

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale
con catalizzatori a base di nanoparticelle
metalliche: effetto della fase attiva
e del supporto**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Rossella Amadori

RELATORE

Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORI

Prof. Fabrizio Cavani

Dott.ssa Alice Lolli

Sessione I

Anno Accademico 2013-2014

Parole Chiave

Ossidazione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale

Sintesi dell'acido 2,5-furandicarbossilico

CeO₂ mesoporoso

Catalizzatori a base di Au

Sintesi di nanoparticelle Au/Pd

SOMMARIO

SCOPO DELLA TESI.....	1
CAPITOLO 1	5
1.1 INTRODUZIONE	5
1.2 LA BIORAFFINERIA ED I PROCESSI COINVOLTI.....	6
1.3 SOSTANZE DERIVATE DA BIOMASSE PER LA PRODUZIONE DI PRODOTTI CHIMICI	8
1.3.1 Polisaccaridi	9
1.3.2 Lignina	11
1.3.3 Oli vegetali.....	12
1.3.4 Zuccheri	13
1.3.5 Terpeni.....	13
1.3.6 Acidi carbossilici.....	14
1.3.7 Glicerolo	14
1.3.8 Furani.....	15
1.4 SINTESI DI MOLECOLE PIATTAFORMA PER LA PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI O PRODOTTI CHIMICI DA BIOMASSE	17
1.5 5-IDROSSIMETILFURFURALE (HMF): UN' IMPORTANTE MOLECOLA PIATTAFORMA IN BIORAFFINERIA	18
1.5.1 Sintesi del HMF	19
1.5.2 Utilizzo di catalizzatori omogenei ed eterogenei nella sintesi del HMF	22
1.5.3 Solventi utilizzati nella sintesi del HMF	23
1.5.4 Metodi di separazione del HMF dal mezzo di reazione.....	24
1.5.5 Applicazioni sintetiche del HMF.....	26
CAPITOLO 2	35
2.1 INTRODUZIONE	35
2.2 SILICATI MESOPOROSI.....	36
2.3 SINTESI DEI MATERIALI MESOPOROSI SILICEI.....	37
2.4 SINTESI DI OSSIDI METALLICI MESOPOROSI CON AGENTI TEMPLANTI.....	41
2.4.1 Soft Templates.....	42
2.4.2 Hard Templates.....	43
2.5 REAZIONI CATALIZZATE DA SISTEMI SUPPORTATI SU CeO ₂	46
CAPITOLO 3	52
3.1 INTRODUZIONE	52
3.2 OSSIDAZIONE DI ALCOLI CON CATALIZZATORI SUPPORTATI	52
3.2.1 Meccanismo di reazione.....	53

3.2.2 Disattivazione del catalizzatore	55
3.2.3 Effetto della base.....	56
3.3 OSSIDAZIONE DEL HMF AD ACIDO 2,5 - FURANDICARBOSSILICO (FDCA).....	56

CAPITOLO 4..... 60

4.1 INTRODUZIONE	60
4.2 MATERIE PRIME UTILIZZATE	61
4.3 SINTESI DELLE NANOPARTICELLE DI ORO E ORO-PALLADIO	62
4.4 CARATTERIZZAZIONE DELLE SOSPENSIONI NANOPARTICELLARI	66
4.4.1 Dynamic light scattering (DLS)	67
4.4.2 Fluorescenza a Raggi X (XRF)	70
4.4.3 Analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD).....	72
4.4.4 Analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM).....	74
4.5 PREPARAZIONE DEI SUPPORTI E DEI RISPETTIVI CATALIZZATORI	76
4.6 CARATTERIZZAZIONE DEI SUPPORTI E DEI RISPETTIVI CATALIZZATORI	78
4.6.1 Misure di area superficiale sui supporti e sui catalizzatori.....	79
4.6.2 Analisi porosimetriche sui supporti e sui catalizzatori.....	80
4.6.3 Fluorescenza a Raggi X (XRF) sui supporti	81
4.6.4 Analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD) sui supporti e sui catalizzatori	82
4.6.5 Analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM) sui catalizzatori	82
4.6.6 Analisi di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR) sui supporti e sui catalizzatori... 83	
4.7 TEST CATALITICI.....	85
4.7.1 Analisi della miscela di reazione	86

