 7,5 nm e al di sotto di questo valore l'attività catalitica torna a calare²³, contrariamente a quanto accade per altre sistemi. Questo effetto è dovuto alle interazioni che si creano tra le nanoparticelle di metallo ed il supporto; le particelle di piccole dimensioni si fissano sulla superficie interna del carbone, diventando così meno accessibili alle molecole reagenti. Tuttavia, non tutti i supporti sono come il carbone; non è stato possibile supportare la sospensione nanoparticellare su SiO₂ e γ -Al₂O₃, poiché questi ossidi sono molto più sensibili al rapporto stabilizzante/oro. È stato utilizzato come stabilizzante il PVP (polivinilpirrolidone), in grado di stabilizzare le particelle metalliche per il solo effetto sterico, ma è sempre necessario prestare attenzione al rapporto PVP/Au; l'utilizzo del PVP al posto del PVA, inoltre, non previene l'agglomerarsi delle particelle sul supporto.

La sospensione colloidale di oro stabilizzata con THPC risulta facile da supportare su TiO₂, ZrO₂ e Al₂O₃. I test catalitici effettuati con i catalizzatori Au/C e Au/Al₂O₃ non mostrano una variazione di attività al variare dello stabilizzante utilizzato, ovvero

anche se le particelle sono stabilizzate in modo differente, hanno la stessa attività catalitica.

2.5 Catalizzatori bimetallici

Si è osservato che, per numerose reazioni, l'utilizzo di catalizzatori con una fase attiva bimetallica ha portato ad un incremento dell'attività catalitica.

La principale prerogativa dei catalizzatori bimetallici è quella di mostrare caratteristiche differenti dalla specie monometallica, ottenute dalla combinazione delle proprietà degli elementi che la compongono. In molti casi, nelle nanoparticelle bimetalliche si verifica un notevole miglioramento in alcune proprietà fisiche e chimiche, dovuto all'effetto sinergico dei due elementi²⁴.

La struttura delle nanoparticelle bimetalliche è complessa e multiforme. È possibile ottenere sistemi core/shell, strutture eterogenee e strutture intermetalliche o leghe (Figura 2-7).

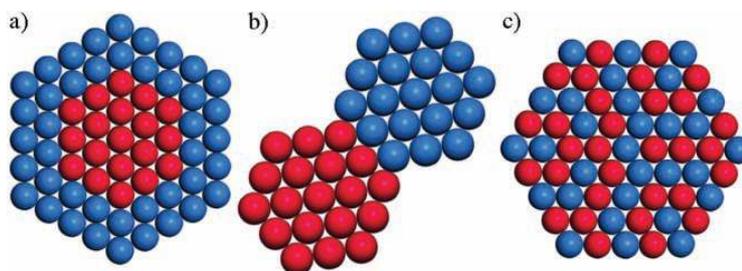


Figura 2-7 Differenti strutture delle particelle bimetalliche: a) core/shell; b) strutture eterogenee; c) struttura intermetallica o lega²⁵.

Il processo di formazione delle strutture core/shell prevede innanzi tutto la riduzione di uno ione metallico, che forma il cuore centrale; l'altro metallo tende a nucleare e a crescere attorno al core dell'altro elemento, dato che la nucleazione spontanea risulta sfavorita. Tuttavia, in opportune condizioni, è possibile ottenere strutture eterogenee; in questo caso entrambe le specie sono in grado di nucleare separatamente. Le strutture intermetalliche sono molto differenti dalle precedenti; possono essere considerate una miscela omogenea con formazione di legami metallo-metallo.

Questa differenza sostanziale è visibile attraverso un'analisi XRD (diffrazione ai raggi X). Per le strutture eterogenee e per quelle core/shell è possibile osservare i riflessi tipici di entrambi i metalli che compongono il sistema, mentre per le leghe si osserva lo spostamento di tali riflessi. La distribuzione delle due specie metalliche determina la struttura delle particelle bimetalliche: le leghe, al contrario delle strutture intermetalliche, hanno strutture ben definite²⁵.

Queste strutture bimetalliche possono essere sintetizzate allo stato solido, liquido e gassoso. Generalmente questi composti bimetallici si ottengono con tecniche metallurgiche che, in opportune condizioni, fondono due diversi metalli bulk. Questi metodi di sintesi allo stato solido richiedono elevate temperature e non permettono la sintesi di composti ad elevata area superficiale, che sono necessari in alcuni campi come quello energetico, ambientale e catalitico²⁶. I nanomateriali hanno infatti proprietà differenti dal materiale bulk e, nel caso di sistemi bimetallici, l'effetto sinergico dei singoli componenti diventa sempre più rilevante con il diminuire delle dimensioni.

Tuttavia, per assicurare proprietà ottimali e riproducibili, è necessario un metodo di sintesi che permetta un accurato controllo di forma, dimensioni, composizione e struttura delle particelle nanometriche.

Molti dei principali metodi di sintesi utilizzati tradizionalmente, sol-gel e microemulsione, non permettono un completo controllo delle dimensioni finali delle particelle; al contrario i metodi di sintesi in solvente presentano una grande flessibilità e soprattutto la possibilità di esercitare un più stretto controllo sulle proprietà dei nanomateriali, modificando i parametri di sintesi in base alle specifiche desiderate.

2.6 Reazioni catalizzate da sistemi bimetallici Au-Cu

È stato dimostrato che la formazione di una lega bimetallica Au-Cu permette l'ottenimento di nanoparticelle molto attive, favorendo una maggiore dispersione dell'oro sul supporto ed una maggiore stabilità²⁷.

L'attività catalitica di catalizzatori bimetallici Au-Cu è stata studiata utilizzando diversi rapporti tra i due metalli; questo ha permesso di comprendere quali sono le differenze principali tra un catalizzatore in cui è presente una fase attiva monometallica e uno in cui vi è una specie bimetallica. I due metalli hanno un diverso comportamento in fase di supportazione, basti pensare che all'aumentare del contenuto di rame nella lega si ha una crescente percentuale di Cu non supportato. Anche nel catalizzatore monometallico a base di solo rame il contenuto di rame effettivamente caricato è inferiore al valore teorico. L'oro, al contrario, si supporta più facilmente e non si riscontra una perdita di metallo durante la fase di preparazione del catalizzatore²⁷.

È possibile preparare i catalizzatori bimetallici per impregnazione delle nanoparticelle metalliche o dei sali, effettuando un successivo trattamento in idrogeno per ottenere la riduzione di metalli. In entrambi i casi si osserva la presenza di una lega: dalle analisi UV-Vis si nota uno spostamento della banda plasmonica al variare del contenuto dei due metalli²⁸ (Figura 2-8), mentre le analisi XRD evidenziano uno spostamento dei riflessi verso angoli maggiori all'aumentare del contenuto di oro²⁷.

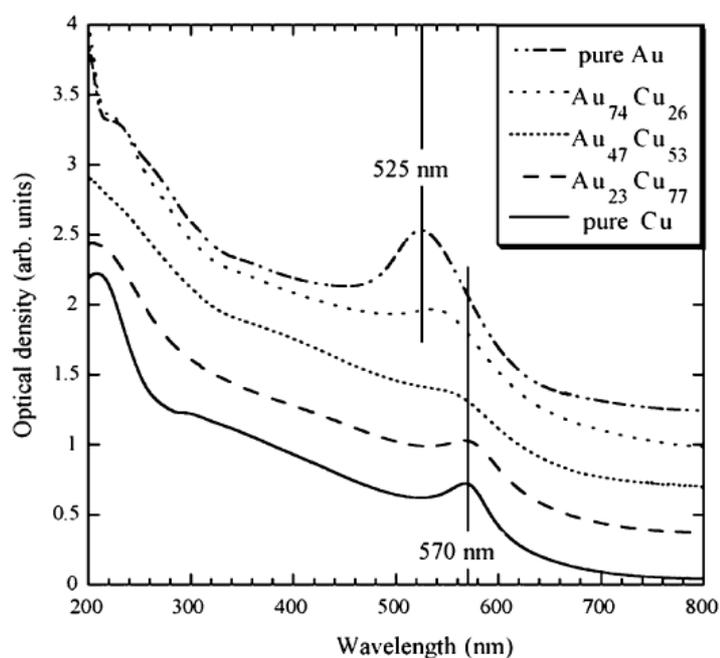


Figura 2-8 Spettro di assorbimento di catalizzatori monometallici di oro, rame e bimetallici AuCu supportati su SiO₂²⁸.

Ossidazione del propene

Sono stati utilizzati catalizzatori contenenti Au-Cu per l'ossidazione di propene a propene ossido; come supporto è stata utilizzata la titania e sono stati confrontati i dati catalitici ottenuti con i catalizzatori supportati con rapporti Au/Cu differenti. La conversione del propene aumenta nel seguente ordine:



In generale, i catalizzatori contenenti la lega bimetallica si sono rivelati i più attivi rispetto a quelli monometallici; è stato testato anche il catalizzatore Cu/TiO₂, ma risulta sempre meno attivo dei bimetallici. All'aumentare, quindi, del contenuto di rame si osserva un aumento dell'attività e della selettività della reazione di ossidazione. Il catalizzatore più attivo in assoluto è quello a maggior contenuto di rame; la sua dispersione sulla superficie del supporto diminuisce la sinterizzazione delle fase attiva.

Ossidazione del CO

L'utilizzo di catalizzatori bimetallici per la reazione di ossidazione del CO porta alle medesime considerazioni: l'azione sinergica tra i due metalli favorisce un aumento dell'attività e della stabilità del sistema catalitico²⁷. Il sistema bimetallico, anche in questo caso, è più attivo dei catalizzatori monometallici Cu/TiO₂ e Au/TiO₂.

Inoltre il catalizzatore Au/SiO₂ sembra avere particelle con dimensioni maggiori rispetto al sistema bimetallico AuCu/SiO₂, come mostrato in Figura 2-9.

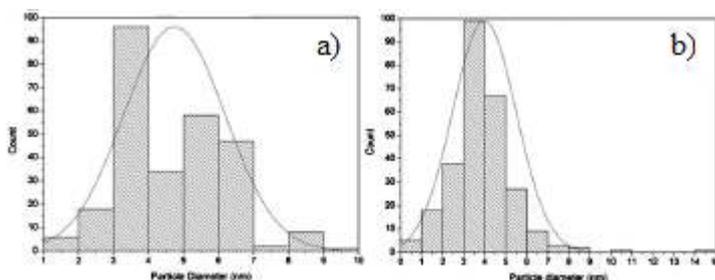


Figura 2-9 Istogrammi che mostrano la distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle nel caso del sistema Au/SiO₂ (a) e del sistema bimetallico AuCu/SiO₂ (b)²⁹.

Come si può notare dall'istogramma in (b) è presente una frazione di particelle sinterizzate con diametro fino a 15nm, anche se la maggior parte delle nanoparticelle rimangono disperse e di piccole dimensioni.

È stato scoperto anche che le nanoparticelle bimetalliche aumentano di dimensioni con l'aumento della quantità di oro nella lega (Figura 2-10):

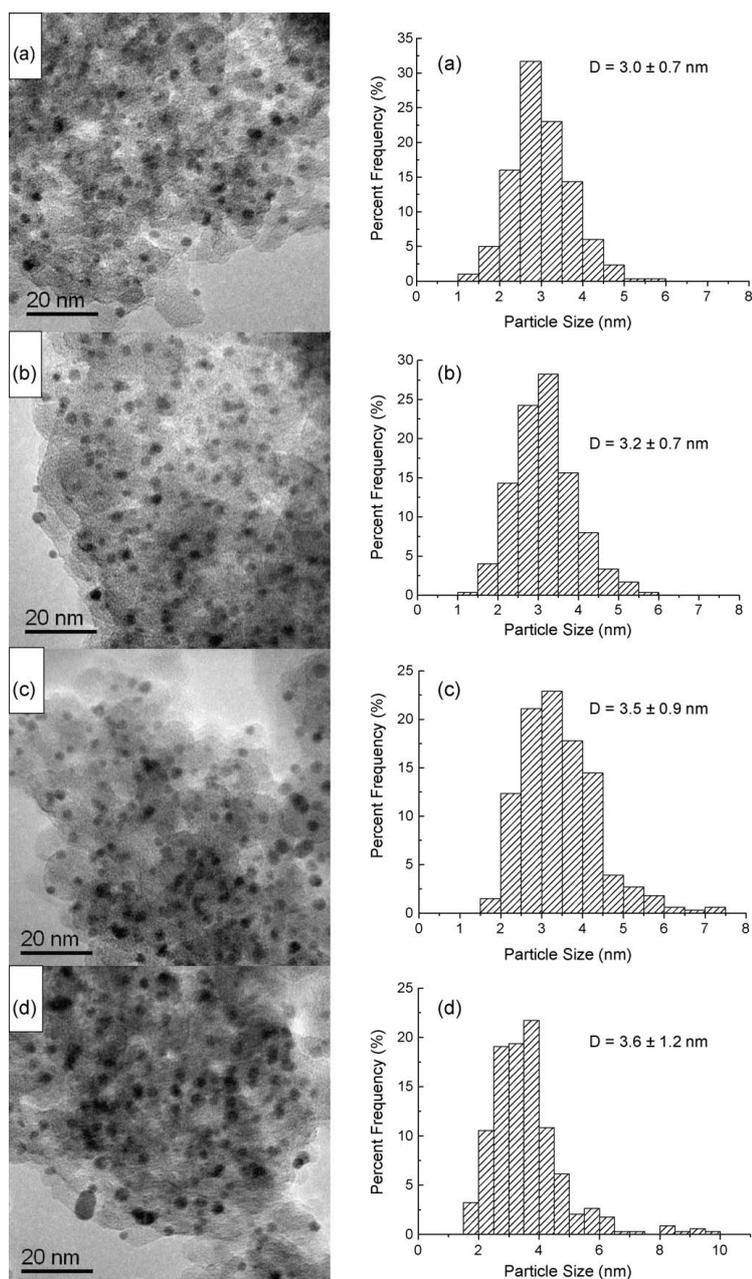


Figura 2-10 Immagini TEM ed istogrammi che mostrano la distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle per catalizzatori AuCu/SiO₂ con diversi rapporti Au/Cu: (a) 3/1, (b) 6/1, (c) 10/1, (d) 20/1²⁷.

Ossidazione dell'alcol benzilico

Uno dei catalizzatori più efficienti per l'ossidazione di alcol benzilico a benzaldeide è AuCu/SiO₂, avente un rapporto Au:Cu pari a 4:3. Per questa reazione è stato riscontrato un aumento di attività all'aumentare della quantità di oro presente.

Ossidazione dell'HMF

Nello studio dell'ossidazione dell'HMF a FDCA sono state confrontate le proprietà catalitiche dei catalizzatori Au/TiO₂, Cu/TiO₂ e AuCu/TiO₂. Questi catalizzatori sono stati preparati per impregnazione del supporto con sospensioni colloidali di nanoparticelle. Il catalizzatore monometallico a base di rame non è attivo per questa reazione perché il prodotto desiderato non viene sintetizzato. L'oro invece è in grado di catalizzare la reazione ma anche in questo caso la specie bimetallica è la più attiva³⁰. I catalizzatori a base di AuCu hanno anche una maggiore stabilità rispetto a quelli di solo oro nei seguenti cicli catalitici.

-
- ¹ A.S.K. Hashmi and G.J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7896.
- ² A.C. Gluhoi, N. Bodganchikova and B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* **2005**, 232, 96.
- ³ N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard and J.K. Nørskov “On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation”, *J. Catal.* **2004**, 223, 232.
- ⁴ G.C. Bond and D.T. Thompson *Gold Bull.* **2000**, 33, 41.
- ⁵ M. Haruta, *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, 1, 61.
- ⁶ R.M. Finch, N.A. Hodge, G.J. Hutchings, A. Meagher, Q.A. Pankhurst, M.R.H. Siddiqui, F.E. Wagner and R. Whyman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 485.
- ⁷ J. Guzman, S. Carrettin and A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3286.
- ⁸ M. Haruta “Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides” *CATTECH* **2002**, 6, 102.
- ⁹ “Basic principles in applied catalysis”: in *Springer Ser. Chem. Phys.* (Ed.: M. Baerns), **2004**, 75.
- ¹⁰ B.M.W. Trapnell, *Proc. R. Soc. A* **1953**, 218, 566.
- ¹¹ R.J. MiKovsky, M. Boudart and H.S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3814.
- ¹² J. Erkelens, C. Kemball and A.K. Galway, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, 59, 1181.
- ¹³ G.C. Bond, P.A. Sermon, G. Webb, D.A. Buchanan and P.B. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 444.
- ¹⁴ M. Haruta, *Nature* **2005**, 437, 1098.
- ¹⁵ M.D. Huges, Y.J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D.I. Enache, A.F. Carley, G.A. Attard, G.J. Hutchings, F. King, E.H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin and C.J. Kiely, *Nature* **2005**, 437, 1132.
- ¹⁶ S. Biella, G.L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati and M. Rossi, *Catal. Today* **2002**, 72, 43.
- ¹⁷ R. Zhao, D. Ji, G. Lu, G. Qian, L. Yan, X. Wang and J. Suo, *Chem. Commun.* **2004**, 904.
- ¹⁸ N. Dimitratos, A. Villa, C.L. Bianchi, L. Prati and M. Makkee “Gold on titania: effect of preparation method in the liquid phase oxidation” *Appl. Catal. A*, **2006**, 311, 185.
- ¹⁹ M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese and M. Rossi, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5812.
- ²⁰ N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su and L. Prati “Pd and Pt catalysts by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols” *J. Catal.* **2006**, 244, 113.
- ²¹ P. Miedziak, M. Sankar, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, A.F. Carley, D.W. Knight, S.H. Taylor, C.J. Kiely and G.J. Hutchings “Oxidation of benzyl alcohol using supported gold-palladium nanoparticles” *Catal. Today* **2011**, 164, 315.
- ²² A. Abad, P. Concepcion, A. Corma and H. Garca, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4066.
- ²³ F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Cosuccia and G. Martra “Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation” *Catal. Today* **2000**, 61, 165.

- ²⁴ S.E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G.A. Somorjai and P. Yang, *Nature Mater.* **2007**, 6, 692.
- ²⁵ D. Wang and Y. Li, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1044.
- ²⁶ C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **2001**, 46, 1.
- ²⁷ X. Liu, A. Wang, T. Zhang, D.S. Su and C.Y. Mou “Au-Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalysts for CO oxidation: effects of Au/Cu ratios” *Catal. Today* **2011**, 160, 103.
- ²⁸ C.L. Bracey, P.R. Ellis and G.J. Hutchings “Application of copper-gold alloys in catalysis: current status and future perspectives” *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2231.
- ²⁹ J.C. Bauer, D. Mullins, M. Li, Z. Wu, E.A. Payzant, S.H. Overbury and S. Dai “Synthesis of silica supported AuCu nanoparticles catalysts and the effects of pretreatment conditions for the CO oxidation reaction” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 2571.
- ³⁰ T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutchings and F. Cavani “Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold–copper nanoparticles” *Green Chem.* **2011**, 13, 2091.

CAPITOLO 3

Sintesi di sospensioni nanometriche

3.1 Introduzione

Le particelle metalliche di dimensioni nanometriche hanno acquisito notevole importanza nell'innovazione tecnologica di aree tradizionali come materiali ceramici, catalizzatori e componenti di elettronica.

Le proprietà ottiche, conduttive, magnetiche e catalitiche delle nanoparticelle metalliche hanno suscitato l'interesse del mondo scientifico/industriale; esistono numerose applicazioni di questi materiali nel settore catalitico, elettronico, ceramico, nell'imaging biomedicale, nella sensoristica e nei supporti magnetici.

In particolare, le nanoparticelle di oro sono state oggetto di numerose ricerche in quanto risultano molto attive per la catalisi di reazioni di ossidazione e di riduzione; inoltre, il fatto che l'oro sia il metallo nobile più stabile in dimensioni nanometriche e che abbia una vasta chimica superficiale, ha favorito lo studio e l'ottimizzazione di procedimenti sintetici e di tecniche di caratterizzazione di questo materiale.

La scelta del metodo di sintesi delle nanoparticelle è fondamentale perché permette di conferire importanti proprietà quali forma e dimensioni al materiale finale. È possibile quindi modulare il procedimento sintetico per ottenere delle nanoparticelle con le caratteristiche desiderate controllando i seguenti parametri:

- dimensioni delle particelle
- forma
- distribuzione delle dimensioni
- composizione
- grado di agglomerazione (nel caso siano sistemi colloidali).

Negli ultimi anni si è cercato di sviluppare un procedimento sintetico a basso impatto ambientale, utilizzando reagenti e solventi economici e non tossici assieme a composti di natura rinnovabile, secondo i principi della chimica verde. A questo proposito sono state messi a punto procedimenti sintetici in fase acquosa, usando glucosio come riducente.

3.2 Sintesi di nanoparticelle monometalliche

Le principali vie di sintesi dei nanomateriali attualmente studiate sono:

- metodo sol-gel
- microemulsione
- sintesi idrotermale
- reazioni in fase vapore
- sintesi in polioli
- sintesi in acqua

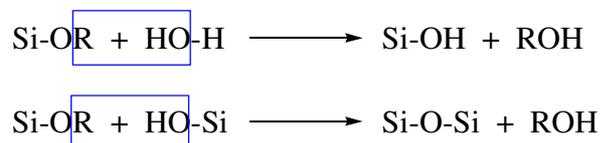
3.2.1 Sintesi sol-gel

Con il termine *sol* si intende una sospensione stabile di particelle solide colloidali all'interno di un liquido; il *gel* invece è costituito da una rete solida tridimensionale porosa che si espande in modo stabile in un mezzo liquido, limitata solo per la forma del contenitore.

Mediante tecnologia sol-gel è possibile produrre a temperature relativamente basse un'ampia varietà di materiali a base di ossidi inorganici usando come precursori complessi organometallici o alcossidi di silicio o di altri metalli.

Il processo *sol-gel* è versatile, poco costoso e facilmente applicabile; è utilizzato soprattutto per ottenere nanoparticelle colloidali, che vengono impiegate nella produzione di materiali avanzati come catalizzatori o rivestimenti (coatings); è indicato per produrre ossidi e nanopolveri con composizione mista.

Il processo *sol-gel* da alcossidi implica: l'idrolisi dell'alcossido, la formazione di una sospensione colloidale e l'evoluzione di quest'ultima verso un gel in un processo di condensazione (Schema 3-1).



Schema 3-1 Processo sol-gel.

3.2.2 Microemulsioni

Una microemulsione è una dispersione termodinamicamente stabile di un liquido in un liquido con esso immiscibile, in forma di gocce nanodimensionali (micelle), stabilizzate da un opportuno tensioattivo; l'uso delle microemulsioni nella produzione di materiali nanostrutturati consiste nell'impiego di micelle come nanoreattori, in modo da controllare la crescita delle particelle ottenute.

La caratteristica più importante delle microemulsioni risiede, infatti, nella capacità di scambiare il contenuto delle gocce disperse; in particolare le micelle inverse (gocce d'acqua in olio) sono dei veri e propri nanocompartimenti che possono essere sfruttati per la riduzione o la precipitazione "in situ" di sali metallici o di materiali ceramici; è infatti sufficiente miscelare due microemulsioni, una contenente il sale metallico e l'altra l'agente riducente o precipitante, per ottenere delle particelle nanodimensionate.

Una volta che le particelle hanno raggiunto le dimensioni finali vengono stabilizzate dal tensioattivo che, adsorbendosi sulla superficie delle nanoparticelle, ne impedisce l'ulteriore accrescimento e permette quindi la formazione di una sospensione stabile.

3.2.3 Sintesi solvotermale

Si possono utilizzare comuni solventi organici (quindi generalmente basso-bollenti), lavorando in autoclave e ad una temperatura superiore a quella di ebollizione a pressione ambiente; questi metodi sono usati nella preparazione di solidi inorganici, specialmente zeoliti¹.

3.2.4 Sintesi in fase vapore

I metodi di sintesi in fase vapore possono essere classificati in metodi fisici e metodi chimici e permettono l'ottenimento di prodotti con dimensioni e caratteristiche controllate. I metodi fisici, utilizzati per ottenere materiali allo stato solido di metalli, ossidi e ceramici con determinate microstrutture, possono essere di due tipi: la PVD (*physical vapour deposition*) e la condensazione atomica o molecolare.

Il metodo della deposizione di vapore è basato sul passaggio di stato vapore/solido: per riscaldamento si ottiene un vapore saturo di un metallo che, rapidamente raffreddato in atmosfera controllata si deposita su un substrato. È possibile variare le proprietà del materiale finale cambiando le condizioni dell'ambiente di reazione, la fonte di calore ed il substrato. La fonte di energia utilizzata può essere di tipo termico, elettrico, fotochimico o al plasma.

La condensazione atomica o molecolare consiste nel riscaldare un materiale solido sottovuoto, così da produrre un flusso di materia vaporizzata e atomizzata, diretto ad una camera contenente gas, inerte o reattivo; il rapido raffreddamento degli atomi del metallo, provocato dalla loro collisione con le molecole di gas, porta alla formazione di nanoparticelle metalliche (se il gas è ossigeno si ottiene un ossido).

Questi metodi permettono di ottenere materiali ad elevata purezza, ma sono costosi e laboriosi; tra i metodi chimici utilizzati per ottenere solidi nanostrutturati, è diffusa la deposizione chimica da vapore (*chemical vapour deposition, CVD*). Il principio alla base di questa tecnica è lo stesso del metodo PVD, ma il materiale finale è il risultato di una reazione chimica, avvenuta in fase vapore o sul substrato su cui il materiale si deposita.

Le nanoparticelle sintetizzate nei suddetti modi sono caratterizzate da una elevata polidispersità.

3.2.5 Sintesi in polioli

Una valida alternativa ai metodi di sintesi tradizionali è sicuramente rappresentata dalla sintesi in glicoli, polialcoli altobollenti con proprietà disperdenti, in grado di dissolvere sali inorganici; questo metodo permette di preparare metalli con morfologia controllata.

Attraverso il riscaldamento dei precursori in un alcol altobollente (es. dietilenglicole, DEG, o etilenglicole, EG) con proprietà riducenti, si ottiene un precipitato.