CAPITOLO 5..... 90

5.1 INTRODUZIONE	90
5.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL SUPPORTO DI CeO ₂ MESOPOROSO.....	92
5.2.1 Misure porosimetriche	94
5.2.2 Analisi di Fluorescenza a Raggi X (XRF).....	97
5.2.3 Analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD).....	98
5.2.4 Analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM).....	100
5.3 CARATTERIZZAZIONE DEL SUPPORTO DI CeO ₂ COMMERCIALE	103
5.3.1 Misure di area superficiale	103
5.3.2 Analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD).....	104
5.3.3 Analisi di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR).....	105
5.4 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI DI AU SUPPORTATI SU CeO ₂	107
5.5 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI DI AU SUPPORTATI SU CeO ₂ MESOPOROSO E COMMERCIALE	109
5.5.1 Misure porosimetriche	110

5.5.2	<i>Analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD)</i>	112
5.5.3	<i>Analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM)</i>	115
5.5.4	<i>Analisi di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR)</i>	120
5.6	TEST CATALITICI: CONFRONTO TRA I CATALIZZATORI DI AU-CEO ₂ PER L'OSSIDAZIONE DEL HMF A FDCA.....	124
5.6.1	<i>Confronto dell'attività catalitica di sistemi a base di Au supportati su CeO₂ mesoporoso e commerciale</i>	124
5.6.2	<i>Studio dell'andamento di reazione nel tempo del catalizzatore Au-CeO₂_b essiccato a 120 °C</i>	128
5.6.3	<i>Studio della stabilità del catalizzatore Au-CeO₂_b essiccato a 120 °C e calcinato a 300 °C</i> .	130
5.7	STUDIO DELL'EFFETTO DELLA FASE ATTIVA.....	132
5.8	SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DELLE NANOPARTICELLE BIMETALLICHE DI ORO E PALLADIO	133
5.8.1	<i>Analisi mediante Dynamic Light Scattering</i>	134
5.8.2	<i>Analisi mediante Diffrazione ai Raggi X</i>	136
5.8.3	<i>Analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM)</i>	137
5.9	STUDIO DEL MECCANISMO DI REAZIONE	141
	CONCLUSIONI	153

SCOPO DELLA TESI

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

La chimica sostenibile ha come obiettivo la minimizzazione dell'impatto ambientale dei processi, riducendo la produzione di rifiuti, evitando l'utilizzo di sostanze pericolose e soprattutto utilizzando fonti rinnovabili¹.

La questione dei consumi energetici mondiali, sempre più rilevante a causa degli sviluppi nel settore automobilistico e dei trasporti, l'esaurimento delle risorse di origine fossile e soprattutto il loro rapido aumento dei prezzi per la crescente richiesta hanno portato la società verso l'utilizzo di biomasse come materie prime alternative nei settori di riscaldamento, elettricità e trasporti^{2,3,4}.

Questo tipo di fonte bio, al contrario dei combustibili fossili, è di tipo rinnovabile, ampiamente disponibile e permette di ridurre notevolmente le emissioni di gas serra, in quanto la CO₂ formata durante la produzione di materiali o combustibili viene impiegata durante il processo di crescita delle biomasse⁵.

L'utilizzo di fonti rinnovabili per ottenere molecole piattaforma per la produzione di prodotti chimici ed energia suscita grande interesse, poiché i processi catalitici di lavorazione delle biomasse soddisfano numerosi principi della green chemistry; inoltre i prodotti che ne derivano hanno un grande valore aggiunto, dato che sono biodegradabili e biocompatibili⁶.

Un altro aspetto interessante è che le molecole estratte sono già funzionalizzate. Questo significa che la sintesi di prodotti chimici specifici coinvolge un minor numero di stadi rispetto ai building blocks petroliferi, con conseguente diminuzione della quantità di rifiuti e sottoprodotti²⁸.