La sintesi in glicoli può essere schematizzata in tre fasi principali:

1. solubilizzazione dei sali precursori del metallo nel dialcol, scaldato ad una temperatura prefissata e mantenuto sotto agitazione ed eventuale aggiunta di nuclei di metalli nobili nel caso di nucleazione eterogenea;
2. aggiunta di una determinata quantità di acqua (eccetto che per la sintesi dei metalli) a seconda del grado di idrolisi desiderato e della tipologia delle particelle che si otterranno (metallo, ossido o idrossido);
3. mantenimento del sistema sotto agitazione a temperature comprese tra 150-200°C; in questa fase si possono modulare tempo di reazione e temperatura in funzione delle caratteristiche finali desiderate.

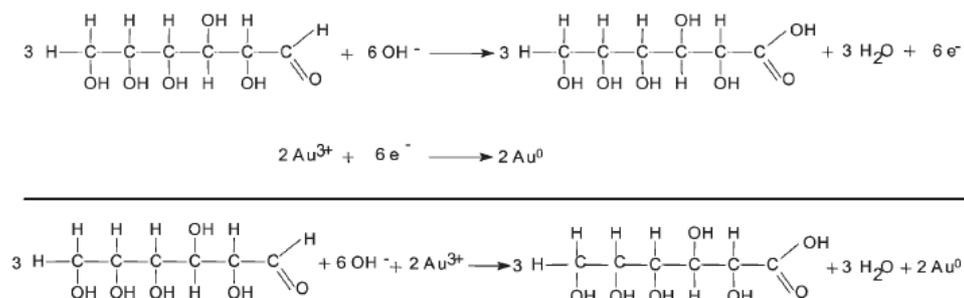
La sintesi in polioli è un procedimento molto versatile per ottenere nanoparticelle poiché variando simultaneamente o separatamente, parametri quali tipologia del glicole, la temperatura di reazione, il grado di idrolisi, la natura del precursore, il tipo di additivo stabilizzante, il pH del mezzo ed il tempo di reazione, si possono ottenere materiali con caratteristiche finali differenti. Un altro vantaggio nell'utilizzo di questa sintesi è che i polioli possono esercitare un effetto chelante nei confronti delle nanoparticelle, impedendone l'aggregazione, rendendo la sospensione più stabile.

3.2.6 Sintesi in acqua

La sintesi di nanoparticelle metalliche può essere effettuata anche in acqua, in presenza di agenti riducenti e additivi protettivi in grado di prevenire l'aggregazione delle nanoparticelle formate (per repulsione sterica o elettrostatica a seconda del tipo di additivo introdotto).

Vi sono poi alcuni casi in cui è lo stesso agente riducente, introdotto in largo eccesso, che può fungere anche da protettivo: è possibile effettuare la riduzione di Au^{3+} in ambiente acquoso utilizzando il glucosio nella doppia funzione di riducente e stabilizzante con un meccanismo di protezione di tipo elettrostatico².

Nonostante il β -D-glucosio sia uno zucchero riducente, è necessaria la presenza di NaOH affinché il metallo venga ridotto. Nel seguente schema di reazione lo zucchero è rappresentato in forma aperta, anche se in soluzione acquosa lo si trova in forma ciclica (Schema 3-2).



Schema 3-2 Reazione redox per la sintesi di nanoparticelle di oro².

Dal grafico in Figura 3-1, è possibile vedere come il contenuto di soda, e quindi il pH sia determinante per la sintesi delle nanoparticelle.

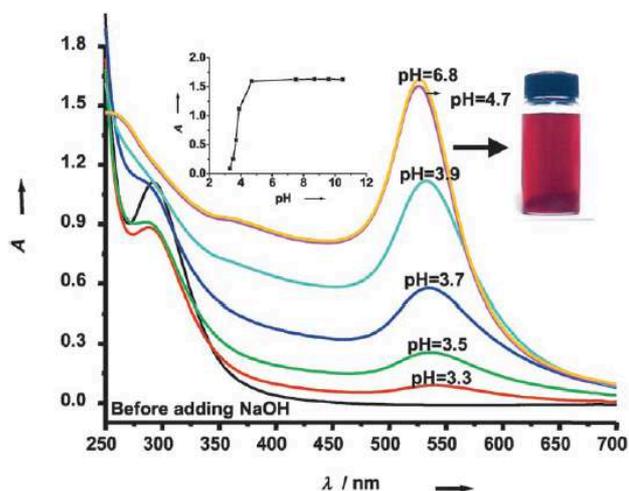


Figura 3-1 Spettro di assorbimento UV-Vis delle nanoparticelle di oro in una soluzione acquosa 0,03M di β -D-glucosio a diversi valori di pH².

All'aumentare del pH, il picco di assorbimento di HAuCl_4 a 290 nm si abbassa fino a scomparire, mentre il segnale della banda plasmonica delle nanoparticelle di oro aumenta di intensità. Si nota inoltre uno spostamento della banda plasmonica della sospensione nanometrica verso lunghezze d'onda più basse (blue-shift), dovuto alla

diminuzione delle dimensioni delle nanoparticelle: l'aggiunta di NaOH incrementa notevolmente il potere riducente del glucosio permettendo di ottenere nanoparticelle più piccole. La quantità di riducente è un fattore fondamentale per il controllo delle dimensioni delle nanoparticelle; come mostrato in Figura 3-2, aumentando la quantità di riducente si generano particelle più piccole, perché sono presenti più siti di nucleazione ed il glucosio in eccesso ricopre la nanoparticelle prevenendone l'aggregazione.

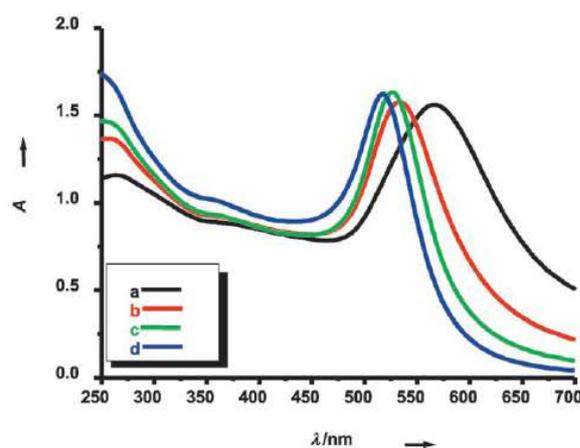


Figura 3-2 Spettro di assorbimento UV-Vis di sospensioni di nanoparticelle di oro stabilizzate a diverse concentrazioni di β -D-glucosio (a: 0,005M; b: 0,01; c: 0,03M; d: 0,05M)².

Effetto degli additivi

Recenti studi mostrano come il polivinilpirrolidone (PVP) possa essere impiegato nella sintesi di nanoparticelle metalliche in mezzi acquosi, sia come riducente che come stabilizzante^{3,4}.

Infatti, il polivinilpirrolidone, polimero polivinilico solubile in acqua e in alcol, è molto utilizzato nelle sintesi di nanoparticelle perché è in grado di conferire stabilità sterica alle sospensioni colloidali. Tuttavia, si è osservato come il PVP non agisca solamente come agente stabilizzante, ma anche come agente riducente. Infatti sono state messe a punto sintesi in acqua che a partire dai sali solubili di metalli nobili permettono di ottenere sospensioni stabili, con il solo impiego di PVP come riducente e stabilizzante.

Si è dimostrato che il ruolo riducente del PVP è dovuto a due principali fattori:

- *presenza di gruppi OH terminali*; si è osservato come il potere riducente sia maggiore con minori pesi molecolari e quindi all'aumentare dei gruppi OH terminali
- *tendenza all'ossidazione del polimero*, dovuta alla presenza di residui perossidici derivanti dalla stessa sintesi del PVP, che lo rendono facilmente ossidabile con l'aumento della temperatura.

La presenza dei cationi metallici della serie di transizione, inoltre, catalizza l'ossidazione della macromolecola, generando macroradicali.

In letteratura si riportano diversi esempi di sintesi che utilizzano il polimero come riducente, ottenendo sospensioni stabili di oro in acqua³.

I rapporti PVP/metallo utilizzati sono molto elevati (da 20 a 6000) e si riscontra, all'aumentare della concentrazione di PVP, una diminuzione delle dimensioni particellari, con un incremento della cinetica di reazione (Figura 3-3).

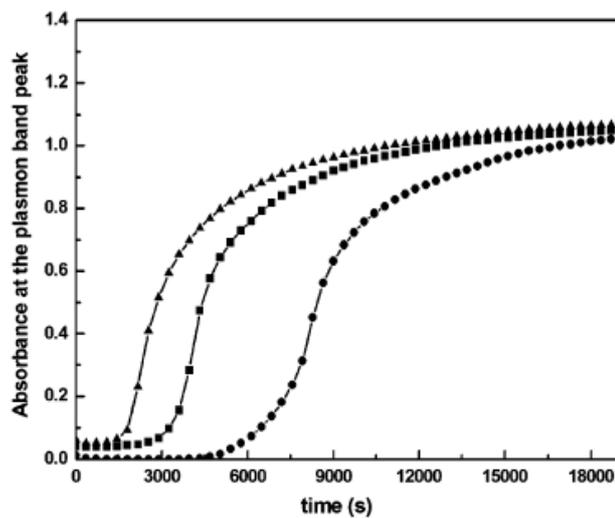


Figura 3-3 Variazione di intensità della banda plasmonica in funzione del tempo, per concentrazioni di PVP crescenti e concentrazione di precursore costante⁵.

Inoltre si può osservare come l'aumento del rapporto PVP/precursore non determini solo variazioni di dimensioni, ma anche di forma; in presenza di un elevato rapporto

PVP/metallo si ha la formazione di particelle sferiche monodisperse, al contrario si ottengono particelle più grandi, polidisperse e anisotrope³.

Anche la lunghezza della catena di polivinilpirrolidone influisce su forma, dimensioni e colore delle nanoparticelle; generalmente con catene corte si ottengono piccole nanoparticelle sferiche, mentre aumentando il peso molecolare del PVP si ottiene un aumento del diametro medio delle particelle (Figura 3-4), con una prevalenza di forme poligonali ed un red shift degli spettri UV-Vis.

Questo accade perché la presenza di una catena polimerica più lunga favorisce la crescita delle nanoparticelle su piani cristallografici preferenziali, dando così origine a particelle dalla forma allungata o poligonale (Figura 3-5).

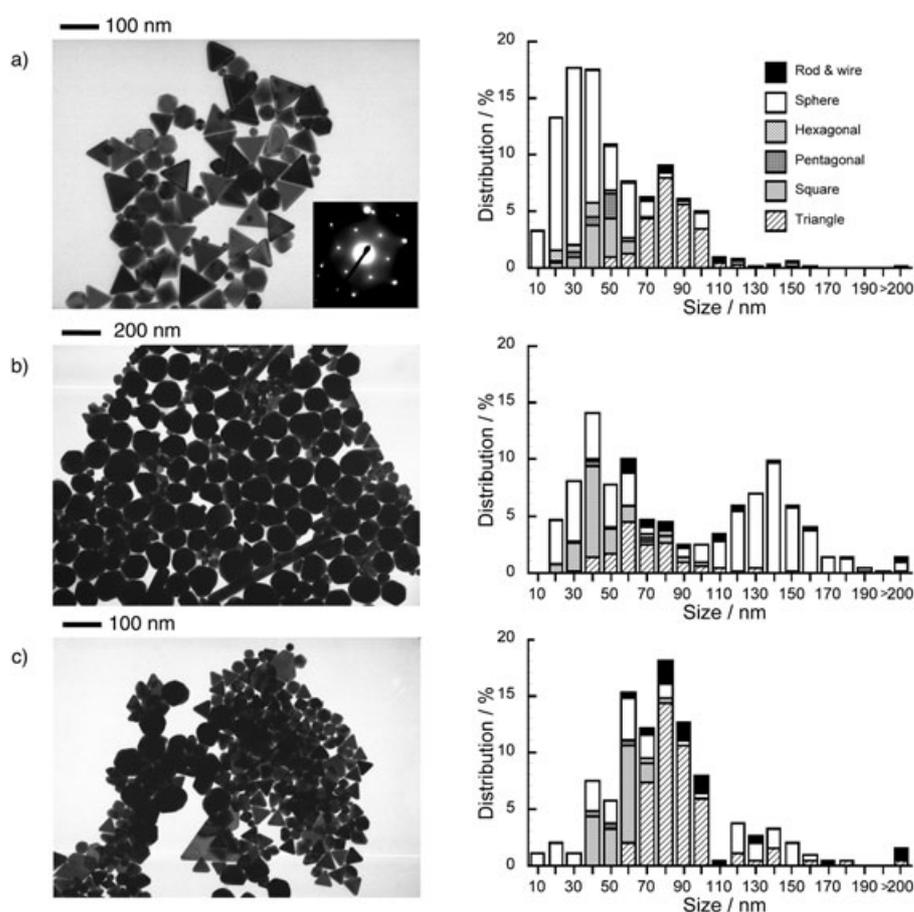


Figura 3-4 Micrografie TEM e PaSD di nanoparticelle di oro sintetizzate in H₂O con PVP a diversa lunghezza di catena: (a) 10 K, (b) 40 K, (c) 360 K⁶.

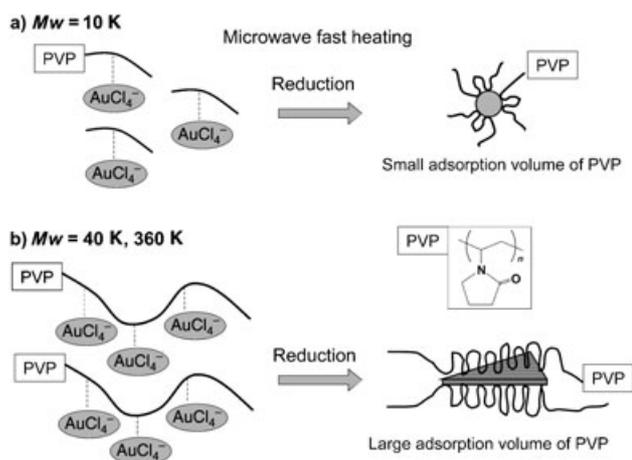


Figura 3-5 Schema di formazione di nanoparticelle di oro in H_2O utilizzando PVP a diversa lunghezza di catena⁶.

3.3 Sintesi di nanoparticelle bimetalliche

Lo studio della sintesi di nanoparticelle bimetalliche è in rapida espansione, così come il loro utilizzo nel campo della catalisi. Esistono diverse procedure per la sintesi di questi materiali nanostrutturati:

- co-riduzione
- decomposizione termica
- crescita in presenza di un seme
- reazione galvanica di sostituzione
- reazione di riduzione indotta da metallo nobile

Il *metodo della co-riduzione* permette di ottenere nanocristalli, sfruttando il diverso potenziale redox esistente tra i due metalli. In genere, la specie con potenziale redox maggiore si riduce per prima. Dopo la riduzione del secondo metallo si possono verificare diversi fenomeni, a seconda del comportamento chimico di quest'ultima specie. Se il secondo metallo si deposita su un nucleo preformato del primo metallo, si ottengono nanocristalli core/shell. Se il processo di deposizione avviene solo in determinati punti, si otterranno strutture eterogenee. Qualora invece il secondo

metallo diffonda all'interno del primo formando nuovi legami metallo-metallo, si formeranno strutture intermetalliche o leghe.

Per evitare la nucleazione separata dei due metalli, è necessario scegliere un opportuno agente riducente e delle consone condizioni di reazione. È possibile ottenere dei cristalli monodispersi in un sistema in cui nucleazione e crescita sono due stadi separati⁷. L'assenza di opportuni surfattanti rende difficile la separazione tra lo stadio di nucleazione e lo stadio di crescita, oltre che l'aggregazione delle particelle. Inoltre, se si utilizza un riducente forte, è difficile controllare il processo di riduzione. Utilizzando NaBH_4 per ridurre una soluzione di $\text{HauCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, si ottengono solamente aggregati di Au/Cu, perché l'istantanea riduzione di Au^{3+} e Cu^{2+} porta i metalli a nucleare separatamente.

Nonostante NaBH_4 sia un forte riducente, è possibile controllare i processi di nucleazione e crescita aggiungendo all'ambiente di reazione un opportuno surfattante o legante polimerico. È chiaro quindi come la concentrazione di additivi influenzi la crescita delle nanoparticelle. La composizione dei nanocristalli bimetallici può essere variata cambiando il rapporto molare esistente tra le due specie.

La *decomposizione termica* di composti organometallici è un metodo classico per l'ottenimento di cristalli altamente monodispersi, che combina al processo riduttivo quello di decomposizione⁸. Si riporta in Figura 3-6 un esempio del processo di decomposizione e riduzione.

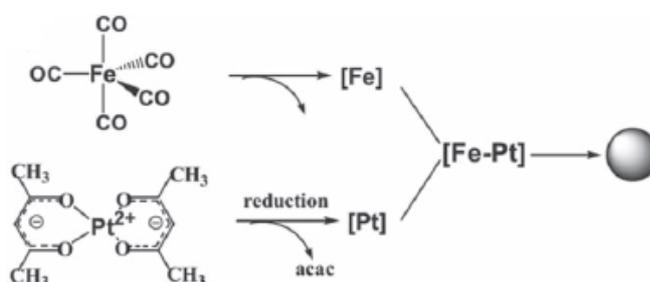


Figura 3-6 Illustrazione schematica della formazione di nanoparticelle Fe-Pt per decomposizione e riduzione⁸.

Anche in questo caso la dimensione delle nanoparticelle è influenzata dalla velocità di riduzione dei precursori e di nucleazione; più questi processi sono veloci più le particelle avranno dimensioni ridotte. Una lenta nucleazione provoca la deposizione

di un precursore attorno al nucleo preformato, generando particelle con diametro medio elevato.

La *sintesi di nanocristalli in presenza di un seme* è il metodo più utilizzato per ottenere particelle con precisa morfologia. Quando il metallo secondario si deposita uniformemente sul seme preformato, si ottengono strutture core/shell, mentre si formano eterostrutture se la crescita del secondo metallo avviene preferenzialmente in un sito specifico del seme. L'obiettivo perseguito è quello di avere una nucleazione eterogenea, evitando quella omogenea. È possibile avere una nucleazione preferenziale, utilizzando opportuni stabilizzanti. Con questo tipo di metodo è favorita la formazione di nanoparticelle core/shell e di eterostrutture; è tuttavia possibile preparare leghe e nanocristalli intermetallici in opportune condizioni di reazione. Recentemente, è stato messo a punto un sistema per la sintesi di particelle Au_1Cu_1 e Au_1Cu_3 che prevede l'utilizzo di nanoparticelle di oro e sali di rame come precursori⁹. La dimensione dei nanocristalli dipende dalla dimensione delle nanoparticelle di Au utilizzate.

Un altro metodo per la sintesi dei catalizzatori bimetallici è la *reazione di spostamento galvanico*. Per la sintesi di nanoparticelle di tipo core/shell si utilizza un metallo in forma nanoparticellare che si ossiderà nel momento in cui l'altro metallo, presente sotto forma di precursore metallico, viene ridotto; quest'ultimo si depositerà poi sul primo metallo, creando la struttura voluta. È necessario controllare che il primo metallo non si ossidi completamente, passando in soluzione in forma ionica; per questo motivo è necessario avere un controllo accurato della temperatura di reazione, della natura e concentrazione dei precursori e dei leganti. È possibile inoltre utilizzare un metallo nanoparticellare come modello che permette di controllare la forma, il diametro e lo spessore delle pareti dei pori; questo metallo funge da elemento sacrificale, che viene consumato quasi completamente per ottenere la riduzione del metallo di interesse. In questo caso è necessario avere una concentrazione del secondo metallo minore rispetto a quella del metallo sacrificale, per evitare che il metallo sacrificale si consumi del tutto ed è fondamentale controllare la reazione per far sì che la morfologia del metallo sacrificale sia effettivamente mantenuta⁸.

La *riduzione indotta da un metallo nobile (NMIR)* (Figura 3-7) è un metodo adatto per sintetizzare nanoparticelle bimetalliche utilizzando un metallo nobile (Au, Pd, Pt, Ir, Rh, Ru) e uno non nobile (Ni, Cu, Co, Mn, Fe, Zn) in presenza di un solvente amminico⁸.

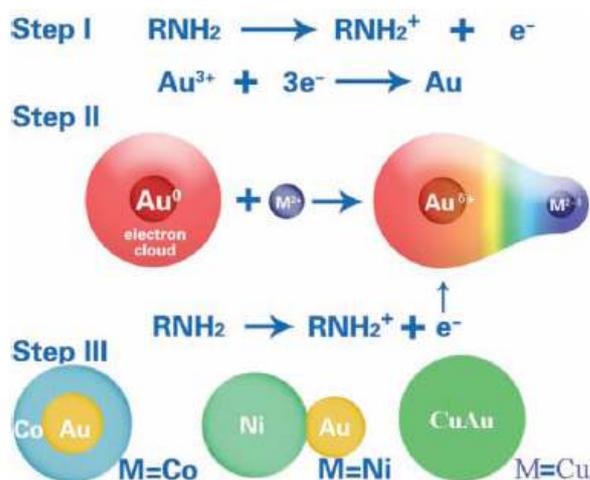


Figura 3-7 Illustrazione schematica del processo NMIR⁸.

Il meccanismo di reazione prevede che la specie Au^{3+} si riduca ad Au^0 per effetto della donazione elettronica del solvente amminico¹⁰. Gli atomi di oro metallico sono così circondati da una nuvola elettronica; l'attrazione elettrostatica che si crea tra gli orbitali vuoti del metallo non nobile M^{2+} e la suddetta nube elettronica permette l'adsorbimento del metallo sulla superficie dell'oro ed una parziale condivisione degli elettroni presenti. Questo crea l'accumulo di una parziale carica positiva sull'oro, che viene neutralizzata dagli elettroni presenti nel solvente; in questo modo l'oro è in grado di fornire elettroni al metallo M^{2+} , riducendolo. Non appena si forma la specie M^0 , è possibile osservare la formazione dei nanocristalli bimetallici per collisione con gli atomi Au^0 .

La dimensione e la morfologia dei nanocristalli possono essere controllate attraverso la temperatura di reazione e la concentrazione dei precursori.

3.3.1 Sintesi di nanoparticelle Au-Cu

Una delle leghe più studiate in catalisi è quella contenente oro e rame ed è per questo motivo che esistono diversi metodi di sintesi per l'ottenimento di questa lega in dimensioni nanoparticellari.

Bakshi e collaboratori¹¹ hanno studiato nanoparticelle oro-rame con una struttura inusuale, preparate attraverso crescita su *seed* usando DMPG (1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-[phospho-*rac*-(1-glycerol)](sodium salt)) (Figura 3-8) come stabilizzante. Sulle nanoparticelle di oro *seed*, ottenute mediante riduzione con boroidruro di una soluzione di acido tetracloroaurico-sodio citrato, sono state nucleate particelle di rame a partire da una soluzione di acido tetracloroaurico-rame solfato-DMPG. La quantità di rame addizionata alla soluzione influenza il meccanismo di crescita delle particelle oro-rame: alte concentrazioni di rame portano ad una struttura pseudo-core-shell con particelle di oro ricoperte da più piccole particelle di rame.

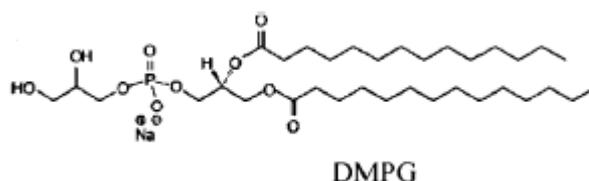


Figura 3-8 Struttura di 1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-[phospho-*rac*-(1-glycerol)](sodium salt).

Un altro metodo utilizzato per sintetizzare nanoparticelle bimetalliche è il metodo sol-gel. Per esempio, attraverso reazione sol-gel di nitrato di rame e acido tetracloroaurico con tetraetil orto silicato, sono state preparate nanoparticelle AuCu supportate su matrici di silice¹².

Si possono ottenere leghe oro-rame anche mediante idrogenazione riduttiva ad alta temperatura (500-900°C per 5 ore), su particelle precedentemente calcinate a 250°C¹³. La struttura di lega viene confermata mediante diffrazione elettronica e analisi TEM (Figura 3-9).

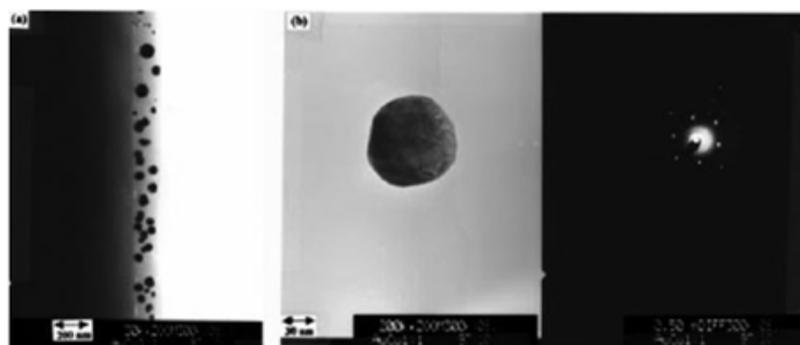


Figura 3-9 (a) Micrografia TEM e (b) Diffrazione elettronica di campioni AuCu-SiO₂ trattati a caldo a 900°C¹³.

Quando si analizzano particelle oro-rame, è importante determinare se i metalli sono in lega o si presentano come specie monometalliche separate. È possibile verificare la presenza di una lega usando la spettroscopia Uv-Visibile, osservando l'eventuale spostamento della banda plasmonica.

Dalle analisi Uv-Vis di Castro e collaboratori¹⁴ su sistemi oro-rame, preparati usando la tecnica della microemulsione, si è osservato che prima dell'aggiunta di oro non appare risonanza plasmonica, malgrado la presenza di piccole nanoparticelle di rame (Figura 3-10). Dopo dieci minuti dall'aggiunta di H₂AuCl₄ si osserva una banda plasmonica a 530 nm, intermedia tra oro (520 nm) e rame (570 nm), indice della formazione di una struttura in lega dei due metalli.

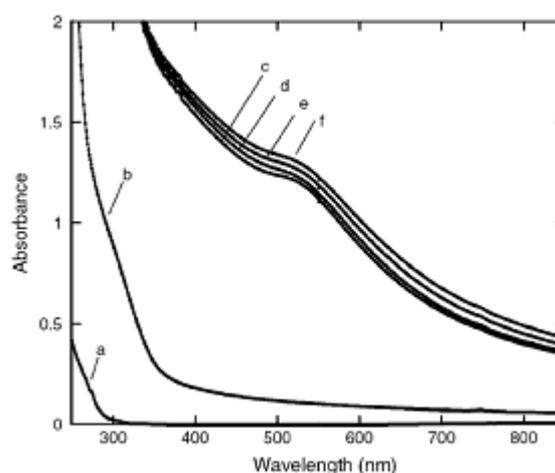


Figura 3-10 Spettro Uv-Visibile (a) ioni rame in microemulsioni di Cu(AOT)₂/AOT-acqua-isocianato; (b) 2 ore dopo addizione di idrazina; (c) 10 minuti dopo addizione di H₂AuCl₄; (d) 1 ora dopo addizione di ioni oro (e); 3 ore dopo addizione di ioni oro; (f) 5 ore dopo addizione di ioni oro¹⁴.

Studi teorici su sistemi bimetallici oro-rame stabiliscono che nanoparticelle con struttura in lega mostrano una distribuzione non omogenea dei due metalli. Si osserva infatti un certo grado di segregazione del rame verso l'interno e dell'oro verso la superficie.

Inoltre, le particelle bimetalliche, a livello di struttura, sono spesso significativamente differenti da quelle monometalliche. I clusters monometallici di rame, ad esempio, adottano una geometria icosaedrica, mentre quelli di oro sono significativamente poco simmetrici e in molti casi risultano amorfi¹³.

I clusters bimetallici sono essenzialmente costituiti da strati di oro e rame, e la sostituzione anche solo di un atomo di oro o rame della struttura del cluster dell'altro metallo causa un riarrangiamento strutturale (Figura 3-11). È necessario ricordare che la miscelazione atomica e il grado di segregazione sono determinati da numerosi fattori quali la minimizzazione dell'energia superficiale, l'efficienza di impaccamento atomico e la formazione di strutture che possono essere favorite da forti interazioni Au-Au e Au-Cu.

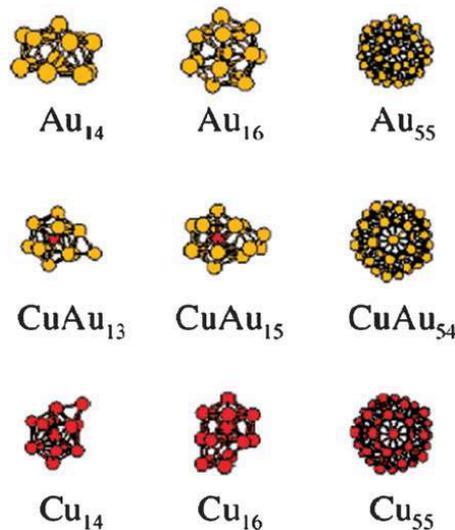


Figura 3-11 Confronto di geometria dei cluster di Au, Cu e $CuAun$ con differenti composizioni¹³.

-
- ¹ M. Rajamathi and R. Seshadri *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 337.
- ² J. Liu, G. Qin, P. Raveendran and Y. Ikushima “Facile green synthesis, characterization, and catalytic function of β -D-glucose-stabilized Au nanocrystals” *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2131.
- ³ C.E. Hoppe, M. Lazzari, I. Blanco and M. Quintela “Synthesis of Gold and Silver Hydrosols Using Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) as a Reducing Agent” *Langmuir* **2006**, 22, 7027.
- ⁴ Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z. Li and Y. Xia “Poly(vinyl pyrrolidone): A Dual Functional Reductant and Stabilizer for the Facile Synthesis of Noble Metal Nanoplates in Aqueous Solutions”, *Langmuir*, **2006**, 22, 8563.
- ⁵ P. Raveendran, J. Fu and S.L. Wallen, *Green Chem*, **2006**, 8, 34.
- ⁶ M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa and M. Tsuji, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 440.
- ⁷ V.K. LaMer and R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
- ⁸ D. Wang and Y. Li, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1044.
- ⁹ W. Chen, R. Yu, L.L. Li, A.N. Wang, Q. Peng and Y.D. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2917.
- ¹⁰ H.M. Zheng, R.K. Smith, Y.W. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen and A.P. Alivisatos, *Science* **2009**, 324, 1309.
- ¹¹ M.S. Bakashi, F. Possmayer, N.O. Petersen, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1257.
- ¹² J.H. Gwak, S.J. Kim and M. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 7699.
- ¹³ C.L. Bracey, P.R. Ellis and G.J. Hutchings “Application of copper-gold alloys in catalysis: current status and future perspectives” *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2231.
- ¹⁴ T. Del Castillo-Castro, E. Lario-Rodriguez, Z. Molina-Arenas, M.M. Castillo-Ortega and J. Tanori, *Composites Part A*, **2006**, 38, 107.

CAPITOLO 4

Parte sperimentale

4.1 Introduzione

Questo lavoro di tesi descrive la sintesi e la caratterizzazione di sospensioni colloidali di nanoparticelle mono e bimetalliche di oro e rame, a diverso contenuto dei due metalli, la preparazione e la caratterizzazione di catalizzatori supportati su TiO_2 e CeO_2 preparati utilizzando tali sols e l'attività dei suddetti sistemi catalitici nella reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in fase liquida.

La sintesi delle nanoparticelle è stata sviluppata in ambiente acquoso, mediante riduzione dei metalli con glucosio in presenza di NaOH e polivinilpirrolidone (PVP) come stabilizzante, mentre i catalizzatori sono stati preparati per incipient wetness impregnation dei sols su TiO_2 e CeO_2 .

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

- DLS (Dynamic Light Scattering) per la misura del diametro idrodinamico delle particelle in sospensione
- XRD (X-Ray Diffraction), sia sulla sospensione che sul catalizzatore, per la valutazione del tipo di fasi formate e del diametro medio dei cristalliti metallici
- XRF (X-Ray Fluorescence) per la valutazione della resa di reazione nella sintesi delle nanoparticelle
- misura dell'area superficiale dei catalizzatori mediante teoria BET
- TGA (Thermogravimetric analysis) e DTA (Differential thermal analysis) per la stima della quantità di materiale organico presente sul catalizzatore alla fine della preparazione; tale organico residuo deriva dalla sintesi dei sols

- TEM (Transmission Electron Microscopy) per la stima delle dimensioni medie delle nanoparticelle e per la valutazione del tipo di fasi presenti
- Ossidazione in programmata di temperatura (TPO) per valutare il comportamento redox del supporto.

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per lo studio della reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

4.2 Materie prime utilizzate

In Tabella 4-1 si riporta l'elenco dei composti e delle materie prime utilizzate per la sintesi delle sospensioni, per la preparazione dei catalizzatori e per l'esecuzione dei test catalitici.

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
Polivinilpirrolidone (PVP 25K) (C ₆ H ₉ NO) _n	Solido bianco	114,1	-	Sigma- Aldrich
NaOH	Pellets	40,0	99	Sigma- Aldrich
HAuCl ₄	Solido giallo	339,8	-	Sintetizzato da Au metallico
CuSO ₄ *5H ₂ O	Solido azzurro	249,7	99,5	Carlo Erba
Glucosio (C ₆ H ₁₂ O ₆)	Solido bianco	180,0	99,9	Fluka
TiO ₂ - DT 51	Solido bianco	-	-	Millennium
CeO ₂ – Ceria 90	Solido bianco	-	-	Evonik
5-idrossimetilfurfurale (HMF)	Solido giallo	126,1	99	Sigma- Aldrich

Tabella 4-1 Materie prime utilizzate

4.3 Sintesi delle nanoparticelle

Per effettuare la sintesi delle sospensioni di nanoparticelle di oro e oro-rame, è stata utilizzata una procedura già ottimizzata in prove precedenti¹, variando il sistema di riscaldamento e le modalità di aggiunta dei reagenti.

La procedura utilizzata prevede la preparazione di una soluzione acquosa contenente la soda e l'agente stabilizzante, il polivinilpirrolidone (PVP), seguita dal riscaldamento del sistema fino alla temperatura di reazione (95°C).

Una volta raggiunta la temperatura richiesta, si addiziona al sistema il glucosio (riducente) ed una soluzione del precursore del metallo (o di entrambi i precursori nel caso si tratti della sintesi di particelle bimetalliche), ottenendo la rapida nucleazione delle nanoparticelle (il tempo di reazione è infatti di soli 2,5 minuti).

La formazione della fase metallica avviene mediante riduzione da parte del glucosio, il cui potere riducente viene aumentato dalla presenza di NaOH.

La concentrazione di metallo totale ($5 \cdot 10^{-3}$ M) è sempre stata mantenuta costante sia nella sintesi delle nanoparticelle di oro che nella sintesi di quelle bimetalliche Au-Cu. Gli altri reagenti sono stati inseriti secondo rapporti molari già ottimizzati precedentemente. I rapporti molari utilizzati per la sintesi di nanoparticelle monometalliche di oro e di rame sono i seguenti: $[PVP]/[Au^{3+}] = 2,75$; $[NaOH]/[Au^{3+}] = 8$; $[glucosio]/[Au^{3+}] = 2$; $[PVP]/[Cu^{2+}] = 15$; $[NaOH]/[Cu^{2+}] = 18$; $[glucosio]/[Cu^{2+}] = 12$. Per la sintesi delle sospensioni bimetalliche è stata utilizzata una media pesata dei valori ottimizzati per le sintesi delle particelle monometalliche. In Tabella 4-2 sono riportati i rapporti molari utilizzati per ciascuna sintesi effettuata.

Sospensione	% mol [Au ³⁺]	% mol [Cu ²⁺]	[PVP]/ [Au ³⁺]+[Cu ²⁺]	[NaOH]/ [Au ³⁺]+[Cu ²⁺]	[glucosio]/ [Au ³⁺]+[Cu ²⁺]
Au	100	0	2,75	8,00	2,00
Au ₃ Cu ₁	75	25	5,81	10,50	4,50
Au ₁ Cu ₁	50	50	8,88	13,00	7,00
Au ₁ Cu ₃	25	75	11,94	15,50	9,50
Au ₁ Cu ₆	14	86	13,25	16,57	10,57
Cu	100	0	15,00	18,00	12,00

Tabella 4-2 Rapporti molari tra reagenti e metallo totale

La reazione è stata effettuata in un pallone a tre colli, dotato di termometro, refrigerante e ancoretta magnetica, utilizzando un sistema di riscaldamento tradizionale. Per portare in temperatura il sistema di reazione, il pallone è stato immerso in un bagno di glicole posizionato su una piastra (Figura 4-1).

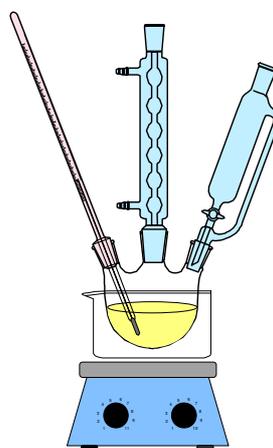


Figura 4-1 Rappresentazione schematica dell'apparato utilizzato per la sintesi delle nanoparticelle.

Procedura sperimentale per la sintesi di Au

1. Diluizione del precursore H₂AuCl₄ (0,1700 g) in 10 mL di H₂O (soluzione gialla).
2. Dissoluzione di 0,1570 g di PVP e 0,1600 g di NaOH in 90 mL di H₂O.

3. Riscaldamento della soluzione contenente PVP e NaOH fino alla temperatura di reazione di 95°C.
4. Aggiunta al sistema di reazione in temperatura di 0,1800 g di glucosio e della soluzione contenente il precursore.
5. Mantenimento della temperatura per il tempo di reazione voluto, ottimizzato a 2,5 minuti. In questa fase si nota la formazione delle nanoparticelle di oro dal tipico colore rosso.
6. Raffreddamento a temperatura ambiente.

La procedura di sintesi per *co-nucleazione* del sistema Au-Cu è analoga a quella delle sospensioni monometalliche, con la differenza che si aggiunge, dopo il raggiungimento della temperatura di reazione la soluzione acquosa in cui sono miscelati entrambi i precursori metallici (HAuCl₄ e CuSO₄) nel rapporto desiderato. I diversi stadi della sintesi possono essere schematizzati come segue (Figura 4-2):

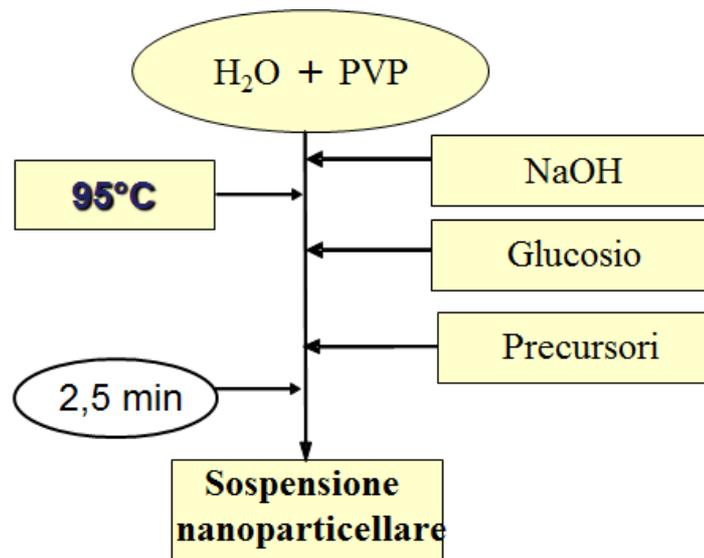


Figura 4-2 Stadi per la sintesi delle nanoparticelle.

4.4 Caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle metalliche

Le sospensioni di nanoparticelle metalliche sono state caratterizzate mediante l'utilizzo di tre tecniche quali DLS, XRD e XRF. Si riassumono in modo schematico (Figura 4-3) le operazioni eseguite per la caratterizzazione delle sospensioni sintetizzate.

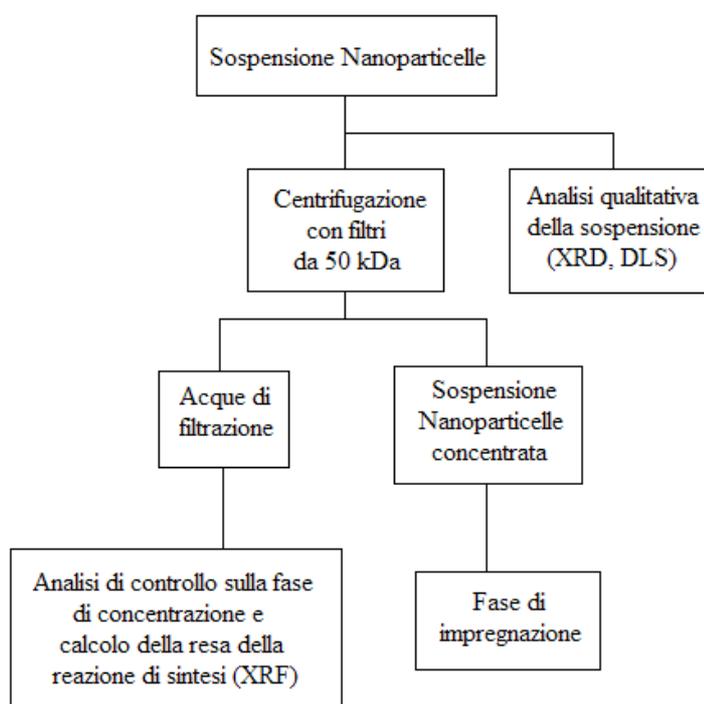


Figura 4-3 Procedura per la caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle.

4.4.1 DLS (Dynamic Light Scatteing)

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.

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 (Figura 4-4).

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.

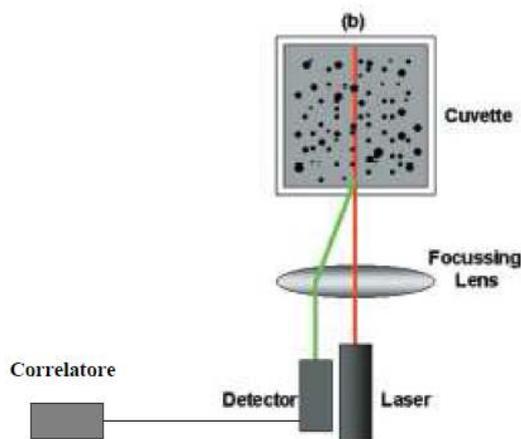


Figura 4-4 Principali componenti del DLS.

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.

Il fenomeno dello scattering multiplo viene ridotto grazie al rivelatore posto a 173° rispetto al campione; tale dispositivo rileva le radiazioni retrodiffuse ed è detto NIBS (*non invasive back scattered*). Grazie a questo rivelatore il segnale risulta migliorato, visto che si elimina il problema dello scattering multiplo ed è ridotto l'effetto di eventuali impurezze.

Un accorgimento che lo strumento attua in automatico per migliorare la determinazione delle dimensioni consiste nel variare la posizione di acquisizione della misura nella cuvetta. Infatti, nel caso di particelle molto piccole e poco concentrate, al fine di massimizzare l'effetto di scattering il raggio è focalizzato al centro della sospensione, mentre per sospensioni molto concentrate è focalizzato sulle pareti dove la densità delle particelle è minore, in modo da minimizzare lo scattering multiplo (Figura 4-5).

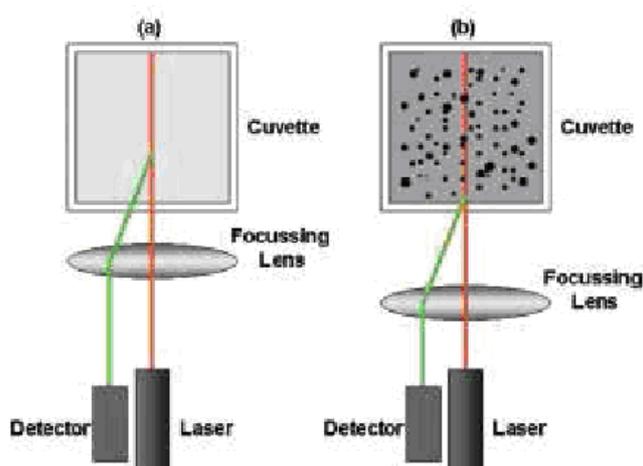


Figura 4-5 Posizioni di misura consigliate per l'analisi: (a) per basse concentrazioni di solido; (b) per alte concentrazioni di solido.

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. In generale, una sospensione può considerarsi monodispersa per valori di $PDI \leq 0,2$, mediamente polidispersa per $0,2 \leq PDI \leq 0,5$ e polidispersa per valori superiori a 0,6.

Preparazione dei campioni

Per effettuare l'analisi è necessario diluire il campione in acqua distillata (10 gocce di sospensione in 10 mL di H₂O). Si procede inserendo la cuvetta con la sospensione diluita e disponendola nell'apposito sito dello strumento; per eseguire l'analisi è necessario impostare nel software la viscosità del solvente e l'indice di rifrazione delle particelle da analizzare. Quest'ultimo parametro, facile da reperire per i metalli puri, diventa più complicato da determinare per le particelle bimetalliche, per le quali si ricorre alla media pesata dei valori degli indici di rifrazione dei metalli puri ($R.I._{Au} = 0,2$; $R.I._{Cu} = 0,583$).

Si riportano in tabella gli indici di rifrazione utilizzati per le diverse sospensioni (**Tabella 4-3**).

Sospensione	R.I.
Au	0,2
Au ₃ Cu ₁	0,296
Au ₁ Cu ₁	0,392
Au ₁ Cu ₃	0,487
Au ₁ Cu ₆	0,528
Cu	0,583

Tabella 4-3 Indici di rifrazione delle leghe metalliche.

4.4.2 XRD (X-Ray Diffraction)

La diffrattometria di raggi X (XRD) è una tecnica molto utilizzata per lo studio delle proprietà di massa di un solido. Questa tecnica permette di determinare:

- la cristallinità di un solido o di un componente
- la stima della grandezza dei microcristalli presenti
- il tipo di fasi presenti
- le dimensioni dell'unità di cella e il tipo di atomi che la compongono.

L'analisi si effettua facendo incidere sul campione un fascio collimato di raggi X, che viene diffratto solo in particolari direzioni dello spazio, a seconda delle fasi cristalline presenti seguendo la legge di Bragg:

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

dove n è un numero intero; λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente; d è la distanza tra gli strati atomici in un cristallo e θ è l'angolo di incidenza.

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:

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

dove b è la larghezza a metà altezza del riflesso, θ è l'angolo di incidenza, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente e $K \sim 0,9-1$.

Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha, \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Per tutti i campioni sono state effettuate analisi da 30 a $80^\circ 2\theta$, con acquisizioni di $2s$ ogni $0,1^\circ 2\theta$. Inoltre, per valutare le dimensioni dei

cristalli di oro, è stata eseguita una seconda acquisizione di 10s ogni $0,1^\circ 2\theta$ da 34 a $46^\circ 2\theta$.

Preparazione del campione

Il campione di sol da analizzare è stato depositato su un vetrino ed essiccato a 120°C per qualche minuto; per aumentare la concentrazione di metallo e rendere più omogeneo il campione sono state fatte diverse deposizioni successive.

4.4.3 XRF (X-Ray Fluorescence)

Le analisi XRF servono per determinare la composizione chimica di un campione, valutando gli elementi che sono presenti in esso.

Per comprendere il principio che sta alla base di questa tecnica è necessario tenere presente come è fatto un atomo. Il modello atomico classico prevede la presenza di un nucleo contenente protoni carichi positivamente e neutroni con carica neutra, circondati da elettroni disposti su orbitali. Dall'illustrazione in Figura 4-6, si osserva che spostandosi dal nucleo verso l'esterno si trovano i gusci K, L e M; il guscio L è composto da tre sottolivelli, quello M da cinque. Quando un atomo è irradiato da una sorgente di raggi X, può perdere un elettrone producendo una vacanza; l'atomo passa quindi ad uno stato eccitato instabile e tenderà a ristabilire una configurazione elettronica stabile con il trasferimento di un elettrone dal livello energetico superiore al guscio in cui è presente la vacanza. L'elettrone proveniente dal livello energetico superiore ha maggiore energia e quindi si avrà l'emissione di un raggio X, la cui energia dipende dalla differenza di energia presente tra i gusci elettronici. La radiazione emessa è caratteristica di ciascun atomo, poiché ogni atomo ha diversi livelli energetici e in uno spettro è rappresentata da una riga.

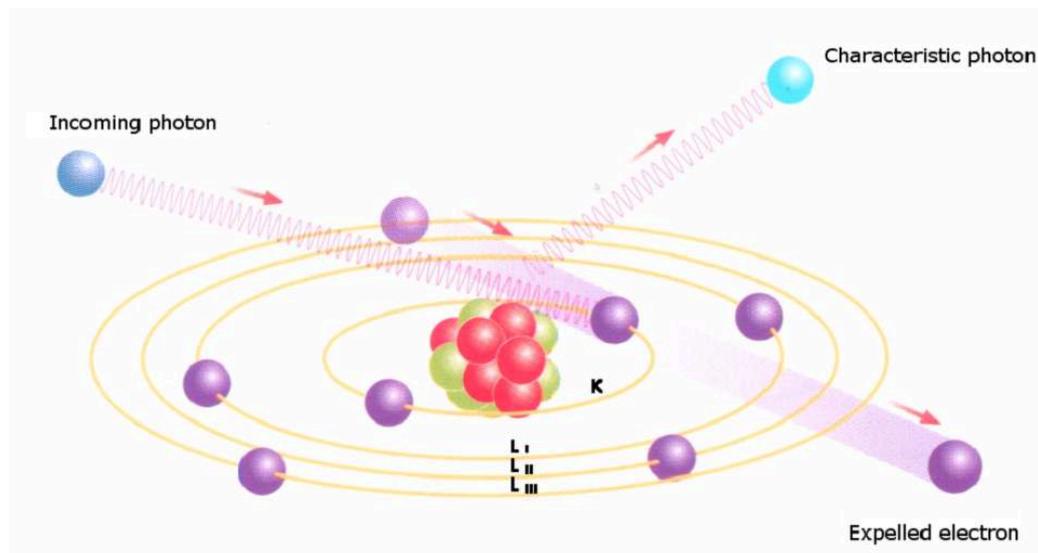


Figura 4-6 Produzione della radiazione caratteristica².

Dato che in un atomo si possono creare diverse vacanze che possono poi essere riempite da elettroni con maggiore energia, emettendo il surplus di energia sotto forma di raggi X, si generano diverse righe di emissione, che sono una vera e propria impronta digitale dell'elemento. Per classificare le diverse righe dello spettro si utilizza la lettera per indicare il guscio da cui è stato espulso l'elettrone (K,L,M) assieme ad una lettera greca (α, β, γ) che indica l'intensità della radiazione.

Questa tecnica analitica è stata impiegata per verificare la resa di reazione nella sintesi delle nanoparticelle, ovvero per essere sicuri che i precursori siano stati ridotti e non rimangano in soluzione come cationi.

Per effettuare le analisi è stato utilizzato uno strumento a Fluorescenza a Raggi X a dispersione di lunghezza d'onda Panalytical Axios Advanced, che impiega come sorgente un anodo di rodio. L'analisi è stata effettuata a pressione ambiente in un flusso di elio.

Preparazione del campione

Per effettuare l'analisi XRF si concentra un'aliquota della sospensione nanoparticellare per centrifugazione a 1500 giri/min utilizzando i filtri Millipore. Questi filtri sono costituiti da una membrana di cellulosa rigenerata avente una massa variabile, in grado di trattenere la sospensione con i metalli e da filtrare la soluzione

acquosa, eliminando l'eccesso di PVP ed altri reagenti presenti disciolti in acqua. Il tipo di cellulosa presente nel filtro è strettamente correlato alle dimensioni delle nanoparticelle da filtrare, come mostrato in Tabella 4-4.

Nel nostro caso abbiamo utilizzato filtri Millipore da 50 kDa.