Attualmente sono state identificate diverse molecole piattaforma derivanti da fonti rinnovabili. Tra queste ha suscitato grande interesse il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), appartenente alla famiglia dei furani⁷. Tale molecola può essere ottenuta mediante disidratazione di zuccheri e possiede elevate potenzialità; è infatti considerata un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di combustibili alternativi e prodotti, quali farmaci⁸, fungicidi, polimeri ed anche molecole come l'acido levulinico e l'acido

2,5-furandicarbossilico (FDCA), un possibile sostituto dell'acido tereftalico nella produzione del PET^{9,10}.

L'FDCA può essere prodotto mediante ossidazione del HMF. I processi attualmente utilizzati prevedono l'uso di catalizzatori omogenei e condizioni piuttosto drastiche per cui lo studio di catalizzatori eterogenei e la reazione in fase acquosa risultano particolarmente interessanti. Al momento le prestazioni migliori nella produzione di FDCA sono state raggiunte utilizzando catalizzatori eterogenei a base di metalli, quali Au, Pd e Pt^{11,12,13,14}.

E' noto in letteratura che questi sistemi catalitici sono fortemente influenzati dal supporto utilizzato, dalla sua morfologia, dall'interazione metallo/supporto e dal tipo di fase attiva metallica utilizzata¹⁵.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato duplice: in un primo momento è stato studiato l'effetto della morfologia del supporto utilizzato per i catalizzatori a base di Au. In particolare è stata sviluppata la sintesi di CeO₂ mesoporoso mediante "hard templates" e ne sono state studiate le caratteristiche chimico-fisiche e catalitiche quale supporto per nanoparticelle preformate di oro.

In un secondo momento è stato completato uno studio sull'influenza della fase attiva sul meccanismo di reazione di ossidazione del HMF a FDCA, utilizzando catalizzatori a base di Pd/Au. In particolare sono state preparate delle nanoparticelle Pd/Au a diversa morfologia (in lega o *core-shell*) e ne è stata studiata la reattività a conferma delle prestazioni dei sistemi supportati studiati in una tesi precedente.

In dettaglio il lavoro svolto può essere così riassunto:

- Sintesi di supporti di CeO₂ mesoporoso, ottenuto mediante il metodo dell'hard templates^{16,17}, e confronto con CeO₂ commerciale. Su tali sistemi sono state depositate nanoparticelle di oro preformate, al fine di preparare i catalizzatori.
- Caratterizzazione dei supporti e dei rispettivi catalizzatori mediante analisi XRD, HRTEM, BET, XRF, TPR e porosimetriche.
- Studio dell'attività catalitica dei catalizzatori preparati nella reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) al corrispondente diacido, l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).
- Sintesi a basso impatto ambientale di nanoparticelle di Au/Pd in forma di lega e di *core-shell*. Tale metodo di sintesi è stato messo a punto in lavori precedenti^{18,19}.

- Caratterizzazione delle sospensioni ottenute, tramite analisi DLS, XRF, XRD e HRTEM.
- Studio dell'influenza della fase attiva nel meccanismo di reazione di ossidazione del HMF, utilizzando le nanoparticelle bimetalliche, preparate in forma di lega e di *core-shell*.