Dimensioni nanoparticelle (nm)	Massa cellulosa (kDa)
3-5	10
5-7	30
7-10	50
>10	100

Tabella 4-4 Correlazione tra il tipo di membrana cellulosa e la dimensione delle nanoparticelle.

La frazione acquosa viene quindi prelevata e inserita nell'apposita cella di misura per effettuare l'analisi. In primo luogo si è effettuata una stima qualitativa dei metalli presenti e successivamente si è deciso di fare una taratura, utilizzando soluzioni a titolo noto dei sali precursori, per poter avere una stima quantitativa dei cationi metallici ancora presenti in soluzione.

4.5 Preparazione di catalizzatori supportati

Con le sospensioni nanoparticellari ottenute sono stati preparati diversi catalizzatori, con il metodo dell'incipient wetness impregnation, utilizzando come supporti l'ossido di cerio (CeO_2) e l'ossido di titanio (TiO_2). La preparazione di un catalizzatore supportato per impregnazione prevede una fase di contatto del supporto con la sospensione contenente i metalli in forma nanoparticellare, in modo che il liquido abbia volume pari a quello dei pori, e una fase di essiccazione, per rimuovere il liquido di imbibizione. Questa operazione è generalmente ripetuta 3-4 volte, per riuscire a supportare tutto il metallo. Al termine, il catalizzatore viene essiccato in stufa a 120°C per tutta la notte. Per effettuare sempre un numero

costante di impregnazioni si concentra la sospensione delle nanoparticelle per ridurne il volume; questo è necessario perché il punto di fango dei supporti è di circa 1 mL per grammo di polvere.

Tutti i catalizzatori preparati hanno un contenuto di metallo totale pari all'1,5% in peso. Si riporta in tabella l'elenco dei catalizzatori ottenuti (Tabella 4-5):

Catalizzatore	Sospensione	Supporto	% wt metallo totale	% wt Au	% wt Cu
Au-Ti	Au			1,5	0
Au ₃ Cu ₁ -Ti	Au ₃ Cu ₁	TiO ₂	1,5	1,34	0,16
Au ₁ Cu ₁ -Ti	Au ₁ Cu ₁			1,14	0,36
Au ₁ Cu ₃ -Ti	Au ₁ Cu ₃			0,76	0,74
Au-Ce	Au			1,5	0
Au ₃ Cu ₁ -Ce	Au ₃ Cu ₁	CeO ₂	1,5	1,34	0,16
Au ₁ Cu ₁ -Ce	Au ₁ Cu ₁			1,14	0,36
Au ₁ Cu ₃ -Ce	Au ₁ Cu ₃			0,76	0,74

Tabella 4-5 Catalizzatori preparati.

L'ossido di cerio utilizzato come supporto, oltre che essere formato da specie Ce⁴⁺, contiene anche Ce³⁺; la ceria infatti è un ossido che tende a ridursi in condizioni blande. La presenza di specie ridotte sul supporto è stata verificata effettuando un'ossidazione in programmata di temperatura (TPO) con una rampa di 10°C/min da 60°C fino a 650°C ed un'isoterma a questa temperatura di 30 minuti. Lo strumento utilizzato è un ThermoQuest TPRDO 1100.

4.6 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori ottenuti sono stati caratterizzati con le seguenti tecniche analitiche: misura dell'area superficiale (teoria BET), XRD (X-Ray Diffraction), TGA

(Thermogravimetric analysis) e DTA (Differential thermal analysis). Per i campioni Au-TiO₂ e Au₁Cu₁-TiO₂ è stata effettuata anche un'analisi al TEM (Transmission Electron Microscopy).

4.6.1 Area superficiale

La misura dell'area superficiale di un catalizzatore, espressa come m²/g è uno dei principali parametri che caratterizzano un materiale, dal punto di vista catalitico. Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è un BET Fisons Sorpty 175.

Questa tecnica utilizza la teoria di BET (metodo sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller); l'area viene misurata tramite la determinazione della quantità di gas che viene adsorbito come strato monomolecolare. Il volume di gas adsorbito fisicamente sul campione viene misurato dalla differenza di conducibilità termica del gas prima e dopo l'adsorbimento. Questa differenza di conducibilità è data dalla diminuzione di azoto (che viene adsorbito). Le condizioni più favorevoli per l'adsorbimento del gas sulla superficie del solido si verificano alla temperatura dell'azoto liquido (77 K); la misura della superficie specifica avviene pertanto subito dopo il raffreddamento del campione con azoto liquido.

Preparazione del campione

Per eseguire la misura si pesa il campione, lo si inserisce nel portacampione e si effettua un pretrattamento sotto vuoto a 120°C.

4.6.2 XRD (X-Ray Diffraction)

Si effettua un'analisi XRD anche sulla polvere del catalizzatore per poter osservare le diverse fasi cristalline presenti e per verificare la formazione della lega nella specie bimetalliche. Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical dotato di un detector X'Celerator, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha, \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Per i campioni supportati su titania sono state effettuate analisi da 10 a 80°2 θ , con acquisizioni di 20s ogni 0,05°2 θ . Inoltre, per valutare le dimensioni dei cristalli di oro, è stata eseguita una seconda acquisizione di 1500s ogni 0,08°2 θ da 40 a 47°2 θ .

Per i campioni supportati su ceria sono state effettuate analisi da 20 a $85^{\circ}2\theta$, con acquisizioni di 20s ogni $0,05^{\circ}2\theta$. Inoltre, per valutare le dimensioni dei cristalli di oro, è stata eseguita una seconda acquisizione di 400s ogni $0,03^{\circ}2\theta$ da 36 a $46^{\circ}2\theta$.

4.6.3 TGA/DTA

I metodi di analisi termica sono basati sullo studio degli effetti del calore sul campione e consistono nel monitorare la variazione di una proprietà del campione in esame in funzione della temperatura. L'analisi termogravimetrica (TGA) permette di studiare la variazione di massa al variare della temperatura, l'analisi termica differenziale invece studia gli effetti endotermici ed esotermici espressi come differenza di temperatura tra il campione e l'inerte.

Lo strumento utilizzato per eseguire le analisi è Rheometric Scientific STA1500; le analisi sono state eseguite in aria con una rampa di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da 25°C fino a 600°C .

4.6.4 Transmission Electron Microscopy (TEM)

La microscopia elettronica in trasmissione (TEM) è una tecnica mediante la quale un fascio di elettroni viene trasmesso attraverso un campione molto sottile (da 5 a 500 nm).

Il microscopio elettronico in trasmissione opera sotto vuoto in assenza di vibrazioni e campi magnetici e fornisce immagini formate dall'interazione degli elettroni trasmessi, che vengono proiettate su uno schermo, rendendole visibili. Gli elettroni del fascio sono generati, solitamente attraverso un processo noto come emissione termoionica da un filamento di tungsteno. Gli elettroni vengono poi accelerati da un potenziale elettrico (100-300 kV) e focalizzati da lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche sul campione.

I campioni sono stati analizzati con un JEOL 2200FS STEM, che utilizza un detector HAADF (high angle annular dark field) e lavora ad un potenza di 200 kV. Per studiare in dettaglio la composizione e la struttura delle singole nanoparticelle, sono state condotte analisi XEDS (X-Ray energy dispersive) utilizzando uno spettrometro Thermo-Noran XEDS.

Preparazione del campione

I campioni per le analisi di microscopia a trasmissione elettronica in scansione (STEM) sono stati preparati disperdendo il catalizzatore su un film di carbone supportato su una griglia di molibdeno da 300 mesh.

4.7 Test catalitici

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. 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 4-7).

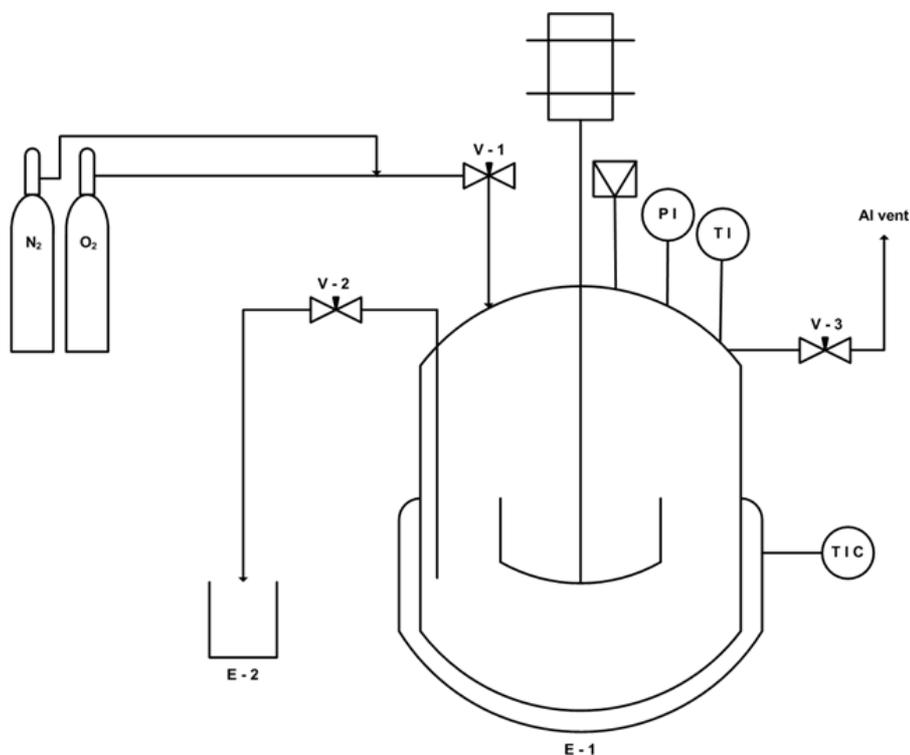


Figura 4-7 Schema dell'autoclave utilizzata per condurre i tests catalitici.

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:

- 25,5 mL di H₂O
- 0,25 g HMF
- catalizzatore, HMF:metallo totale rapporto molare 1:0,01
- 4 equivalenti di NaOH
- 10 bar di O₂

L'autoclave utilizzata è dotata di agitatore meccanico a pale; l'agitazione è stata mantenuta costante in tutte le prove (1000 giri/min), in quanto è fondamentale mantenere il sistema omogeneo e facilitare il trasferimento di materia.

Per portare il sistema in temperatura, si inserisce l'autoclave in un bagno di glicole scaldato su piastra. 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.

Sono state effettuate prove a temperature differenti (60, 70, 80 e 90°C) per valutare l'effetto della temperatura sulla resa di reazione.

Durante i test catalitici è stata valutata l'influenza del supporto e del contenuto dei due metalli sulla resa di reazione a parità di condizioni operative.

È stata inoltre valutata la stabilità dei sistemi sintetizzati attraverso prove di utilizzi successivi dei catalizzatori a base di oro e bimetallici Au/Cu con rapporto molare 3:1 per entrambi i supporti.

4.7.1 Analisi della miscela di reazione

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando uno strumento HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna Biorad AMINEX HPX 87H (300 x 7,8 mm), ideale per la separazione di

acidi organici. In Figura 4-8 è riportato un tipico cromatogramma (acquisito a $\lambda=253$ nm) per l'analisi di HMF, FDCA e HMFCFA (acido 5-idrossimetil-2-furan carbossilico), che è il primo intermedio che si forma nella reazione di ossidazione. L'analisi è stata condotta in isocratica utilizzando come eluente una soluzione acquosa di H_2SO_4 0,005 M.

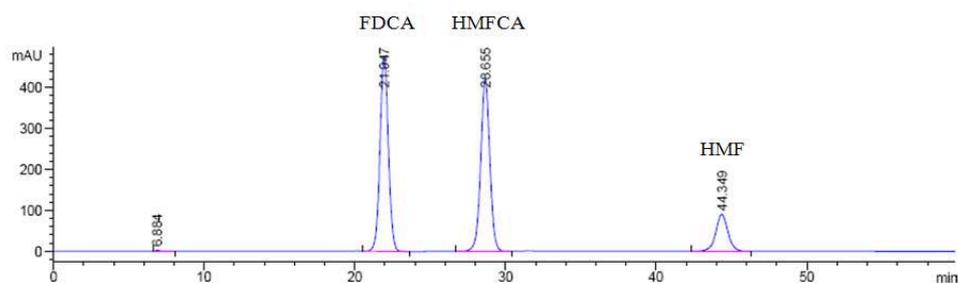


Figura 4-8 Esempio di cromatogramma che riporta i picchi con relativi tempi di ritenzione di HMF, FDCA e HMFCFA.

Il principio di funzionamento di questa colonna si basa sia sull'esclusione che sullo scambio ionico. La fase stazionaria è una resina stirene-divinilbenzene con una regolare struttura porosa che permette di separare le varie molecole a seconda del peso molecolare; le molecole troppo grandi per penetrare attraverso i pori della resina sono fisicamente escluse dal volume intraparticellare. Questa resina è una fase stazionaria relativamente rigida e la sua struttura dipende fortemente dal numero di cross-links presenti; minore è il numero di questi legami, maggiore sarà la permeabilità di questa struttura perché è presente una porosità maggiore che permette il passaggio di molecole ad elevato peso molecolare. Nella nostra colonna in particolare è presente l'8% di links H^+ ed è adatta per analizzare molecole a basso peso molecolare. Inoltre, la selettività della colonna nei confronti degli analiti è determinata anche dalla presenza di queste cariche positive superficiali; questo fa sì che, non solo le molecole ad alto peso molecolare, ma anche quelle con carica positiva vengano eluite per prime poiché non interagiscono con la fase stazionaria.

Preparazione del campione

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 2/10 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.

¹ S. Orтели “Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale **AA. 2009-2010**, Università degli studi di Bologna.

² P. Brouwer “Theory of XRF” **2006**, PANalytical B.V., The Netherlands.

concentrazione. La caratterizzazione è stata effettuata sia sulla sospensione delle nanoparticelle metalliche che sui catalizzatori finali.

I catalizzatori così preparati sono stati utilizzati per lo studio della reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

5.2 Studio della sintesi delle nanoparticelle

La sintesi delle nanoparticelle è stata effettuata in acqua a 95°C, impiegando come riducente il glucosio e come stabilizzante il PVP, in presenza di soda. Il glucosio ha il compito di ridurre i cationi metallici dei sali precursori (HAuCl₄ e CuSO₄), mentre il PVP, grazie ad interazioni di tipo sterico², stabilizza le nanoparticelle così formate, evitandone l'aggregazione; l'aggiunta della soda, che alza il pH della soluzione, facilita l'ossidazione del glucosio, aumentando il suo potere riducente. La quantità dei reagenti da inserire nell'ambiente di reazione è stata ottimizzata nel corso di una tesi precedente³ e dipende dalle moli di oro e di rame presenti, secondo i rapporti molari riportati in Tabella 5-1, e varia quindi in base al tipo di sospensione che si vuole sintetizzare.

Sospensione	% mol [Au ³⁺]	% mol [Cu ²⁺]	[PVP]/ [Au ³⁺]+[Cu ²⁺]	[NaOH]/ [Au ³⁺]+[Cu ²⁺]	[glucosio]/ [Au ³⁺]+[Cu ²⁺]
Au	100	0	2,75	8,00	2,00
Au ₃ Cu ₁	75	25	5,81	10,50	4,50
Au ₁ Cu ₁	50	50	8,88	13,00	7,00
Au ₁ Cu ₃	25	75	11,94	15,50	9,50
Au ₁ Cu ₆	14	86	13,25	16,57	10,57

Tabella 5-1 Composizione molare dei reagenti utilizzati nelle diverse sintesi.

La concentrazione dei reagenti è molto importante in quanto è in grado di influenzare la forma e le dimensioni medie delle nanoparticelle che si formano⁴. A questo

proposito risulta fondamentale l'utilizzo dello stabilizzante che, nel nostro caso è il PVP, polimero solubile in acqua (Figura 5-1).

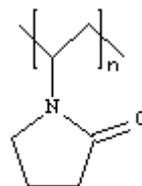


Figura 5-1 Polivinilpirrolidone (PVP).

La sintesi è stata effettuata in un pallone a tre colli, dotato di refrigerante a ricadere ed è stato utilizzato il riscaldamento tradizionale. Il sistema è tenuto in agitazione da un'ancoretta magnetica: è necessario mantenere sempre la miscela in vigorosa agitazione, in particolare non appena si aggiunge la soluzione del precursore, per favorire la formazione di nanoparticelle di piccole dimensioni.

Le sospensioni ottenute hanno una colorazione che dipende dalla fase metallica che si è formata durante la sintesi; quelle monometalliche contenenti solo oro sono scure e caratterizzate da riflessi di colore rosso. La colorazione di queste nanoparticelle è dovuta alla presenza di una banda plasmonica di assorbimento a 525 nm. La formazione di leghe bimetalliche genera una variazione della struttura elettronica del sistema: questo causa uno spostamento della banda di assorbimento⁵ e quindi una variazione cromatica. Le sospensioni bimetalliche hanno una colorazione grigia, tipica della lega Au-Cu.

5.2.1 Analisi mediante Dynamic Light Scattering (DLS)

Le sospensioni sintetizzate sono state analizzate mediante la tecnica del Dynamic Light Scattering (DLS), per avere una misura del diametro idrodinamico delle nanoparticelle presenti in sospensione.

Oltre a questo, con questa tecnica, è possibile valutare il PDI, ovvero l'indice di polidispersità, che permette di capire di quanto le misure ottenute si discostano dal valore medio e quindi quanto è omogenea la dimensione delle nanoparticelle formate. Si riportano in Tabella 5-2 i valori dei diametri medi ottenuti per le sospensioni sintetizzate con i relativi PDI.

Sospensione	d_{medio} (nm)	PDI
Au	21	0,20
Au ₃ Cu ₁	17	0,22
Au ₁ Cu ₁	18	0,27
Au ₁ Cu ₃	20	0,37
Au ₁ Cu ₆	120	0,45

Tabella 5-2 Diametro medio e PDI delle sospensioni sintetizzate.

Come si osserva dai dati riportati in tabella, le nanoparticelle sintetizzate sono di piccole dimensioni e per basso contenuto di rame hanno valori di diametro medio confrontabili.

I valori di PDI mostrano bassa polidispersità per i primi tre campioni; questo valore tende ad aumentare nelle sospensioni a maggior contenuto di rame. Questo fenomeno può essere causato dalla formazione di clusters di ossidi di rame, di dimensioni maggiori delle nanoparticelle di Au o AuCu, come già osservato per i sistemi oro-rame sintetizzati con il microonde³.

È possibile avere un miglior confronto dei risultati ottenuti osservando le curve che riportano i valori di intensità in funzione del diametro medio (Figura 5-2).

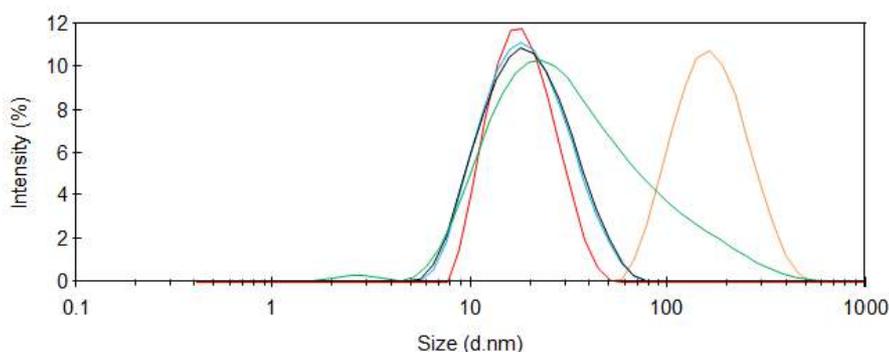


Figura 5-2 Diametro medio delle sospensioni nanometriche sintetizzate: —Au, —Au₃Cu₁, —Au₁Cu₁, —Au₁Cu₃, —Au₁Cu₆.

5.2.2 Analisi mediante Diffrazione ai Raggi X (XRD)

È stata effettuata un'analisi XRD delle sospensioni sintetizzate per determinare il tipo di fasi presenti e le dimensioni dei cristalliti primari, attraverso l'equazione di

Debye-Scherrer. A questo scopo è stata effettuata un'analisi molto lenta nella zona $34-46^\circ$ in cui cade il riflesso principale dell'oro ($38,2^\circ 2\theta$).

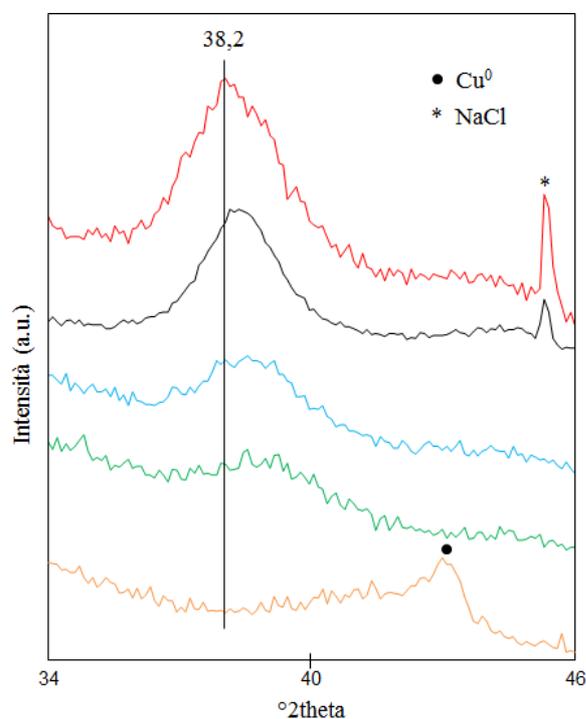


Figura 5-3 Diffratogrammi delle sospensioni sintetizzate: — Au, — Au₃Cu₁, — Au₁Cu₁, — Au₁Cu₃, — Au₁Cu₆.

Come si nota dai diffratogrammi riportati in Figura 5-3, si verifica uno spostamento del riflesso principale, caratteristico dell'oro, verso angoli maggiori all'aumentare del contenuto di rame; questo supporta l'ipotesi di formazione di una lega Au/Cu⁶. Infatti, la formazione della lega si manifesta con la sostituzione di atomi di oro con atomi di rame nel reticolo cristallino: questo provoca una diminuzione della distanza interplanare, dato che l'atomo di Cu è dotato di un minore raggio atomico, facendo variare il piano cristallino e di conseguenza il modo in cui la luce viene diffratta.

Per il campione contenente solo oro e per quello con un rapporto Au/Cu 3:1 si osserva la presenza di NaCl, prodotto da NaOH e dai Cl⁻ presenti nel precursore di oro. Il sale è presente solo nei campioni a maggior contenuto di oro, poiché nella sintesi si utilizza un'elevata concentrazione di H₂AuCl₄ e quindi di cloruri. In nessuno dei campioni sintetizzati, fino ad un rapporto Au/Cu 1:3, si rileva la presenza di Cu_xO e altri composti del rame. Solo nel campione con rapporto molare Au/Cu 1:6 si

evidenzia la formazione di Cu^0 e Cu_2O segregato. Questa tecnica non ci permette comunque di escludere completamente la presenza di composti del rame in quanto gli ossidi formati potrebbero avere forma amorfa oppure potrebbero essere troppo poco concentrati e molto dispersi per essere rilevati⁷.

Le dimensioni dei cristalliti delle sospensioni sintetizzate, calcolate mediante l'equazione di Debye-Scherrer, sono riportate in Tabella 5-3.

Sospensione	d (nm)
Au	4,0
Au_3Cu_1	4,0
Au_1Cu_1	3,5
Au_1Cu_3	3,0
Au_1Cu_6	n.d.

Tabella 5-3 Dimensione media dei cristalliti per le sospensioni utilizzate.

I dati ottenuti dalle analisi XRD sembrano indicare la formazione di cristalliti primari di dimensioni simili.

Nel campione Au_1Cu_6 non si rileva la presenza del riflesso caratteristico dell'oro o della lega AuCu, probabilmente poiché presenti in basse quantità: non è quindi stato possibile determinare le dimensioni dei cristalliti.

5.2.3 Analisi mediante Fluorescenza ai Raggi X (XRF)

Per valutare la resa della reazione di sintesi delle nanoparticelle è stata effettuata un'analisi quantitativa mediante Fluorescenza ai Raggi X (XRF) sulle acque ottenute dalla concentrazione delle sospensioni con filtri Millipore. L'assenza di ioni metallici nella soluzione acquosa filtrata è indice della completa riduzione dei precursori; ciò significa che tutto il metallo, introdotto come reagente sotto forma di sale, è stato ridotto poiché non è più presente in soluzione sotto forma di catione.

Si riporta in Tabella 5-4 la resa di reazione, nei due diversi metalli, delle sintesi effettuate a diverso contenuto di oro e di rame.

Sospensione	Resa Au (%)	Resa Cu (%)
Au	100	100
Au ₃ Cu ₁	100	100
Au ₁ Cu ₁	100	≈ 99
Au ₁ Cu ₃	100	96
Au ₁ Cu ₆	100	94

Tabella 5-4 Resa di reazione in Au e Cu per le diverse sintesi effettuate.

Come si può notare dai dati ottenuti, la resa di reazione in oro è sempre totale, mentre quella del rame è quantitativa per i campioni ad elevato contenuto di oro. All'aumentare del contenuto di Cu nelle nanoparticelle la resa diminuisce leggermente, confermando la maggiore difficoltà di nucleazione delle nanoparticelle di rame già evidenziata in precedenza³.

5.3 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori supportati

I catalizzatori riportati in Tabella 5-5 sono stati preparati con il metodo dell'incipient wetness impregnation, utilizzando le sospensioni di nanoparticelle concentrate. Come supporto sono stati utilizzati l'ossido di titanio (TiO₂) e quello di cerio (CeO₂). La fase attiva è sempre stata caricata con una percentuale dell'1,5% in peso di metallo totale.

Catalizzatore	Sospensione	Supporto	% wt metallo totale	% wt Au	% wt Cu
Au-Ti	Au			1,5	0
Au ₃ Cu ₁ -Ti	Au ₃ Cu ₁	TiO ₂	1,5	1,34	0,16
Au ₁ Cu ₁ -Ti	Au ₁ Cu ₁			1,14	0,36
Au ₁ Cu ₃ -Ti	Au ₁ Cu ₃			0,76	0,74
Au-Ce	Au			1,5	0
Au ₃ Cu ₁ -Ce	Au ₃ Cu ₁	CeO ₂	1,5	1,34	0,16
Au ₁ Cu ₁ -Ce	Au ₁ Cu ₁			1,14	0,36
Au ₁ Cu ₃ -Ce	Au ₁ Cu ₃			0,76	0,74

Tabella 5-5 Codice e composizione dei catalizzatori preparati.

5.3.1 Sistemi Au e Au/Cu supportati su TiO₂

Su tutti i catalizzatori preparati sono state effettuate alcune caratterizzazioni come la misura dell'area superficiale, l'analisi XRD, le analisi termiche TGA/DTA e in particolare sui campioni Au-TiO₂ e Au₁Cu₁-TiO₂ è stata effettuata un'analisi al TEM.

Misure di area superficiale

Una delle caratterizzazioni che vengono effettuate sui catalizzatori supportati è la misura dell'area superficiale. È importante confrontare il valore del supporto tal quale con quello del catalizzatore contenente la fase attiva, per vedere di quanto varia la misura di superficie specifica con l'impregnazione.

Si riportano in Tabella 5-6 i valori di area superficiale dei catalizzatori supportati su TiO₂.

Catalizzatore	A sup (m ² /g)
TiO ₂	84
Au-TiO ₂	82
Au ₃ Cu ₁ -TiO ₂	72
Au ₁ Cu ₁ -TiO ₂	62
Au ₁ Cu ₃ -TiO ₂	76

Tabella 5-6 Valori di area superficiale dei catalizzatori supportati su TiO₂.

L'area superficiale del catalizzatore Au-TiO₂ è confrontabile con quella del supporto tal quale; ciò significa che la deposizione della sospensione di oro non porta ad una diminuzione della porosità dell'ossido. Tuttavia, si verifica una diminuzione dell'area superficiale con la deposizione di sol bimetallici, a parità di metallo caricato. Il catalizzatore con minore area superficiale è il campione Au₁Cu₁-TiO₂. La diminuzione dell'area superficiale non sembra però direttamente riconducibile all'aumento del contenuto di organico (in particolare dello stabilizzante PVP), utilizzato nelle sintesi con maggior contenuto di rame, visto che il valore di superficie specifica torna ad aumentare per il campione Au₁Cu₃-TiO₂.

Analisi mediante Diffrazione ai Raggi X (XRD)

Su tutti i catalizzatori sintetizzati sono state effettuate le analisi XRD, per identificare il tipo di fasi presenti e per determinare la dimensione media dei cristalliti della fase attiva (se determinabile). I diffrattogrammi ottenuti sono riportati in Figura 5-4.

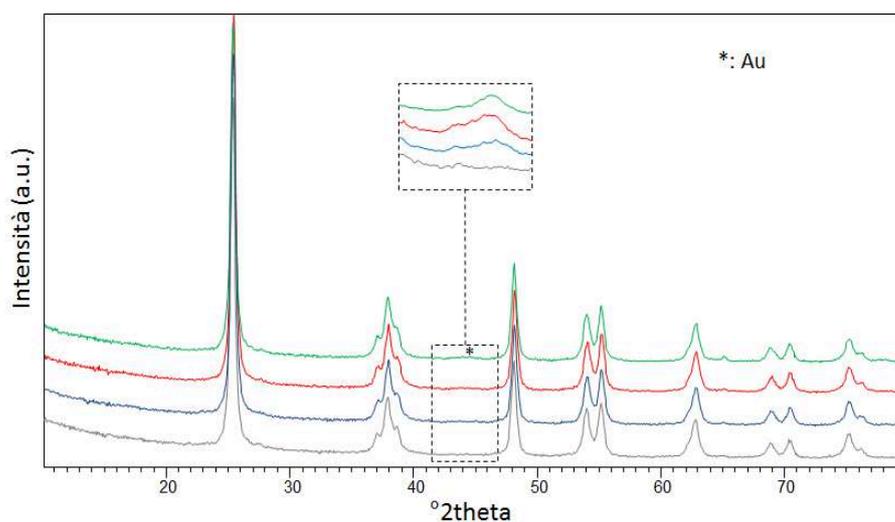


Figura 5-4 Diffrattogrammi dei catalizzatori supportati su TiO_2 : — Au, — Au_3Cu_1 , — Au_1Cu_1 , — Au_1Cu_3 .

Dai dati è possibile identificare i riflessi della titania, presente sotto forma di anatase. I riflessi più intensi appartenenti all'oro ($38,2^\circ$ e $44,3^\circ$) sono dati rispettivamente dai piani cristallini (111) e (200) della cella fcc caratteristica dell'oro ed hanno intensità relativa del 100% e del 50%. Dato che a $38,2^\circ$ è presente anche un riflesso relativo al supporto, per il confronto tra le fasi attive è stato considerato solo il riflesso a $44,3^\circ$. Per tutti i campioni questo riflesso risulta molto allargato, indicando che le nanoparticelle metalliche sono molto disperse sul supporto. Attraverso l'equazione di Debye-Scherrer è stato possibile avere una stima delle dimensioni dei cristalliti primari (Tabella 5-7).

Catalizzatore	Dimensioni cristalliti primari (nm)
Au-TiO ₂	6,5
Au ₃ Cu ₁ -TiO ₂	5,0
Au ₁ Cu ₁ -TiO ₂	5,0
Au ₁ Cu ₃ -TiO ₂	≤ 5,0

Tabella 5-7 Dimensione media dei cristalliti primari per i vari catalizzatori preparati.

Confrontando i dati ottenuti con quelli riportati in Tabella 5-3, relativi alle analisi XRD delle sospensioni, si può affermare che si verifica una leggera aggregazione delle nanoparticelle in fase di deposizione sul supporto. Come si nota dai risultati riportati in Tabella 5-7 non è stato possibile calcolare la dimensione media dei cristalliti nel catalizzatore Au₁Cu₃-TiO₂, probabilmente a causa della maggiore dispersione della specie Au/Cu sul supporto o da un limite di rilevabilità della fase cristallina formata. In generale, i campioni bimetallici sembrano avere specie attive di dimensioni inferiori al monometallico confermando che la presenza del rame favorisce la formazione di specie attive di minor dimensione^{8,9}.

Termogravimetria e Analisi Termica Differenziale (TGA/DTA)

Su tutti i catalizzatori sono state eseguite analisi termiche in aria per avere una stima della quantità di organico presente attorno alle nanoparticelle e sul supporto, poiché si ritiene che questo possa abbassare l'attività catalitica del sistema, bloccando i siti attivi. I dati ottenuti sono riportati in Figura 5-5, Figura 5-6, Figura 5-7 e Figura 5-8. Per tutti i campioni la perdita in peso, associata ad un picco endotermico, che si verifica intorno a 100°C è data dall'evaporazione dell'acqua adsorbita sul catalizzatore. La perdita in peso ed il picco esotermico presenti a temperature di poco superiori a 300°C sono invece attribuibili all'ossidazione dell'organico (PVP e glucosio) presente sulla superficie delle nanoparticelle ed adsorbito sul supporto.

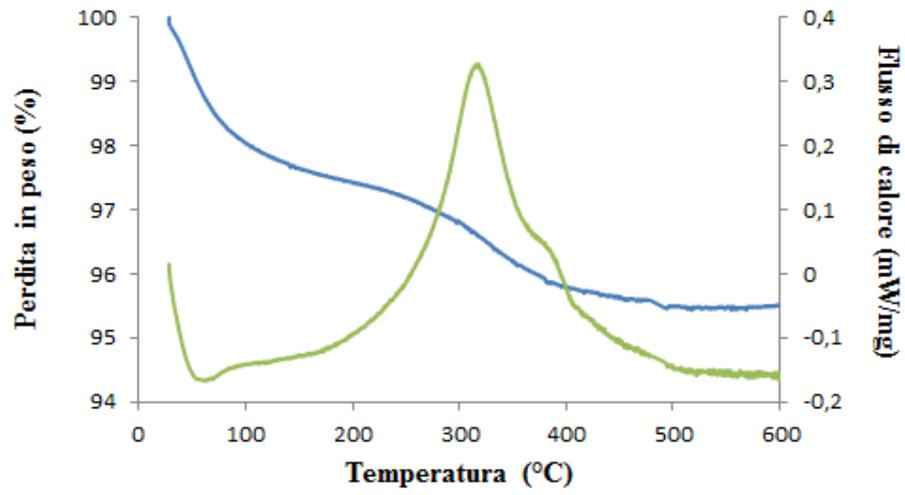


Figura 5-5 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione Au-TiO₂.

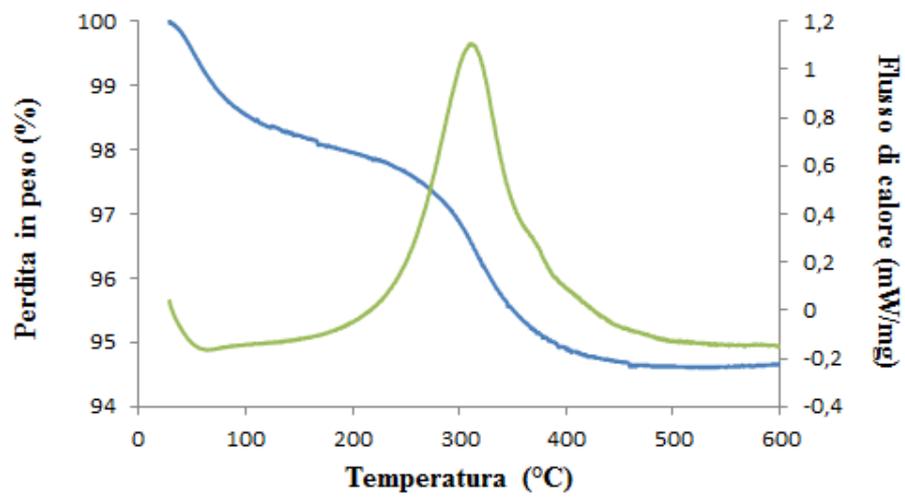


Figura 5-6 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione Au₃Cu₁-TiO₂.

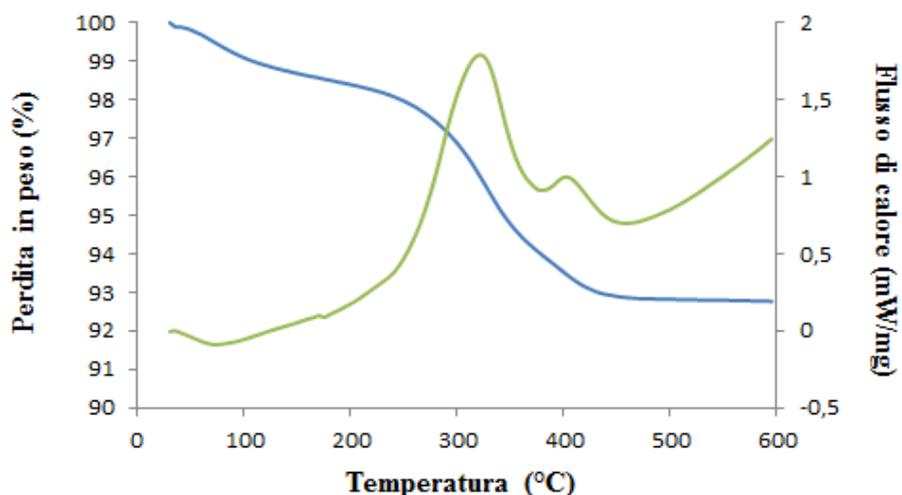


Figura 5-7 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione Au₁Cu₁-TiO₂.

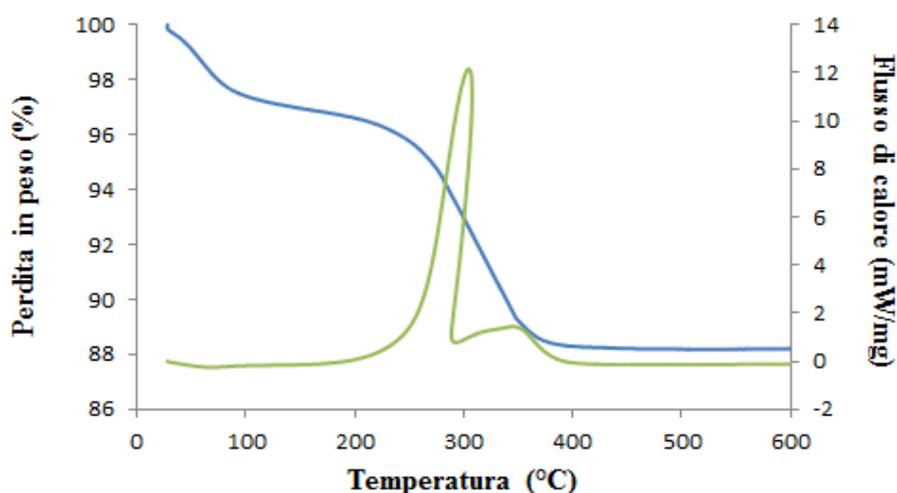


Figura 5-8 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione Au₁Cu₃-TiO₂.

Confrontando i risultati ottenuti per i diversi campioni si nota come sia presente un aumento della perdita di peso all'aumentare del contenuto di rame; questo andamento è giustificato dal fatto che nelle sintesi a maggior contenuto di rame, per stabilizzare le nanoparticelle e controllarne l'accrescimento, è stato necessario l'utilizzo di una maggiore quantità di riducente e PVP. Inoltre, con l'aumento del contenuto di rame si verifica una diminuzione della temperatura del massimo del picco esotermico. Questo fenomeno è probabilmente correlabile alla quantità di organico presente che, nel momento in cui comincia a bruciare, riscalda internamente il materiale favorendo

la decomposizione rapida di tutto l'organico presente. Nei grafici riportati in Figura 5-9 e Figura 5-10 si confrontano le curve ottenute per i quattro diversi campioni.

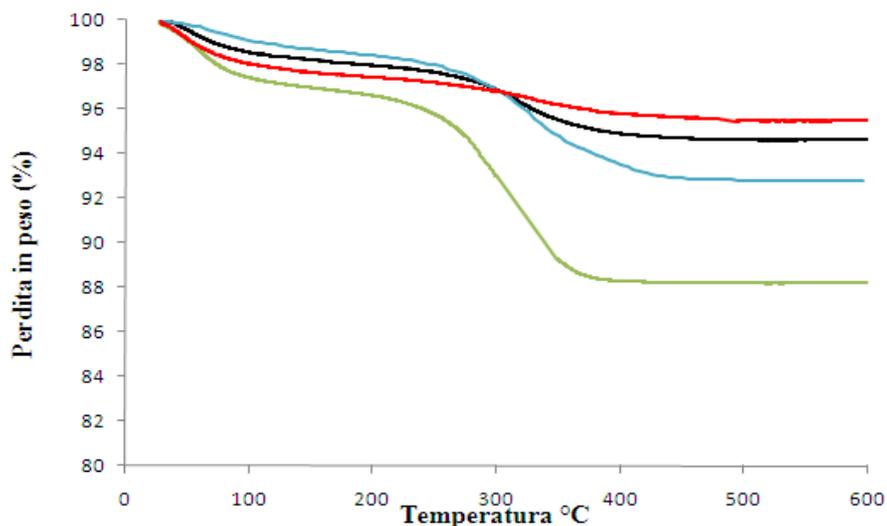


Figura 5-9 Confronto dell'analisi TGA per i campioni supportati su TiO₂: Au-TiO₂ (—), Au₃Cu₁-TiO₂ (—), Au₁Cu₁-TiO₂ (—) e Au₁Cu₃-TiO₂ (—).

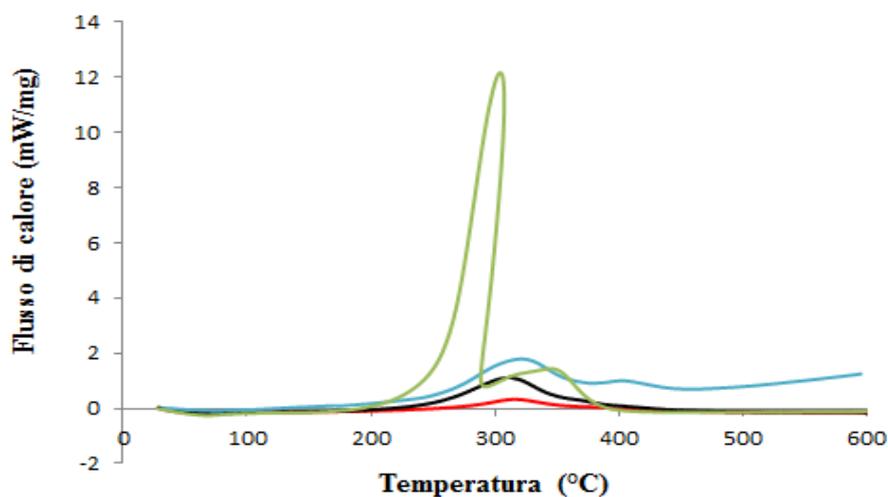


Figura 5-10 Confronto dell'analisi DTA per i campioni supportati su TiO₂: Au-TiO₂ (—), Au₃Cu₁-TiO₂ (—), Au₁Cu₁-TiO₂ (—) e Au₁Cu₃-TiO₂ (—).

Si riporta in tabella Tabella 5-8 la perdita in peso, espressa come valore percentuale, dovuta alla perdita di organico e la temperatura alla quale avviene questa combustione.

Catalizzatore	T _{max} (°C)	Perdita in peso (%)
Au-TiO ₂	312	2,0
Au ₃ Cu ₁ -TiO ₂	310	3,5
Au ₁ Cu ₁ -TiO ₂	320	5,5
Au ₁ Cu ₃ -TiO ₂	301	9,8

Tabella 5-8 Perdita in peso percentuale e temperatura massima del picco esotermico per ciascun catalizzatore preparato.

Analisi mediante microscopia in trasmissione (TEM)

L'analisi al TEM dei campioni Au-TiO₂ e Au₁Cu₁-TiO₂ conferma i dati ottenuti all'XRD in termini di dimensioni del diametro medio delle particelle di fase attiva; infatti, come si vede dai grafici riportati di seguito la dimensione media delle particelle si aggira attorno a 6,6 nm per il campione contenente solo oro (Figura 5-11), mentre per il campione contenente oro e rame in rapporto equimolare le dimensioni sono minori, pari a circa 4,4 nm (Figura 5-12).

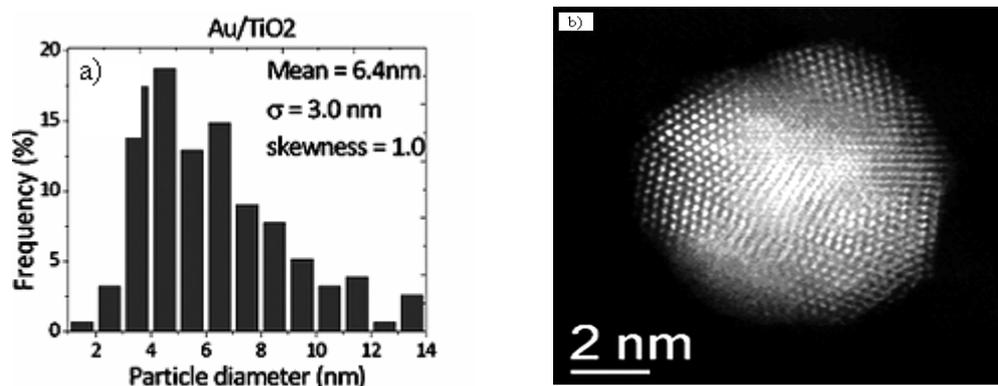


Figura 5-11 a) Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di Au nel campione Au-TiO₂ ottenuta mediante analisi TEM; b) immagine TEM ad alta risoluzione di una nanoparticella di Au.

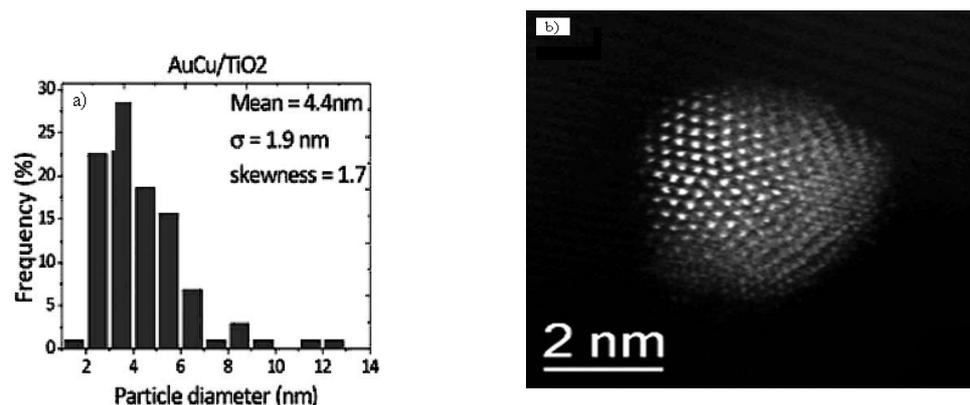


Figura 5-12 a) Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle Au/Cu nel campione $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-TiO}_2$ ottenuta mediante analisi TEM; b) immagine TEM ad alta risoluzione di una nanoparticella di AuCu.

Tuttavia, l'analisi al TEM è stata fondamentale per verificare l'effettiva presenza di una lega AuCu. Infatti, nello spettro ottenuto dall'analisi XEDS, riportato in Figura 5-13, sono presenti sia la $K\alpha$ del rame che la $L\alpha$ dell'oro, indice della presenza di una lega omogenea AuCu in rapporto 1:1. Questa tecnica non evidenzia nessun effetto di segregazione ed il rapporto tra i due metalli nella nanoparticella è risultato costante in tutte le nanoparticelle analizzate, indipendentemente dalla loro dimensione.

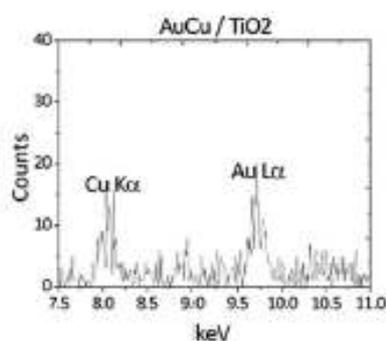


Figura 5-13 Spettro XEDS di una nanoparticella AuCu.

5.3.2 Sistemi Au e Au/Cu supportati su CeO_2

Anche in questo caso, su tutti i catalizzatori preparati sono state effettuate alcune caratterizzazioni come la misura dell'area superficiale, l'analisi XRD, la termogravimetria (TGA) e l'analisi termica differenziale (DTA).

Misure di area superficiale

In Tabella 5-9 si riportano i valori di area superficiale ottenuti sui diversi campioni.

Catalizzatore	A sup (m ² /g)
CeO ₂	89
Au-CeO ₂	85
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂	62
Au ₁ Cu ₁ -CeO ₂	84
Au ₁ Cu ₃ -CeO ₂	49

Tabella 5-9 Valori di area superficiale dei catalizzatori supportati su CeO₂.

L'area superficiale del catalizzatore Au-CeO₂ è comparabile con quella del supporto tal quale; ciò significa che, anche in questo caso, la deposizione della sospensione di oro non porta ad una diminuzione della porosità dell'ossido. Tuttavia, si verifica una diminuzione dell'area superficiale con la deposizione di sol bimetallici, a parità di metallo caricato, tranne che per il campione Au₁Cu₁-CeO₂. Il catalizzatore con minore area superficiale è il campione Au₁Cu₃-CeO₂. La diminuzione dell'area superficiale non sembra essere strettamente riconducibile ad un aumento del contenuto di organico (in particolare dello stabilizzante PVP), che è presente nei catalizzatori con maggior contenuto di rame, visto che il valore di superficie specifica torna ad aumentare per il campione Au₁Cu₁-CeO₂.

Analisi mediante Diffrazione ai Raggi X (XRD)

Nei diffrattogrammi completi dei diversi catalizzatori i riflessi più intensi sono quelli relativi al supporto (Figura 5-14).

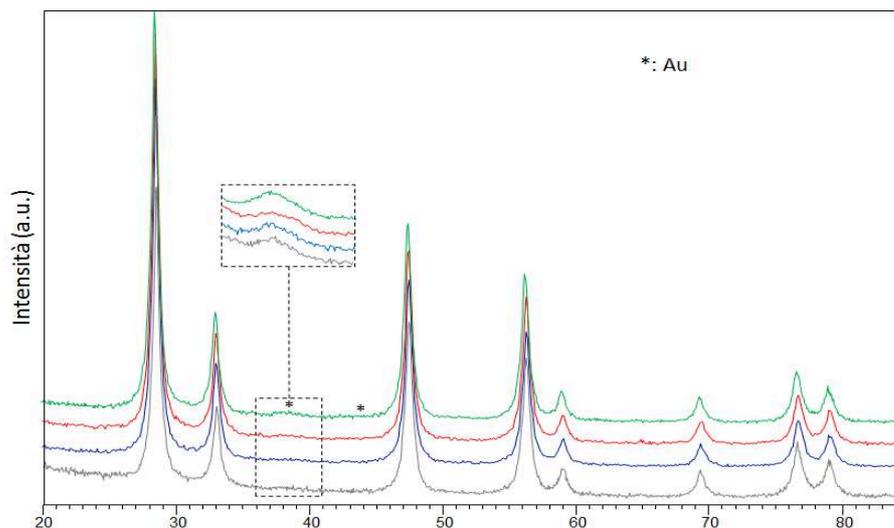


Figura 5-14 Diffratogrammi dei catalizzatori supportati su CeO_2 : —Au, — Au_3Cu_1 ,
— Au_1Cu_1 , — Au_1Cu_3 .

Per elaborare i dati relativi alla dimensione delle nanoparticelle metalliche supportate su CeO_2 è possibile fare riferimento al riflesso dell'oro con intensità relativa del 100%, che cade a $38,2^\circ$, dato che in questo caso non è sovrapposto al segnale del supporto.

La dimensione dei cristalliti di Au e Au/Cu sembra leggermente superiore rispetto a quella relativa ai catalizzatori supportati su titania. In effetti il calcolo mediante l'equazione di Debye-Scherrer riportato in Tabella 5.10 mostra una dimensione media di circa 5-6 nm.