- ¹ F.F. Wagner and F.S. Kirk-Othmer, *Enc. Chem. Tech.*, **2000**, 3, 492.
- ² D.M. Alonso, J.Q. Bond and J.A. Dumesic, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1493.
- ³ S. Zinoviev, F. Muller-Langer, P. Das, N. Bertero, P. Fomasiero, M. Kaltschmitt, G. Centi and S. Miertus, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 1106.
- ⁴ <http://www.suschem.org/media.php?mId=4727>.
- ⁵ M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Green Chem.*, **2011**, 13, 520.
- ⁶ P.T. Anastas and J.C. Warner, *Green Chem.*, **1998**, 30, 686.
- ⁷ A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411.
- ⁸ N. Sriwilaijaroen, A. Kadowaki, Y. Onishi, N. Gato, M. Ujike, T. Odagiri, M. Tashiro and Y. Suzuko, *Food Chem.*, **2011**, 127, 1.
- ⁹ T. Werpy and G. Petersen, *Energy Efficiency and Renewable Energy*, **2004**, 1, 76.
- ¹⁰ D.M. Roberge, D. Buhl, J.P.M. Niederer and W.F. Holderich, *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 215, 111.
- ¹¹ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *J. Catal.*, **2009**, 265, 109.
- ¹² O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Sus. Chem.*, **2009**, 2, 1138.
- ¹³ Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodley, C.H. Christensen and A. Riisager, *Chem. Sus. Chem.*, **2009**, 2, 672.
- ¹⁴ P. Vinke, W.V. Poel and H. Van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 59, 385.
- ¹⁵ X.S. Huang, H. Sun, L.C. Wang, Y.M. Liu, K.N. Fan and Y. Cao, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 90, 224.
- ¹⁶ S.R. Wang, J. Zhang, J.Q. Jiang, R. Liu, B.L. Zhu, M.J. Xu, Y. Wang, J.L. Cao, M.Y. Li, Z.Y. Yuan, S.M. Zhang, W.P. Huang and S.H. Wu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 123, 349.
- ¹⁷ N.C. Strandwitz and G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 4577.
- ¹⁸ A. Lolli, "Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale", *Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale*, **A.A. 2010-2011**, Università degli studi di Bologna.
- ¹⁹ L. Utili, "Ossidazione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale con sistemi Pd/Au supportati su TiO₂", *Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale*, **A.A. 2012-2013**, Università degli studi di Bologna.

CAPITOLO 1

Valorizzazione delle biomasse

1.1 Introduzione

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

Per sviluppo sostenibile s'intende "uno sviluppo che risponde alle necessità del presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare le proprie esigenze, permettendo di migliorare la qualità della vita senza eccedere la capacità di carico degli ecosistemi alla base" (Brundtland, World Commission on Environment and Development, 1987). La chimica sostenibile, infatti, ha come obiettivo la minimizzazione dell'impatto ambientale, riducendo la produzione di rifiuti, evitando l'utilizzo di sostanze pericolose e soprattutto utilizzando fonti rinnovabili¹. La questione dei consumi energetici mondiali, sempre più rilevante a causa degli sviluppi nel settore automobilistico e dei trasporti, l'esaurimento delle risorse di origine fossile e soprattutto il loro rapido aumento dei prezzi per la crescente richiesta hanno portato la commissione europea a pubblicare nel 2006 un "Biomass Action Plan", il quale ha guidato la società verso l'utilizzo di fonti rinnovabili come materie prime alternative nei settori di riscaldamento, elettricità e trasporti^{2,3,4}. Le risorse rinnovabili, alcune delle quali rappresentate in Figura 1-1, come ad esempio, sole, vento ed acqua, sono state utilizzate per sostituire in parte gas naturale e carbone nella produzione di elettricità e calore; le biomasse, unica risorsa sostenibile di carbonio organico sulla terra, sono invece considerate l'esatto equivalente del petrolio per la produzione di energia, prodotti chimici e diversi altri materiali alternativi a quelli classici, provenienti dalla raffinazione del petrolio⁵.



Figura 1-1 Esempi di varie tipologie di fonti rinnovabili.

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 biomasse⁶. Questo tipo di fonte bio, al contrario dei combustibili fossili, è di tipo rinnovabile, ampiamente disponibile e permette di ridurre notevolmente le emissioni di gas serra, in quanto la CO₂ formata durante la produzione di materiali o combustibili viene impiegata nel processo di crescita delle biomasse⁷.

Occorre considerare anche gli aspetti negativi associati all'utilizzo di queste materie prime rinnovabili, quali la competizione con il cibo per l'alimentazione della popolazione, come ad esempio, zucchero, amido ed oli vegetali, oltre alla variazione della loro composizione con il tempo e con la posizione delle colture. Questa problematica ha incoraggiato l'utilizzo di fonti bio che derivano, ad esempio, dai residui dell'industria del legno, come la lignocellulosa⁸.