Catalizzatore	Dimensioni cristalliti primari (nm)
Au- CeO_2	6,0
Au_3Cu_1 - CeO_2	5,0
Au_1Cu_1 - CeO_2	5,0
Au_1Cu_3 - CeO_2	$\leq 5,0$

Tabella 5.10 Dimensione media dei cristalliti primari per i vari catalizzatori supportati su CeO_2 .

Termogravimetria e Analisi Termica Differenziale (TGA/DTA)

Le analisi termiche effettuate sui catalizzatori supportati su ceria, hanno mostrato un andamento pressoché analogo a quelle relative ai catalizzatori supportati su titania.

Anche in questo caso si può notare come la prima variazione del peso si verifichi a circa 100°C, temperatura a cui evapora l'acqua adsorbita sul catalizzatore. Tuttavia, a differenza dei campioni contenenti titania, si ha la presenza di un picco endotermico solo per i campioni a maggior contenuto di oro (Figura 5-15 e Figura 5-16); per i campioni $Au_1Cu_1-CeO_2$ e $Au_1Cu_3-CeO_2$ questo picco è praticamente assente, probabilmente a causa della minore igroscopicità di questi campioni (Figura 5-17 e Figura 5-18).

La seconda perdita di peso, quella più significativa, si verifica ad una temperatura inferiore rispetto ai campioni supportati su titania. Questo fenomeno può essere imputato al maggior potere ossidante del CeO_2 che catalizza la reazione di combustione. L'ossido di cerio infatti è un supporto molto utilizzato per catalizzare reazioni di ossidazione totale.

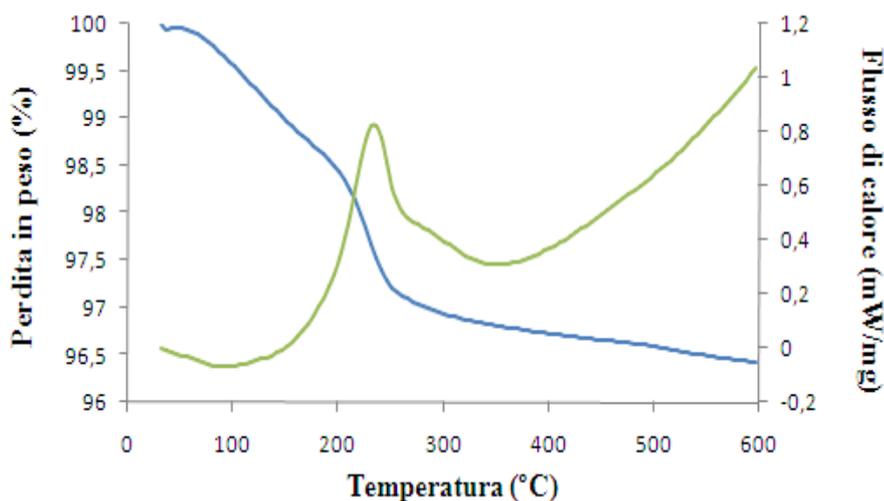


Figura 5-15 Analisi di TGA (—) e DTA (—) per il campione Au-CeO₂.

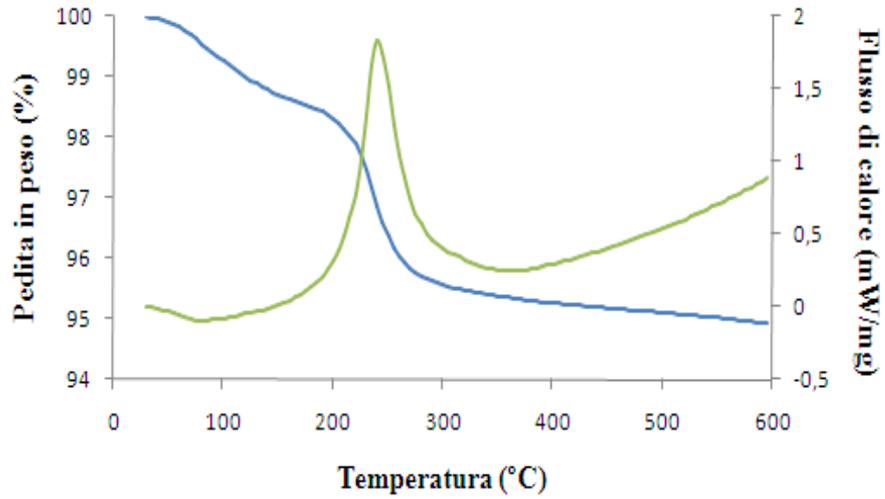


Figura 5-16 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione $Au_3Cu_1-CeO_2$.

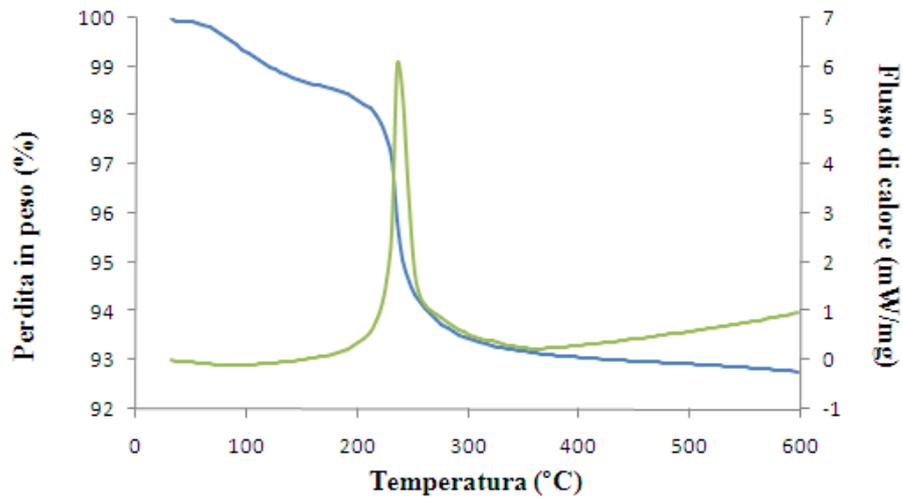


Figura 5-17 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione $Au_1Cu_1-CeO_2$.

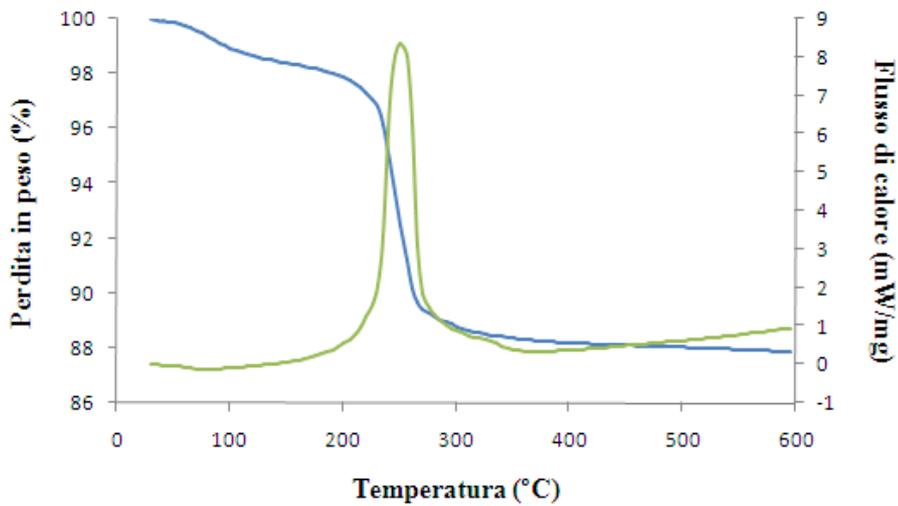


Figura 5-18 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione $\text{Au}_1\text{Cu}_3\text{-CeO}_2$.

Dal confronto dei grafici riportati in Figura 5-19 e in Figura 5-20 si nota come la decomposizione della frazione organica avvenga ad una temperatura di circa 250°C e come si verifichi una maggiore perdita in peso all'aumentare del contenuto di rame nel campione confermando i risultati già ottenuti con l'ossido di titanio.

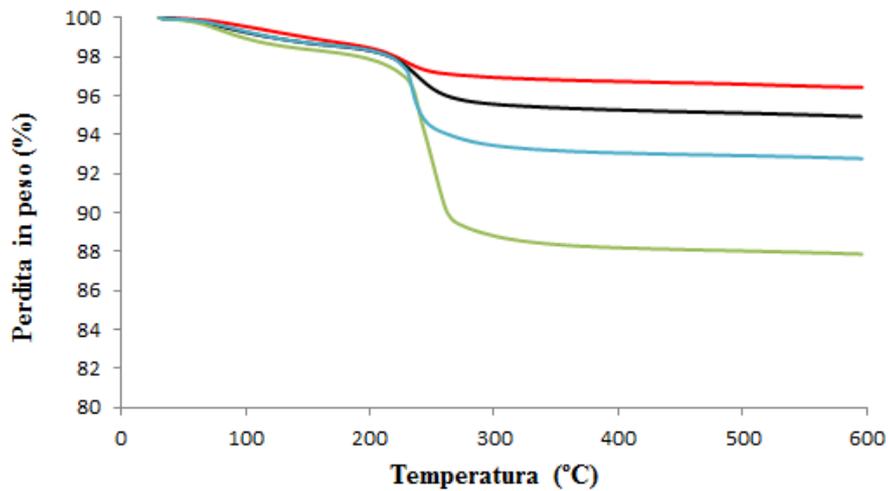


Figura 5-19 Confronto dell'analisi TGA per i campioni supportati su CeO_2 : (—) Au-CeO_2 , (—) $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$, (—) $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$, (—) $\text{Au}_1\text{Cu}_3\text{-CeO}_2$.

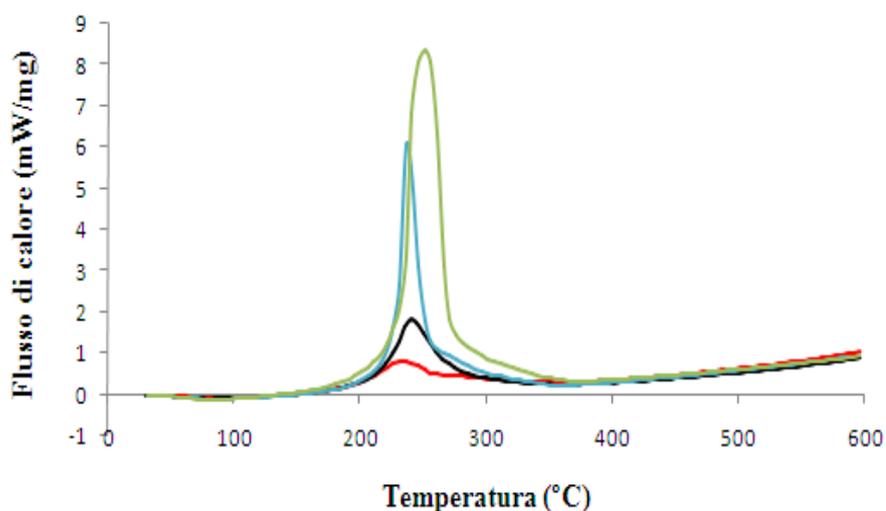


Figura 5-20 Confronto dell'analisi DTA per i campioni supportati su CeO₂; (—) Au-CeO₂, (—) Au₃Cu₁-CeO₂, (—) Au₁Cu₁-CeO₂, (—) Au₁Cu₃-CeO₂.

Questo dato è confermato dalla Tabella 5-11 che riporta la perdita in peso, espressa come valore percentuale, dovuta alla perdita di organico e la temperatura alla quale avviene questa combustione per tutti i campioni studiati.

Catalizzatore	Temperatura (°C)	Perdita in peso (%)
Au-CeO ₂	236	1,9
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂	240	3,1
Au ₁ Cu ₁ -CeO ₂	236	5,4
Au ₁ Cu ₃ -CeO ₂	250	9,7

Tabella 5-11 Perdita in peso della frazione organica e relativa temperatura per ciascun catalizzatore preparato.

5.4 Prove catalitiche

5.4.1 Introduzione

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per la reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). Inizialmente sono state effettuate delle prove in bianco per studiare l'effetto che il tempo, la temperatura e la concentrazione di base hanno sulla reazione. Alcuni studi¹⁰ hanno dimostrato come elevate concentrazioni di NaOH permettono di ottenere elevate rese in diacido in presenza di catalizzatori attivi. Per verificare l'effetto della base sul substrato, sono stati da noi effettuati alcuni tests nelle stesse condizioni ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ bar di O_2 , rapporto molare HMF:NaOH 1:20), in assenza di catalizzatore. I risultati ottenuti hanno evidenziato una significativa degradazione dell'HMF all'aumentare del tempo di reazione, con la formazione di numerosi sottoprodotti (Figura 5-21). Questo significa che un'elevata quantità di base, favorisce reazioni parallele di degradazione dell'HMF.

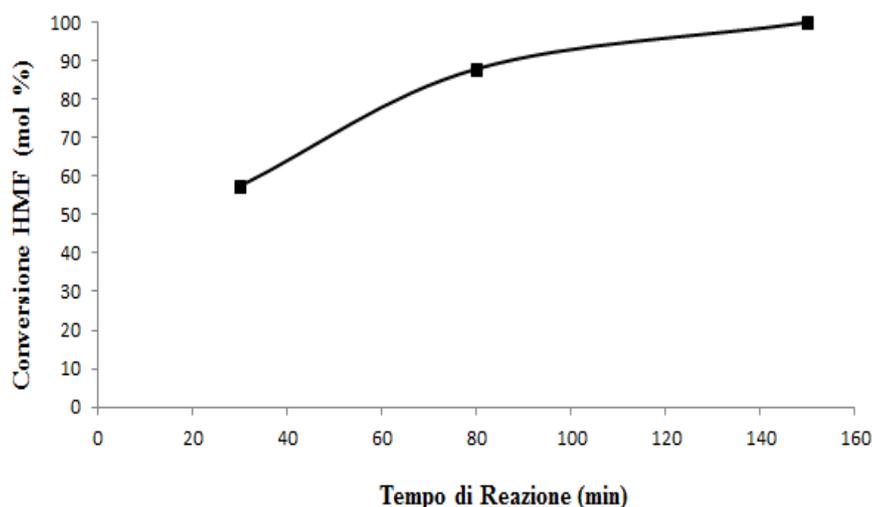


Figura 5-21 Effetto del tempo di reazione sulla degradazione dell'HMF. Condizioni di reazione: no catalizzatore, 30°C , 10 bar di ossigeno, 1 mmol di HMF, HMF: NaOH in rapporto molare 1:20.

Oltre a monitorare l'effetto del tempo sulla degradazione dell'HMF è stata studiata l'influenza della temperatura e della quantità di base aggiunta. Si è quindi cercato di

trovare le condizioni più favorevoli per condurre le successive reazioni catalitiche, minimizzando la degradazione del substrato.

A conferma della prova precedente, le prove in bianco effettuate hanno mostrato come un aumento della quantità di base acceleri notevolmente la degradazione dell'HMF; lo stesso effetto è stato ottenuto aumentando la temperatura dell'ambiente di reazione (Figura 5-22).

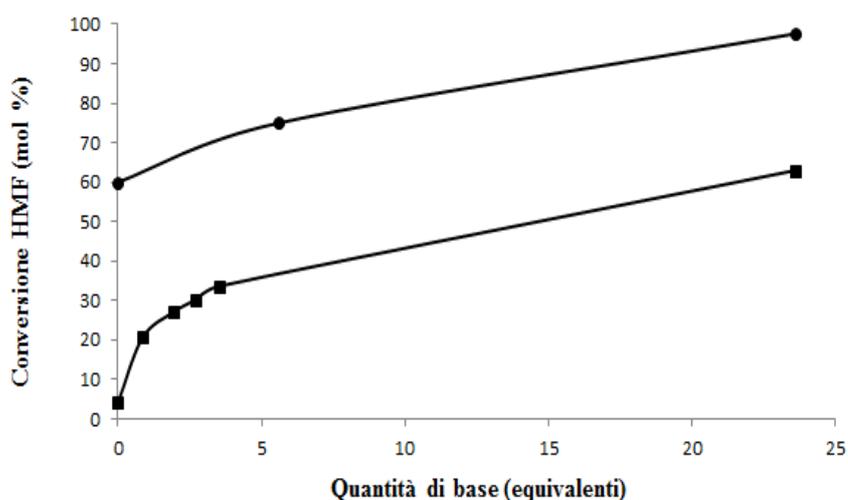


Figura 5-22 Effetto della temperatura e della quantità di base nella degradazione dell'HMF.

Condizioni di reazione: no catalizzatore, 30 min, 10 bar di ossigeno e 1 mmol di HMF.

Legenda: ■ temperatura di reazione 30°C; ● temperatura di reazione 60°C.

Per meglio comprendere il meccanismo di degradazione in assenza di catalizzatore sono state effettuate alcune prove.

La prima prova è stata condotta aggiungendo HMF in acqua in presenza di NaOH a 70°C e pressione atmosferica (25,5mL H₂O, 0,25g HMF, 0,32g NaOH, rapporto molare HMF:NaOH 1:4) in un becher in vetro in modo da evidenziare anche visivamente le modifiche sul substrato. Il tempo di reazione complessivo è stato di 10 minuti, durante i quali sono stati effettuati alcuni campionamenti per determinare attraverso analisi HPLC la conversione dell'HMF ed il tipo di sottoprodotti formati. I campioni prelevati hanno mostrato una colorazione diversa, che assume una tonalità più scura all'aumentare del tempo di reazione per la presenza di prodotti di degradazione (Figura 5-23); la soluzione di partenza è infatti di colore giallo chiaro, colorazione osservata nel momento in cui l'HMF viene sciolto in acqua.



Figura 5-23 Campioni prelevati a diverso tempo di reazione. Prova in bianco a pressione atmosferica, temperatura 70°C, rapporto molare HMF:NaOH 1:4.

Le analisi effettuate evidenziano come, anche a bassi tempi di reazione, si verifichi una parziale conversione dell'HMF (Figura 5-24): questo perché la base, presente in largo eccesso, effettua un attacco nucleofilo sul carbonile aldeidico del substrato con formazione del rispettivo alcolato (5-idrossimetilfuran-2-metandiolo di sodio), come mostrato nello Schema 5-2.

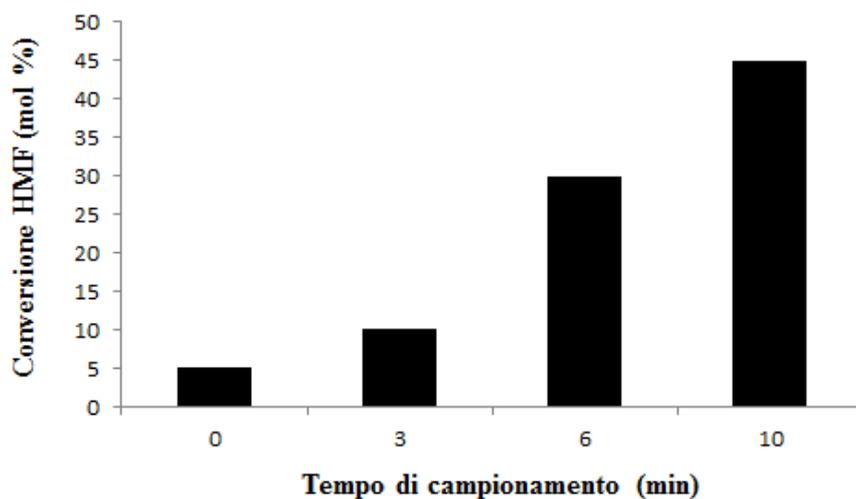
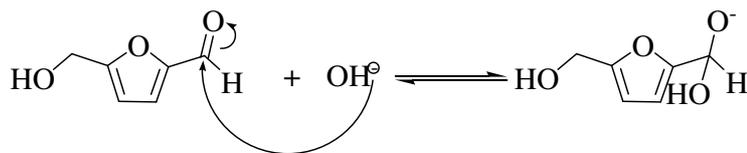
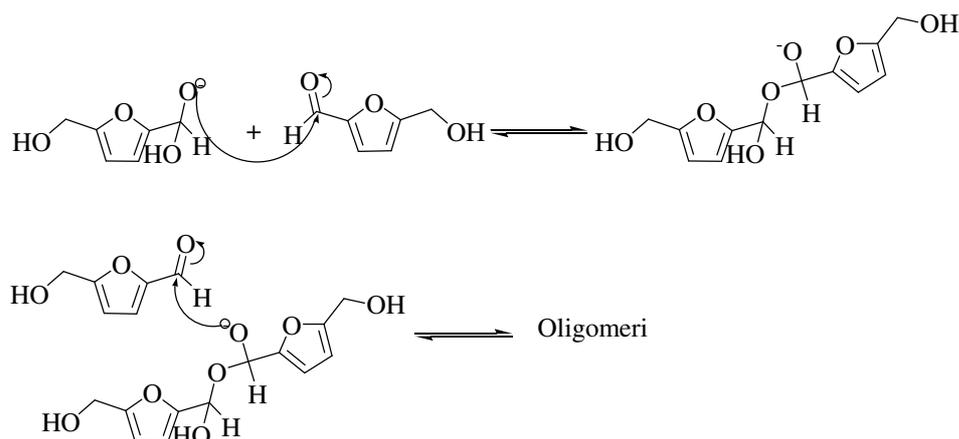


Figura 5-24 Conversione di HMF per i campioni prelevati a diversi tempi di reazione (Prova in bianco a pressione atmosferica, temperatura 70°C, rapporto molare HMF:NaOH 1:4); conversione HMF = resa alcolato di sodio + resa oligomeri.



Schema 5-2 Attacco nucleofilo della soda al carbonile dell'HMF.

Si riscontra inoltre un incremento di tipo esponenziale nella conversione dell'HMF all'aumentare del tempo di reazione poiché, oltre a reagire con la base, il substrato subisce anche l'attacco nucleofilo dell'alcolato che si è appena formato. Il dimero prodotto, avendo un atomo ossigeno carico negativamente, è in grado di reagire con il carbonile di una molecola di HMF; con questo principio, attraverso una serie di attacchi nucleofili, è possibile formare delle specie oligomeriche (Schema 5-3).



Schema 5-3 Attacco nucleofilo dell'alcolato al carbonile dell'HMF, con formazione di oligomeri.

La formazione di questi oligomeri è dimostrata sia dalla colorazione della soluzione, che diventa più scura per la presenza di strutture con diversi doppi legami, sia dalla presenza di picchi nel cromatogramma, a bassi tempi di ritenzione. Le molecole ad elevato peso molecolare sono eluite con il fronte del solvente in quanto non interagiscono con la colonna, avendo dimensioni troppo elevate.

Per confermare l'effettiva reazione che si ha tra la base ed il substrato, si è effettuata un'ulteriore prova nelle stesse condizioni della precedente, ma in assenza di base; in questo caso non si osserva alcuna variazione della colorazione della miscela e dall'analisi HPLC non si è riscontrata nessuna conversione dell'HMF.

Al contrario, se la stessa prova è condotta in un flusso di N₂ ma in presenza di soda la colorazione della miscela cambia colore (Figura 5-25) e si osserva la presenza di sottoprodotti.



Figura 5-25 Campioni prelevati a diverso tempo di reazione. Prova in bianco a pressione atmosferica, sotto flusso di azoto, temperatura 70°C, rapporto molare HMF:NaOH 1:4.

Come già riscontrato nella prima prova di bianco, si osserva la conversione dell'HMF anche a bassi tempi di reazione (Figura 5-26). La formazione di sottoprodotti oligomerici aumenta nel tempo, causando l'imbrunimento della soluzione.

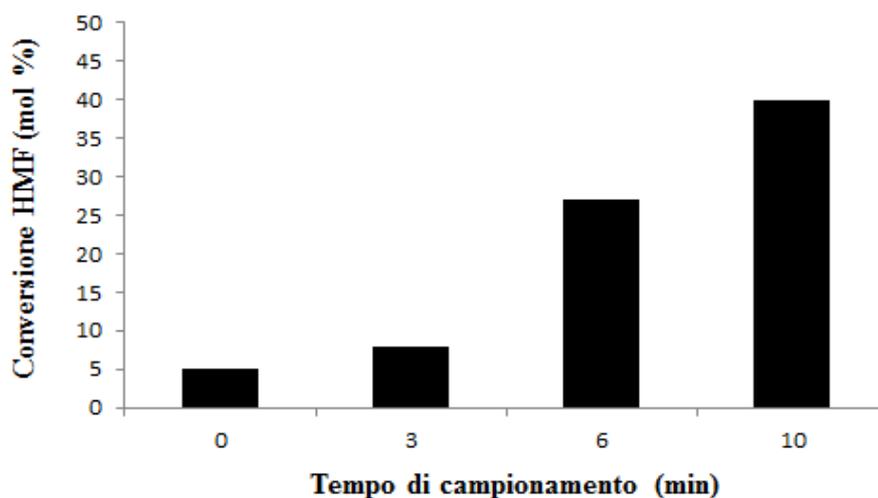
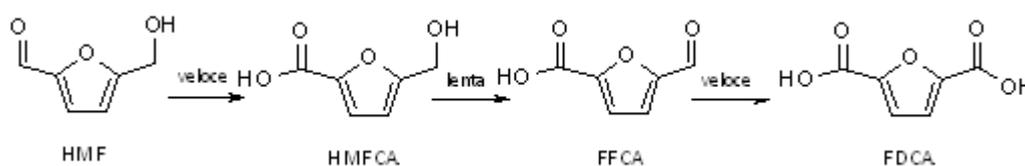


Figura 5-26 Conversione di HMF per i campioni prelevati a diversi tempi di reazione (Prova in bianco a pressione atmosferica in flusso di N₂, temperatura 70°C, rapporto molare HMF:NaOH 1:4); conversione HMF = resa alcolato di sodio + resa oligomeri.

Questa prova ha ancora una volta confermato che la soda è in grado di reagire con l'HMF: il substrato della nostra reazione catalitica non è stabile in soluzione basica ed è pertanto necessario l'utilizzo di un catalizzatore attivo per evitare che l'HMF subisca una degradazione, portando alla formazione dei suddetti oligomeri.

Si riporta di seguito lo schema di reazione per l'ossidazione catalitica dell'HMF a FDCA che viene generalmente proposto in letteratura (Schema 5-4).



Schema 5-4 Reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA¹¹.

In questo schema, l'ossidazione avviene attraverso la formazione di due intermedi: l'acido 5-idrossimetil-2-furan carbossilico (HMFCa) e l'acido 5-formil-2-furan carbossilico (FFCA). La velocità di reazione per la formazione del primo intermedio è elevata mentre lo stadio limitante del processo sembra essere la sintesi del secondo intermedio.

5.4.2 Attività catalitica dei sistemi Au e AuCu supportati su TiO₂

In questa parte del lavoro di tesi è stata studiata l'attività catalitica dei sistemi supportati su titania in funzione del contenuto di rame e della temperatura di reazione. Per alcuni dei sistemi studiati è stata anche valutata la stabilità del catalizzatore, mediante prove di riutilizzo.

Ogni prova è stata condotta per quattro ore con le seguenti quantità di reagenti, (condizioni precedentemente ottimizzate)¹²:

- 25,5 mL di H₂O
- 0,25 g HMF
- catalizzatore, HMF:metallo totale rapporto molare 1:0,01
- 4 equivalenti di NaOH
- 10 bar di O₂

In tutte le prove eseguite è stata ottenuta una conversione totale dell'HMF.

Effetto del contenuto di rame

Come riportato in Figura 5-27 l'aumento della quantità di rame presente nel catalizzatore porta a diverse variazioni dell'attività catalitica.

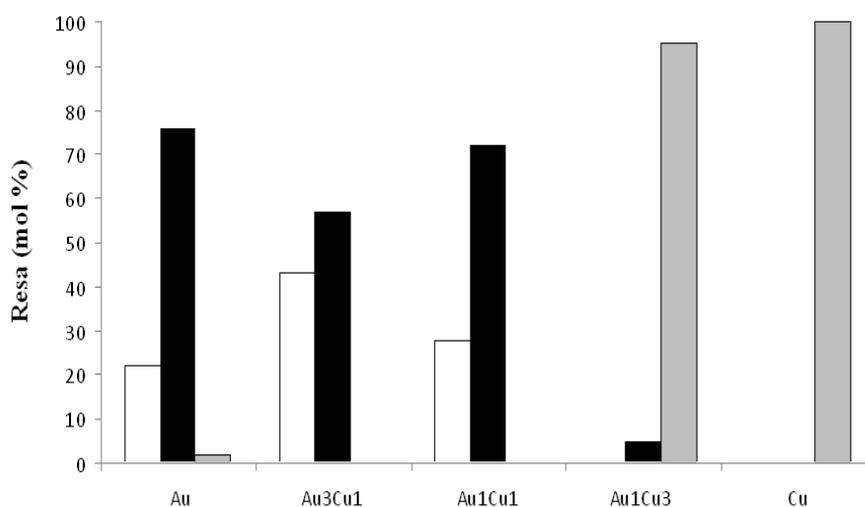


Figura 5-27 Effetto del contenuto di rame sulla resa di reazione per i campioni supportati su TiO₂. Le rese molari sono espresse in condizione di conversione totale dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°, 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF:Metal Loading:NaOH in rapporto molare 1:0.01:4. Legenda:

□ FDCA ■ HMFCA ▒ sottoprodotti.

L'aggiunta di una piccola quantità di rame porta ad un miglioramento della resa in diacido, rispetto al catalizzatore contenente solo oro. Tuttavia, all'aumentare del contenuto di rame oltre il valore presente nel sistema equimolare, si verifica un crollo nella resa in FDCA e si ottengono principalmente sottoprodotti polimerici. Da questi dati si può notare come, aumentando la quantità di rame oltre il rapporto molare Au₁Cu₃, il catalizzatore bimetallico fornisca le stesse prestazioni del monometallico contenente solo rame, che è praticamente inattivo per la produzione di FDCA. Questo sembra indicare che la fase attiva per questa reazione di ossidazione sia l'oro o una lega AuCu ad alto contenuto di oro, e che il rame ne promuova l'attività catalitica quando presente in un rapporto molare superiore al 1:1. Al momento, non è stato ancora chiarito in che modo il rame promuova l'attività catalitica. L'effetto ottenuto potrebbe essere quello di disperdere le nanoparticelle di oro, prevenendone l'aggregazione, ma anche la formazione di una lega bimetallica con prestazioni migliori del solo oro.

Si riportano in Tabella 5-12 i dati di resa molare percentuale in FDCA, HMFCA e sottoprodotti alla fine della reazione e alcuni dati di caratterizzazione ottenuti sui diversi materiali.

Catalizzatore	% wt Cu	Resa FDCA (mol %)	Resa HMFCA (mol %)	Resa sottoprodotti (mol %)	A sup (m ² /g)	Perdita peso TGA (%)
Au-TiO ₂	0	22	76	2	84	2,0
Au ₃ Cu ₁ -TiO ₂	0,16	43	57	0	82	3,5
Au ₁ Cu ₁ -TiO ₂	0,36	28	72	0	72	5,5
Au ₁ Cu ₃ -TiO ₂	0,74	0	5	95	62	9,8
Cu-TiO ₂	1,5	0	0	100	-	-

Tabella 5-12 Dati di resa in funzione del contenuto di rame per i catalizzatori supportati su TiO₂.

Come si può notare da questi risultati, i dati di resa non sono direttamente correlabili con i valori di area superficiale misurati, in quanto si hanno basse rese in FDCA con catalizzatori con superficie specifica significativamente differente.

I risultati delle analisi termiche, che evidenziano la presenza di una maggiore quantità di organico per i campioni a più alto contenuto di rame, hanno invece lo stesso andamento rispetto all'attività catalitica. Per i sistemi bimetallici infatti le rese in diacido diminuiscono all'aumentare dell'organico presente sul catalizzatore. L'adsorbimento di sostanze organiche potrebbe bloccare in parte i siti attivi, causando una diminuzione dell'attività catalitica, anche se nel nostro caso specifico il risultato ottenuto sembra maggiormente legato al rapporto Au/Cu e quindi alla specie attive formate.

Dal confronto tra la caratterizzazione e l'attività catalitica si può quindi ipotizzare che la perdita di attività, osservata all'aumentare del contenuto di rame, sia correlata alla formazione di CuO_x sulla superficie della fase attiva e che questa fase sia inattiva nella reazione di interesse.

Effetto della temperatura

Sui campioni preparati sono stati condotti diversi test catalitici variando la temperatura di reazione e mantenendo costanti tutti gli altri parametri operativi. Queste prove sono state effettuate mantenendo la temperatura del sistema costante per quattro ore a 60, 70, 80 e 90°C.

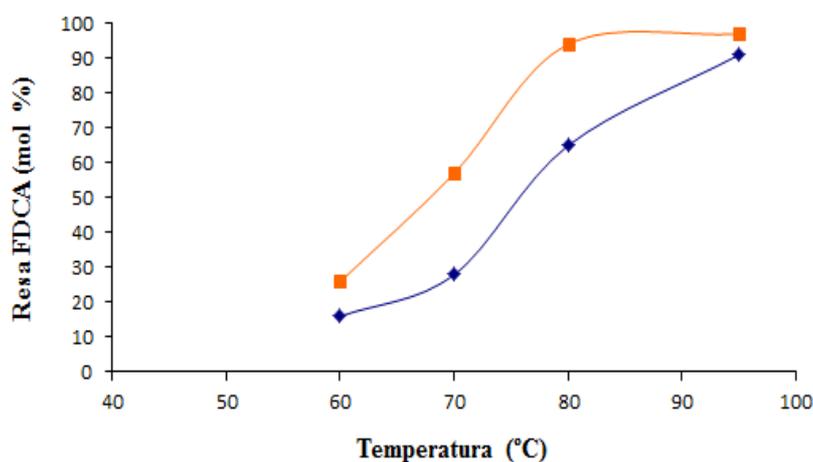


Figura 5-28 Effetto della temperatura sulla resa in FDCA per i catalizzatori $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-TiO}_2$ (◆) e $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-TiO}_2$ (■).

Il grafico in Figura 5-28 mostra come la temperatura influenzi la resa nel prodotto voluto. Sia nel catalizzatore con rapporto molare Au/Cu 1:1 che in quello con

rapporto Au/Cu 3:1 si nota come la resa aumenti all'aumentare della temperatura; per entrambi i catalizzatori a 95°C si ottengono rese in FDCA molto elevate. Il sistema a maggior contenuto di oro permette di raggiungere risultati migliori.

Il profilo ottenuto per i due catalizzatori è più o meno simile e si osserva un forte aumento della resa di reazione tra 70-80°C. Si riportano in Tabella 5.13 le rese relative all'FDCA, al primo intermedio (HMFCa) e ai sottoprodotti.

Catalizzatore	T (°C)	Resa FDCA (%)	Resa HMFCa (%)	Resa sottoprodotti (%)
Au ₁ Cu ₁ -TiO ₂	60	16	84	0
Au ₁ Cu ₁ -TiO ₂	70	28	72	0
Au ₁ Cu ₁ -TiO ₂	80	65	35	0
Au ₁ Cu ₁ -TiO ₂	95	91	9	0
Au ₃ Cu ₁ -TiO ₂	60	26	74	0
Au ₃ Cu ₁ -TiO ₂	70	57	43	0
Au ₃ Cu ₁ -TiO ₂	80	94	6	0
Au ₃ Cu ₁ -TiO ₂	95	97	3	0

Tabella 5.13 Resa in FDCA, HMFCa e sottoprodotti a 60, 70, 80 e 90°C per i campioni Au₁Cu₁-TiO₂ e Au₃Cu₁-TiO₂.

È importante sottolineare che in queste reazioni non si formano sottoprodotti di tipo oligomerico, ciò significa che i catalizzatori sintetizzati sono molto attivi per questa reazione di ossidazione e riescono a prevenire la degradazione dell'HMF. Questo lo si può notare anche visivamente poiché le miscele di reazione ottenute sono limpide. Nonostante questo, le miscele di fine reazione sono limpide, ma mostrano una colorazione diversa in funzione della temperatura di reazione (Figura 5-29).

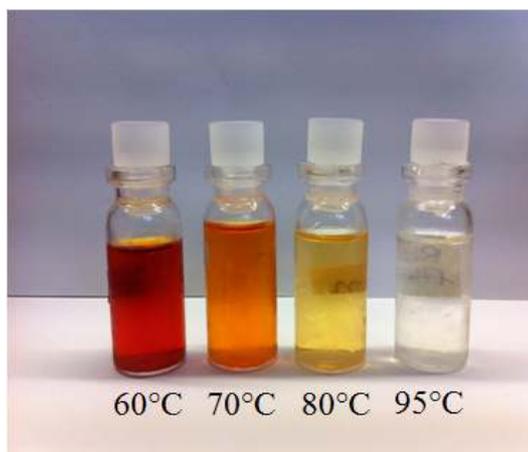


Figura 5-29 Miscele di reazione a 60, 70, 80 e 95°C.

Questo particolare evidenzia come anche in presenza di catalizzatori molto attivi sia possibile la produzione di piccole quantità di impurezze che possono modificare le caratteristiche del prodotto.

Studio della stabilità dei catalizzatori

Per verificare la stabilità dei catalizzatori in reazioni successive, sono stati effettuati diversi test catalitici, recuperando per centrifugazione il catalizzatore, essiccandolo in stufa a 120°C e caricandolo in un nuovo batch di reazione.

In particolare, per verificare l'effetto su questo parametro dell'introduzione del rame nella fase attiva, è stata studiata la stabilità dei catalizzatori Au-TiO₂ e Au₃Cu₁-TiO₂. Come si può notare dai grafici qui riportati, mentre il catalizzatore contenente solo oro (Figura 5-30) si disattiva dopo il secondo utilizzo, quello bimetallico contenente AuCu con rapporto molare 3:1 rimane stabile anche dopo il terzo utilizzo (Figura 5-31). Il catalizzatore contenente solo oro si avvelena velocemente e dopo il secondo utilizzo non riesce più a catalizzare la reazione di ossidazione, portando alla formazione di una elevata quantità di sottoprodotti. Al contrario, il catalizzatore Au₃Cu₁-TiO₂ risulta stabile anche dopo il terzo utilizzo. Questi dati confermano quanto già osservato nel caso dei campioni Au/Cu con rapporto molare 1:1 e ribadiscono l'effetto di stabilizzazione dovuto alla presenza di Cu nella fase attiva¹².

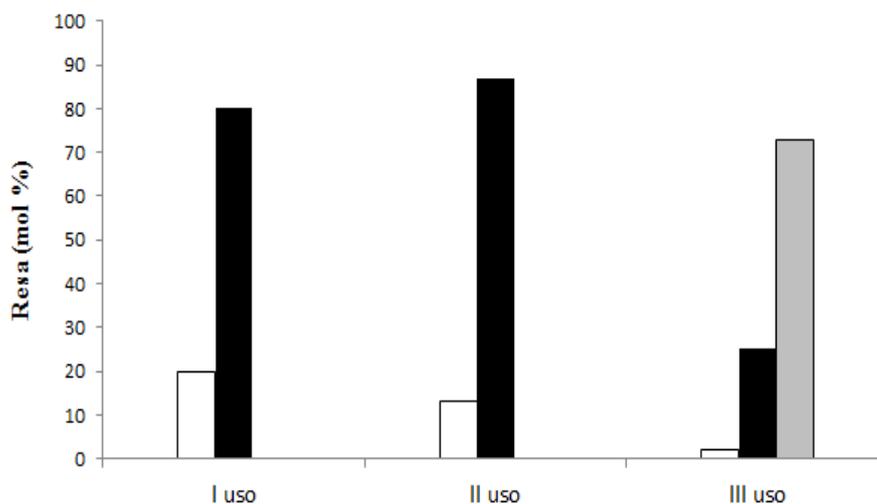


Figura 5-30 Studio di riusabilità per l'ossidazione dell'HMF con catalizzatore Au-TiO₂. Le rese molari sono fornite a conversione completa di HMF. Condizioni di reazione: 70°, 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF: Metal Loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:4. Legenda: □ FDCA, ■ HMFCA e □ sottoprodotti.

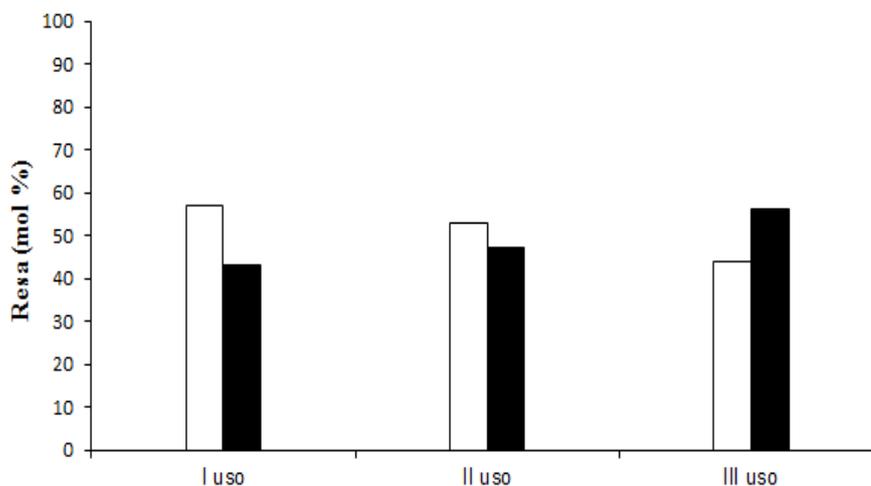


Figura 5-31 Studio di riusabilità per l'ossidazione dell'HMF con catalizzatore Au₃Cu₁-TiO₂. Le rese molari sono fornite a conversione completa di HMF. Condizioni di reazione: 70°, 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF: Metal Loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:4. Legenda: □ FDCA, ■ HMFCA e □ sottoprodotti.

In conclusione possiamo affermare che l'introduzione del rame nei catalizzatori supportati su TiO₂ porta sia ad una maggiore efficienza catalitica, in termini di resa del prodotto finale, che ad un incremento della stabilità del sistema.

5.4.3 Attività catalitica dei sistemi Au e AuCu supportati su CeO₂

In questa parte del lavoro è stata studiata l'attività catalitica dei sistemi supportati su ceria in funzione del contenuto di rame e della temperatura di reazione. I tests catalitici sono stati condotti nelle stesse condizioni di quelli effettuati sui catalizzatori a base di titania, in modo da poter confrontare le prestazioni catalitiche dei catalizzatori supportati su due diversi ossidi. Anche in questo caso è stata valutata la stabilità del catalizzatore, mediante prove di riutilizzo.

La scelta del tipo di supporto è fondamentale, specialmente con l'oro perché l'attività catalitica può dipendere fortemente dell'ossido utilizzato¹³.

Poiché i nostri catalizzatori sono stati preparati dalle stesse sospensioni di nanoparticelle preformate, eventuali differenze nell'attività catalitica dovrebbero essere imputabili ad una partecipazione del supporto stesso alla reazione, piuttosto che ad un effetto sulla formazione della fase attiva, come osservato in altri casi¹⁴. Si riportano in Figura 5-32 le rese molari di HMF e HMFCa ed eventuali sottoprodotti in funzione del contenuto di rame per i catalizzatori supportati su CeO₂.

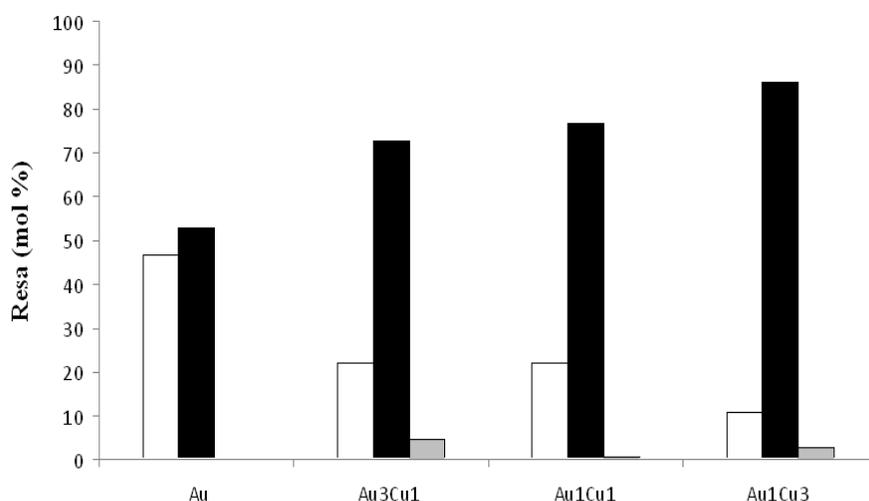


Figura 5-32 Effetto del contenuto di rame sulla resa di reazione per i catalizzatori supportati su CeO₂.

Le rese molari sono espresse in condizione di conversione totale dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°, 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF: Metal Loading: NaOH in rapporto molare 1:0.01:4. Legenda:

□ FDCA, ■ HMFCa e ▒ sottoprodotti.

Al contrario di quanto osservato per i sistemi supportati su TiO₂, il catalizzatore più attivo nella formazione di FDCA è quello contenente solo oro, che mostra una resa

elevata in diacido, senza che si formino sottoprodotti (la miscela di reazione è trasparente ed incolore). In questo caso, la resa ottenuta con il catalizzatore Au-CeO₂ è circa il doppio di quella ottenuta con il campione Au₃Cu₁-CeO₂ e significativamente maggiore di quelle ottenute con i migliori sistemi supportati su TiO₂. Questi dati sembrano suggerire una evidente azione del CeO₂ a supporto della reazione di ossidazione. Questo ossido, noto per la sua proprietà di donatore di ossigeno bulk, è infatti molto spesso utilizzato nei catalizzatori per le reazioni di ossidazione totale e quale additivo per migliorare la capacità di resistenza al coke.

Utilizzando sistemi bimetallici, le prestazioni catalitiche dei sistemi supportati su CeO₂ diminuiscono, contrariamente a quanto osservato per i sistemi supportati su TiO₂, dove il catalizzatore migliore era quello preparato dal sol Au₃Cu₁. Questo confronto risulta ancora più evidente in Figura 5-33 (e Tabella 5.14), dove viene riportata la resa in FDCA in funzione del contenuto di rame, sia per i sistemi supportati su CeO₂ che su TiO₂. In questo grafico si nota come per la ceria si verifichi una diminuzione dell'attività catalitica all'aumentare del contenuto di rame, mentre per i catalizzatori supportati su titanina si evidenzia un massimo di attività per il campione con rapporto molare Au/Cu 3:1.

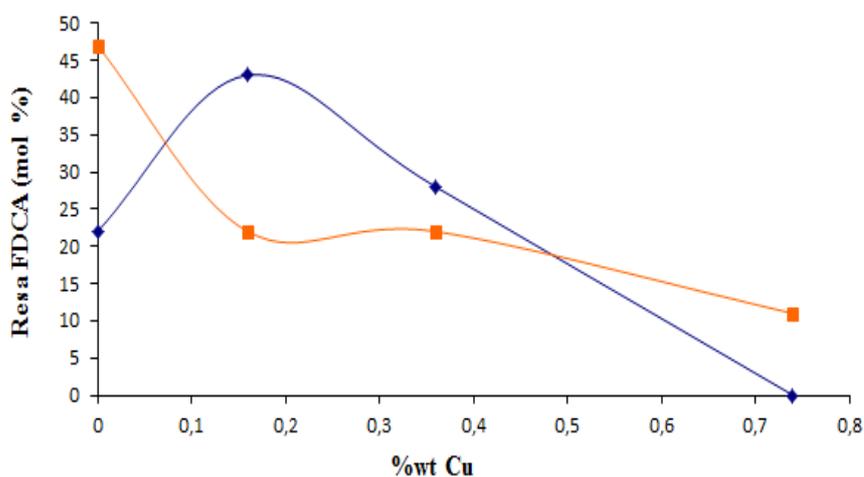


Figura 5-33 Resa in FDCA, a 70°C per i campioni supportati su TiO₂ (◆) e su CeO₂ (■) in funzione del contenuto di rame.

Catalizzatore	% wt Cu	Resa FDCA (%)	Resa HMFCA (%)	Resa sottoprodotti (%)
Au-TiO ₂	0	22	76	2
Au ₃ Cu ₁ -TiO ₂	0,16	43	57	0
Au ₁ Cu ₁ -TiO ₂	0,36	28	72	0
Au ₁ Cu ₃ -TiO ₂	0,74	0	5	95
Au-CeO ₂	0	47	53	0
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂	0,16	22	73	5
Au ₁ Cu ₁ -CeO ₂	0,36	22	77	1
Au ₁ Cu ₃ -CeO ₂	0,74	11	86	3

Tabella 5.14 Rese molari in FDCA, HMFCA e sottoprodotti per i campioni supportati su TiO₂ e CeO₂ in funzione del contenuto di rame.

Le differenze più marcate tra i due supporti sono presenti per contenuto di Cu inferiore allo 0,3% wt. mentre ad alto rapporto Cu/Au l'attività catalitica cala drasticamente per entrambi i sistemi, confermando l'importanza dell'oro quale specie attiva e/o un effetto di disattivazione legato alla presenza di un alto contenuto di organico residuo nei campioni. Infatti, confrontando le rese ottenute con le perdite in peso fornite dalle analisi termiche, si nota come i catalizzatori più attivi siano anche quelli con una minore quantità di organico adsorbito. Le sostanze organiche presenti sulla superficie del catalizzatore potrebbero in parte bloccare i siti attivi, provocando una diminuzione dell'attività catalitica.

La differenza osservata per basso contenuto di Cu potrebbe, al contrario, essere imputata alle diverse proprietà del supporto. In particolare, è noto che le proprietà di riducibilità del CeO₂ sono fortemente influenzate dalla presenza di nanoparticelle di Au¹⁵ quindi nel caso di questo supporto, l'effetto predominante sull'attività catalitica sembra essere quello dovuto alla capacità del supporto di cedere ossigeno in ambiente di reazione. Tale proprietà è maggiore in presenza di Au piuttosto che Au/Cu^{16,17}. Al contrario, nel caso della titania, la tipologia di fase attiva sembra influenzare in maniera predominante la reattività. Quindi il sistema bimetallico, ad

alto contenuto di Au, con dimensioni della fase attiva inferiori e presenza di una fase mista Au/Cu mostra attività maggiore.

Effetto della temperatura

L'effetto della temperatura di reazione nel caso di catalizzatori supportati su CeO_2 conferma i dati ottenuti con la titania. In generale, se si confrontano i dati ottenuti sui due supporti (come ad esempio in Figura 5-34, in cui si confrontano i campioni $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-TiO}_2$ e $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$), si nota che i campioni supportati su titania sono generalmente un po' più attivi. Tuttavia, si osserva anche in questo caso un profilo analogo per i due catalizzatori e si nota un forte aumento della resa di reazione tra 70-80°C.

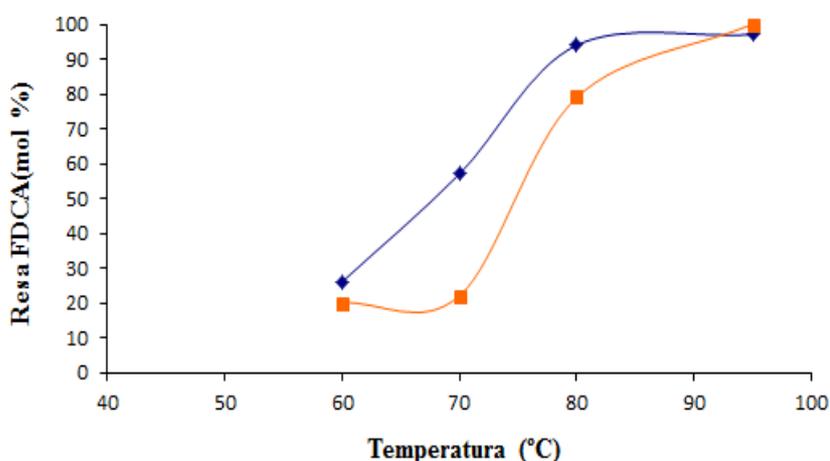


Figura 5-34 Effetto della temperatura sulla resa in FDCA per i catalizzatori $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-TiO}_2$ (◆) e $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ (■).

In alcuni casi si è notata la formazione di sottoprodotti non facilmente identificabili (Tabella 5-15). In particolare, a basse temperature, si è osservata la formazione di questi sottoprodotti, assenti nel caso del catalizzatore analogo supportato su titania.

Catalizzatore	T (°C)	Resa FDCA (%)	Resa HMFCA (%)	Resa sottoprodotti (%)
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂	60	20	80	0
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂	70	22	73	5
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂	80	79	14	7
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂	95	100	0	0

Tabella 5-15 Resa in FDCA, HMFCA e sottoprodotti a 60, 70, 80 e 90°C per i campioni Au₃Cu₁-CeO₂.

Studio della stabilità dei catalizzatori sintetizzati

La stabilità dei sistemi supportati su CeO₂ in reazioni successive è stata verificata mediante prove di riuso a 70°C, come nel caso dei catalizzatori supportati su TiO₂. In particolare, sono stati eseguiti tests di riuso per i catalizzatori Au-CeO₂ (Figura 5-35) e Au₃Cu₁-CeO₂ (Figura 5-36).

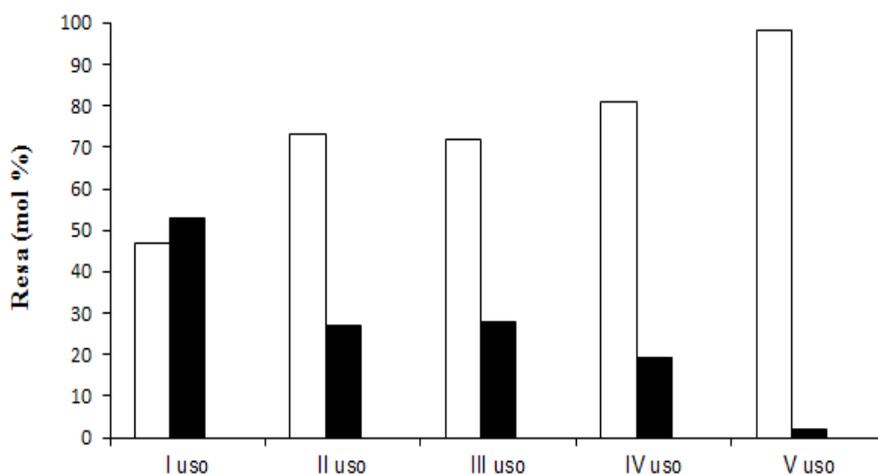


Figura 5-35 Studio di riusabilità del catalizzatore Au-CeO₂ in termini di resa in FDCA (□), HMFCA (■) e sottoprodotti (□).

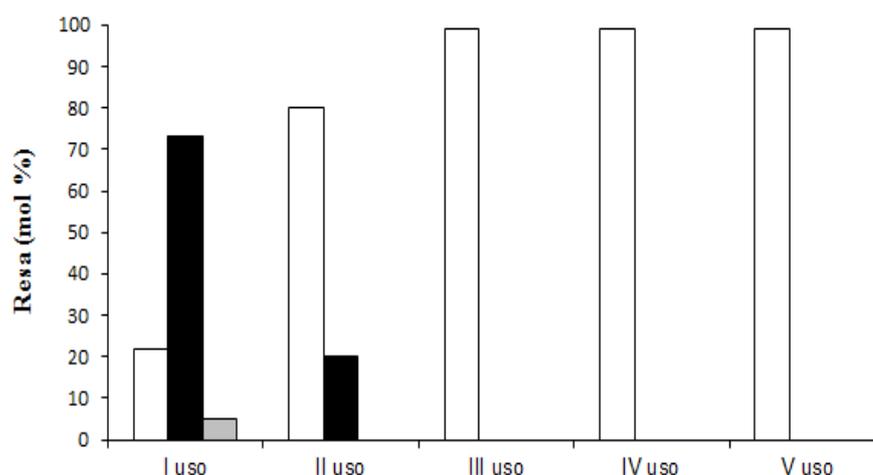


Figura 5-36 Studio di riusabilità del catalizzatore $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ in termini di resa in FDCA (□), HMFCAs (■) e sottoprodotti (▒).

Al contrario di quanto accade con la titanina, sia il catalizzatore contenente solo oro che quello bimetallico AuCu con rapporto molare 3:1 mostrano una resa molare in FDCA che cresce con il numero degli utilizzi. I catalizzatori sembrano quindi attivarsi dopo il primo utilizzo. Questo comportamento può essere spiegato ipotizzando che le condizioni di reazione e/o il trattamento di recupero del catalizzatore per centrifugazione ed essiccazione a 120°C , modifichino la fase attiva. In particolare, queste condizioni potrebbero promuovere l'ossidazione del supporto e di conseguenza la mobilità dell'ossigeno superficiale del CeO_2 oppure potrebbero facilitare il rilascio delle sostanze organiche adsorbite sul solido, facendo sì che tutti i siti, prima parzialmente coperti dai residui della sintesi dei sols, siano accessibili. Per verificare queste ipotesi, un catalizzatore Au/ CeO_2 è stato pretrattato nelle condizioni di reazione senza HMF e una volta recuperato con la procedura standard è stato utilizzato per una reazione di ossidazione. I risultati ottenuti (Tabella 5-16) mostrano un aumento significativo dell'attività catalitica, con una resa di FDCA che passa dal 47 % al 92%.

Catalizzatore	Resa FDCA (mol%)	Resa HMFCFA (mol%)
Au/CeO ₂	47	53
Au/CeO ₂ pretrattato	92	8

Tabella 5-16 Dati di resa in FDCA e HMFCFA per le reazioni condotte con catalizzatore Au/CeO₂ tal quale e pretrattato.

L'aumento dell'attività catalitica riscontrata per il campione pretrattato nelle condizioni di reazione può essere dovuta ad un effetto di pulizia del catalizzatore dalle specie organiche adsorbite, oppure all'ossidazione del supporto nella fase di essiccamento. Per verificare se sono presenti sul supporto dei siti ossidabili, contenenti quindi Ce³⁺, è stato effettuato un TPO (ossidazione in programmata di temperatura) sul supporto tal quale.

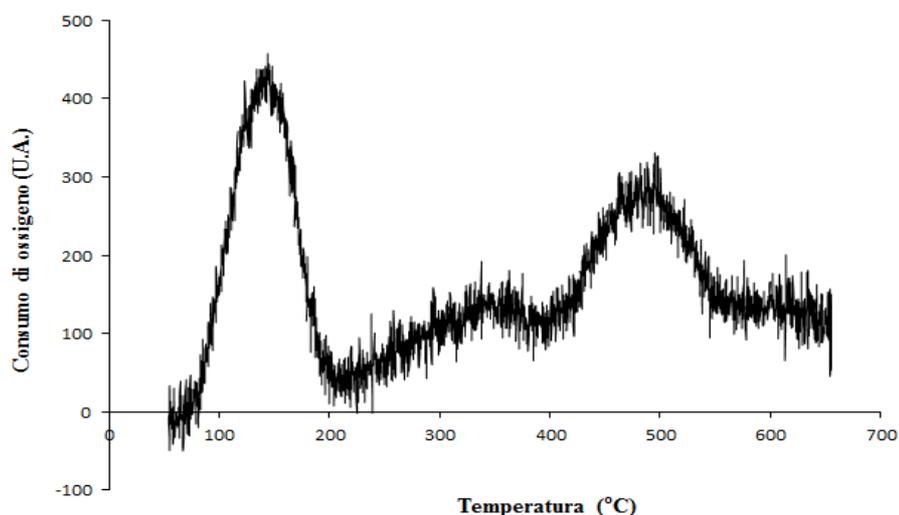


Figura 5-37 Grafico TPO di CeO₂.

Come si osserva dalla Figura 5-37, si verifica effettivamente un'ossidazione del supporto a basse temperature (circa 130°C); ciò significa che sono presenti dei siti superficiali di Ce³⁺ che si potrebbero ossidare durante lo stadio di essiccamento del catalizzatore. Alla temperatura di 470°C si verifica invece l'ossidazione del Ce³⁺ bulk.

Per verificare ulteriormente questo punto e confermare che il miglioramento dell'attività catalitica è correlato alla maggiore disponibilità di ossigeno dovuta alla

riossidazione del supporto, è stata effettuata l'ossidazione a 120°C dell'ossido di cerio prima della deposizione delle nanoparticelle di oro.

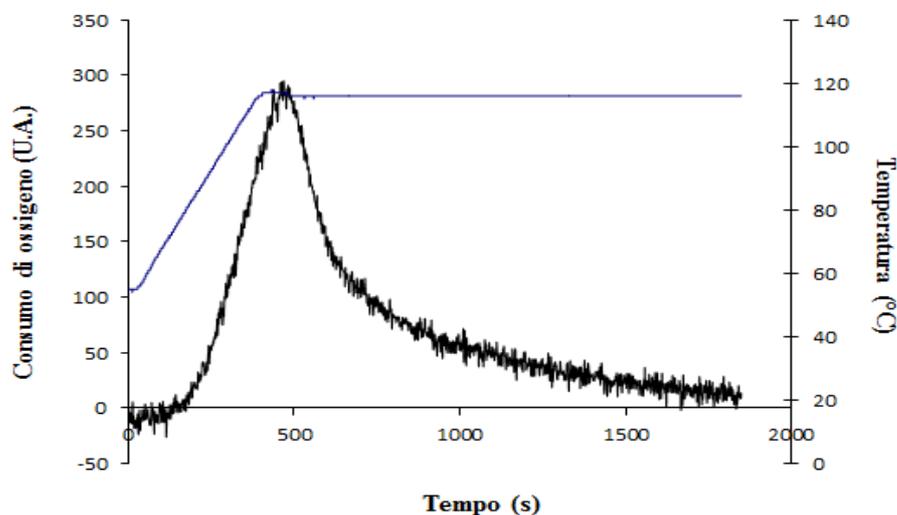


Figura 5-38 Grafico TPO di CeO₂.

Il trattamento è stato effettuato all'interno del TPO per poter seguire il profilo di consumo di ossigeno nel corso dello stesso (Figura 5-38). I risultati ottenuti mostrano una parziale ossidazione del supporto nelle condizioni di temperatura da noi utilizzate per essiccare il catalizzatore dopo i tests catalitici.

La reazione standard, eseguita con il catalizzatore supportato sul CeO₂ parzialmente ossidato, ha mostrato un'attività catalitica maggiore di quella ottenuta con il catalizzatore tal quale ma minore di quella ottenuta sul catalizzatore pretrattato all'interno dell'autoclave nelle condizioni di reazione e poi essiccato in stufa (Tabella 5-17).

Catalizzatore	Resa FDCA (mol%)	Resa HMFCA (mol%)
Au/CeO ₂	47	53
Au/CeO ₂ pretrattato	92	8
Au/CeO ₂ dopo TPO	65	35

Tabella 5-17 Dati di resa in FDCA e HMFCA per le reazioni condotte con catalizzatore Au/CeO₂ tal quale, pretrattato alle condizioni di reazione e ossidato in TPO.

Questi dati sembrano indicare che l'aumento dell'attività catalitica nelle prove di riutilizzo dei catalizzatori supportati su CeO_2 sia dovuto principalmente ad un effetto di ossidazione del supporto, che avviene con facilità in condizioni blande (120°C in aria). Non è comunque possibile escludere anche un effetto positivo legato al possibile rilascio delle sostanze organiche adsorbite sul solido nelle condizioni di reazione ($P = 10 \text{ bar di O}_2$, $T = 70^\circ\text{C}$).

-
- ¹ J. Liu, G. Qin, P. Raveendran and Y. Ikushima “Facile green synthesis, characterization, and catalytic function of β -D-glucose-stabilized Au nanocrystals” *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2131.
- ² Y.Xiong, I. Washio, J.Chen, H. Cai, Z.-Y. Liand Y. Xia “Poly(vinyl pyrrolidone): a dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions” *Langmuir* **2006**, 22, 8563.
- ³ S. Ortelli “Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale AA. **2009-2010**, Università degli studi di Bologna.
- ⁴ C.E.Hoppe, M. Lazzari, I. Pardinan-Blanco and M.A. Lopez-Quintela “One-step synthesis of gold and silver hydrosols using Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent” *Langmuir* **2006**, 22, 7027.
- ⁵ C.L. Bracey, P.R. Ellis and G.J. Hutchings “Application of copper-gold alloys in catalysis: current status and future perspectives” *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2231.
- ⁶ X. Liu, A. Wang, T. Zhang, D.S. Su and C.Y. Mou “Au-Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalysts for CO oxidation: effects of Au/Cu ratios” *Catal. Today* **2011**, 160, 103.
- ⁷ X. Liu, A. Wang, L. Li, T. Zhang, C.Y. Mou and J.F. Lee “Structural changes of Au-Cu bimetallic catalysts in CO oxidation: in situ XRD, EPR, XANES and FT-IR characterization” *J. Catal.* **2011**, 278, 288.
- ⁸ X. Liu, A. Wang, T. Zang, D.S. Su and C.Y. Mou “Au-Cu nanoparticles supported on silicag gel as catalyst for CO oxidation: effects of Au/Cu ratios”, *Catal. Today*, **2011**, 160, 103.
- ⁹ S. Ortelli “Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale AA. **2009-2010**, Università degli studi di Bologna.
- ¹⁰ Y. Y. Gorbanev, S. K. Klitgaard, J. M. Woodley, C. H. Christensen and A. Riisager, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 672.
- ¹¹ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 1138.
- ¹² T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutchings and F. Cavani “Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold–copper nanoparticles” *Green Chem.* **2011**, 13, 2091.
- ¹³ N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard and J.K. Nørskov “On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation”, *J. Catal.* **2004**, 223, 232.
- ¹⁴ M. Haruta, *Nature* **2005**, 437, 1098.
- ¹⁵ S.Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano and A. Pistone, *Appl. Cat. B*, **2003**, Env 40, 43; S.Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli and S. Galvagno, *Cat. Comm.* **2001**, 2, 229; S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore and S. Galvagno, *Appl. Cat. B*, **2000**, Env. 28, 245.
- ¹⁶ S. Scirè, P.M. Riccobene and C. Crisafulli “Ceria supported group IB metal catalysts for the combustion of volatile organic compounds and the preferential oxidation of CO”, *Appl. Catal. B*, **2010**, 101, 109.

¹⁷ J. Da Silva Lima Fonseca, H.S. Ferreira, N. Bion, L. Pirault-Roy, M. Do Carmo Rangel, D. Duprez and F. Epron “Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction”, *Catal. Today*, **2011**, doi:10.1016/J.cattod.2011.06.008.

CONCLUSIONI

Nel corso di questo lavoro di tesi sono state sintetizzate nano-sospensioni di Au e Au/Cu a diverso rapporto molare, utilizzando un processo in fase acquosa caratterizzato da basso impatto ambientale ed estrema versatilità. La sintesi sviluppata, che prevede la riduzione dei metalli per mezzo di glucosio, in ambiente basico, e in presenza di un agente stabilizzante (PVP), ha permesso di realizzare sospensioni monodisperse con diametro medio dell'ordine dei 2-4 nanometri. L'efficienza della sintesi è stata dimostrata dai dati ottenuti all'XRF, che mostrano una resa di reazione quantitativa fino ad elevato contenuto di Cu. L'analisi DLS ha evidenziato un aumento di dimensioni delle nanoparticelle ad alto contenuto di rame, indicando la probabile formazione, in queste condizioni, di specie miste Au/Cu e CuO_x . In effetti, l'analisi XRD effettuata sulle sospensioni ha confermato la presenza di ossidi di rame nei materiali con rapporto molare Au/Cu 1:6 mentre, al crescere del contenuto di rame nelle nanoparticelle, è stato possibile notare uno spostamento del riflesso principale dell'oro verso angoli 2θ maggiori. Questo dato sembra indicare la probabile formazione di leghe AuCu già alla fine della reazione di sintesi delle nanoparticelle.

La sintesi di catalizzatori supportati su TiO_2 e CeO_2 , utilizzando i sols preformati di Au e Au/Cu, ha portato alla preparazione di catalizzatori eccellenti per l'ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) (Figura 39).

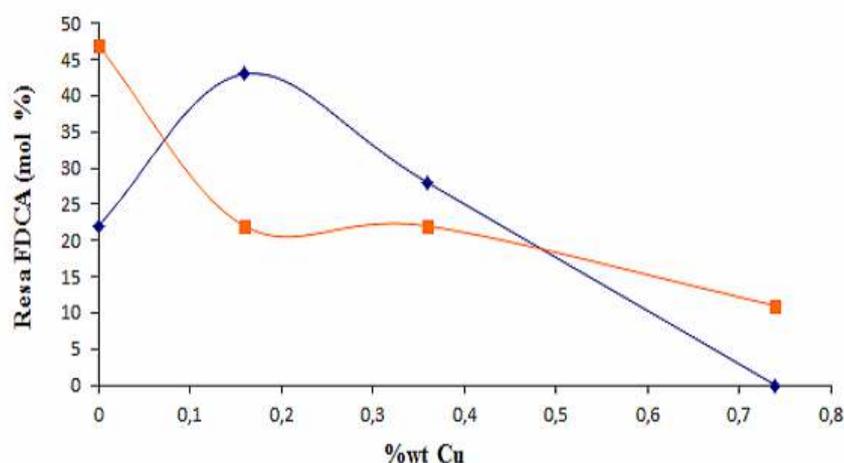


Figura 39 Resa in FDCA in funzione del contenuto di rame per i campioni supportati su TiO₂ (◆) e su CeO₂ (■). Condizioni di reazione: temperatura 70°C, 10 bar O₂, HMF/metalli =100, NaOH/HMF=4, 4 h reazione.

Dai dati ottenuti, è evidente la presenza di un significativo effetto sinergico nei sistemi misti Au₃Cu₁ e Au₁Cu₁ supportati su TiO₂, specialmente per quanto riguarda la stabilità dei catalizzatori e la loro resistenza all'avvelenamento. Queste nanoparticelle bimetalliche hanno infatti mostrato un'attività catalitica ed una stabilità notevolmente più alta rispetto alle loro controparti monometalliche (Au/TiO₂ e Cu/TiO₂), probabilmente grazie all'effetto di isolamento delle specie di oro dovuto alla formazione di leghe Au/Cu ad alto contenuto di oro. Un aumento eccessivo del contenuto di rame porta invece ad una rapida disattivazione del sistema catalitico, probabilmente a causa della formazione di ossidi di rame segregati.

Al contrario, per i catalizzatori supportati su CeO₂, questo effetto sinergico tra oro e rame non è evidente e il catalizzatore migliore risulta essere il campione monometallico Au/CeO₂. Inoltre, le prove di riusabilità sui catalizzatori monometallici (Figura 2) e bimetallici (Figura 3) mostrano un comportamento inconsueto evidenziando una riattivazione piuttosto che una disattivazione dei catalizzatori.

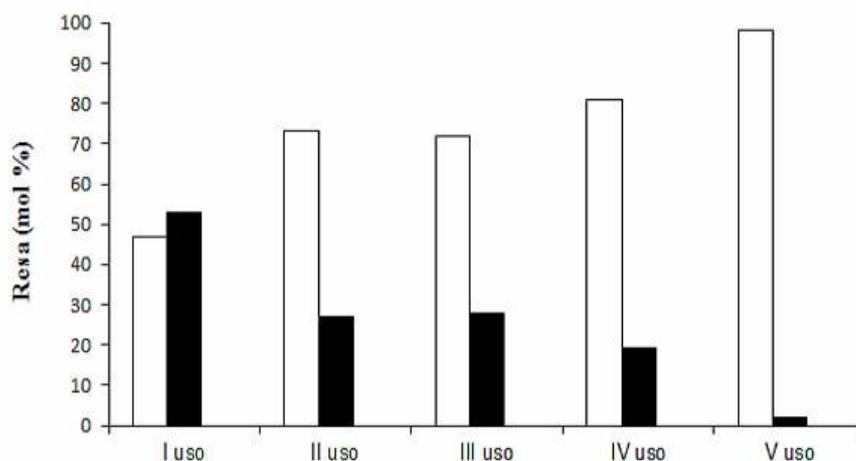


Figura 40 Studio di riusabilità del catalizzatore Au-CeO₂ in termini di resa in FDCA (□), HMFCA (■) e sottoprodotti (■).

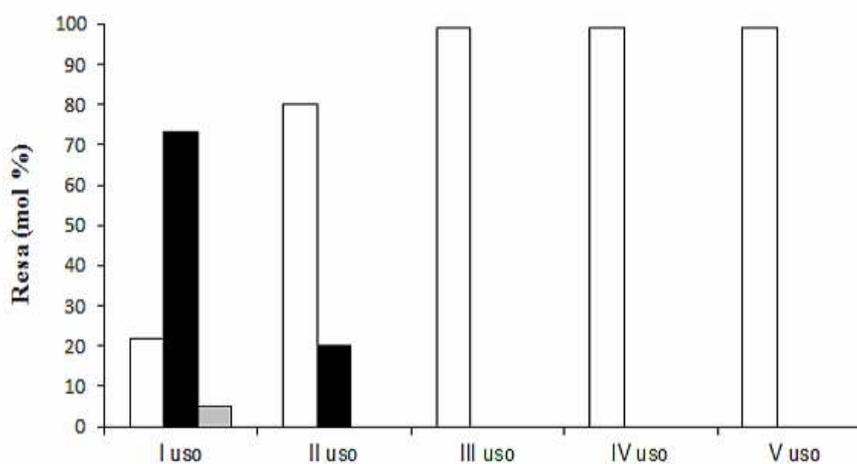


Figura 41 Studio di riusabilità del catalizzatore Au₃Cu₁-CeO₂ in termini di resa in FDCA (□), HMFCA (■) e sottoprodotti (■).

Queste differenze nel comportamento catalitico di nanoparticelle preformate dello stesso tipo, supportate su ossidi diversi, devono essere imputate alle proprietà diverse di CeO₂ e TiO₂. In particolare, è noto che le proprietà di riducibilità del CeO₂ sono fortemente influenzate dalla presenza di nanoparticelle di Au quindi, nel caso di questo ossido, l'effetto predominante sull'attività catalitica sembra essere quello dovuto alla capacità del supporto di cedere ossigeno in ambiente di reazione. Tale

proprietà è maggiore in presenza di Au piuttosto che Au/Cu. Al contrario, nel caso della titania, la tipologia di fase attiva sembra influenzare in maniera predominante la reattività. Quindi il sistema bimetallico, ad alto contenuto di Au, con dimensioni della fase attiva inferiori e presenza di una fase mista Au/Cu mostra prestazioni migliori.

Le stesse ipotesi possono essere prese in considerazione nell'analisi del comportamento in riuso. La riattivazione mostrata dai sistemi supportati su CeO₂ può essere spiegata ipotizzando che le condizioni di reazione e/o il trattamento di recupero del catalizzatore per centrifugazione ed essiccamento a 120°C, modifichino le fasi attive in reazione. In particolare, queste condizioni potrebbero promuovere l'ossidazione del supporto e di conseguenza la mobilità dell'ossigeno superficiale del CeO₂, oppure potrebbero facilitare il rilascio delle sostanze organiche adsorbite sul solido, facendo sì che tutti i siti, prima parzialmente coperti dai residui della sintesi dei sols, siano accessibili. Per verificare questa ipotesi, un catalizzatore Au/CeO₂ è stato pretrattato nelle condizioni di reazione senza HMF e una volta recuperato con la procedura standard è stato utilizzato per una reazione di ossidazione. I risultati ottenuti mostrano un aumento significativo dell'attività catalitica, con una resa di FDCA che passa dal 47 % al 92%. Questo aumento di attività catalitica può essere dovuto ad un effetto di pulizia del catalizzatore dalle specie organiche adsorbite, oppure all'ossidazione del supporto nella fase di essiccamento.

Per verificare se sono presenti sulla ceria commerciale dei siti ossidabili (Ce³⁺), è stata effettuata una ossidazione in programmata di temperatura sul supporto tal quale. Questa analisi ha effettivamente dimostrato come il CeO₂ contenga una frazione di Ce³⁺ ossidabile a bassa temperatura (circa 130°C). Il supporto pre-ossidato è stato poi impregnato con una sospensione di nanoparticelle di oro ed utilizzato in un test catalitico standard. I risultati ottenuti mostrano anche in questo caso un aumento significativo di attività rispetto a quella ottenuta con il catalizzatore non pretrattato in ossidazione ma minore di quella ottenuta sul catalizzatore pretrattato all'interno dell'autoclave nelle condizioni di reazione e poi essiccato in stufa.

Questi dati sembrano indicare che l'aumento dell'attività catalitica nelle prove di riutilizzo dei catalizzatori supportati su CeO₂ sia dovuto principalmente ad una modifica dello stato di ossidazione del supporto, che avviene con facilità in

condizioni blande (120°C in aria). Questa modifica del supporto sembra influenzare drasticamente il comportamento dei catalizzatori Au-CeO₂ e Au₃Cu₁-CeO₂ che mostrano, dopo alcune prove di riuso, prestazioni eccezionali e degne di ulteriori investigazioni.

RINGRAZIAMENTI

Il mio primo ringraziamento è rivolto a Stefania per avermi dato, ancora una volta, la possibilità di lavorare con lei, prendendo parte a questo interessante progetto: grazie davvero di cuore perché questa esperienza di tirocinio è stata per me arricchente e al tempo stesso fortificante.

Un grande grazie anche a Thomas per avermi seguito con pazienza giorno dopo giorno e per aver imparato a dire “porca paletta”!

Grazie anche a tutti i ragazzi del laboratorio di catalisi per la loro disponibilità e per l’allegria che infondono ogni giorno in dipartimento. Ringrazio in particolare Davide e Simone che, con le loro conoscenze informatiche, mi hanno aiutato a rendere più bella questa tesi.

Ringrazio anche i miei compagni di corso, per tutti i bei momenti vissuti insieme in questi cinque anni.

Grazie alla mia famiglia che da sempre mi supporta e mi incoraggia; grazie a mamma, papà, Ricky, ai nonni, alla mia cuginetta Frency che, ogni tanto, ci dedica delle poesie e alla “zzzia” che mi porterà ai concerti di Jovanotti anche quando avrà novant’anni!

Grazie infine a Michel per tutto quello che abbiamo condiviso in questi anni e per il suo eterno ottimismo.