Per raggiungere gli ambiziosi obiettivi sopra descritti, è stato proposto un sistema simile ad una raffineria di petrolio chiamato "bioraffineria", che secondo il National Renewable Energy Laboratory (NREL) si occupa proprio di integrare i processi di conversione delle biomasse con gli impianti necessari per produrre combustibili, energia e prodotti chimici⁹.

1.2 La bioraffineria ed i processi coinvolti

Il concetto di bioraffineria è stato inizialmente applicato al settore dell'alimentare e della carta; attualmente se ne parla anche nel campo della produzione di energia e di prodotti chimici da fonti rinnovabili.

In particolare la bioraffineria ha come scopo la valorizzazione di coprodotti e sottoprodotti; si cerca inoltre di ottimizzare gli inputs, quali energia, acqua e materie prime ed anche gli outputs (energia, prodotti chimici, trattamenti delle emissioni gassose e delle acque reflue)^{4,10,11}.

In Figura 1-2 è illustrato il processo che integra la conversione delle biomasse per produrre combustibili, calore e prodotti chimici di elevato valore aggiunto.

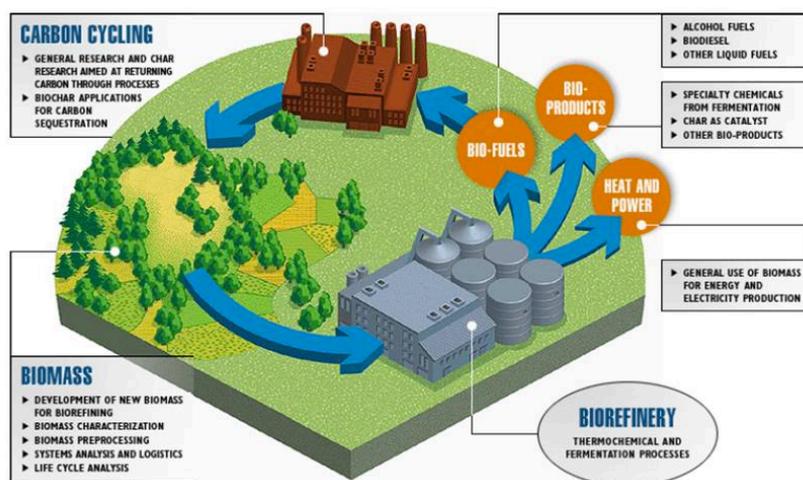


Figura 1-2 Schema semplificato del ciclo produttivo alla base della bioraffineria.

A tal proposito lo sviluppo della bioraffineria prevede due obiettivi strategici: in primo luogo un'evoluzione dall'utilizzo del petrolio come materia prima verso fonti rinnovabili, ma anche la creazione di una solida industria al pari di quella petrolchimica. Il primo scopo è indirizzato verso la produzione di biodiesel, bioetanolo e biocarburanti per sostituire una parte della grande quantità di benzina e diesel utilizzati nei trasporti¹². Occorre però considerare che il carburante ha un basso valore aggiunto, perciò il ritorno economico non è significativo ed ostacola la realizzazione del secondo obiettivo⁵. Infatti l'industria petrolifera ha avuto un elevato successo nel secolo scorso proprio grazie all'utilizzo efficiente di semplici molecole, quali benzene, toluene, xilene, etilene, propilene, ecc. con tecnologie già ampiamente ottimizzate; la fattibilità economica viene ottenuta attraverso la produzione di grandi quantità di carburanti di basso valore aggiunto e di ridotti volumi di prodotti chimici⁸.

In Tabella 1-1 si nota uno schema semplificato delle operazioni compiute in bioraffineria; partendo da carboidrati, lignocellulosa e scarti vegetali, è possibile ottenere combustibili attraverso processi di gasificazione, pirolisi e fermentazione, ma anche

building blocks mediante fermentazione e processi catalitici, che coinvolgono composti derivanti dalle biomasse come molecole piattaforma.

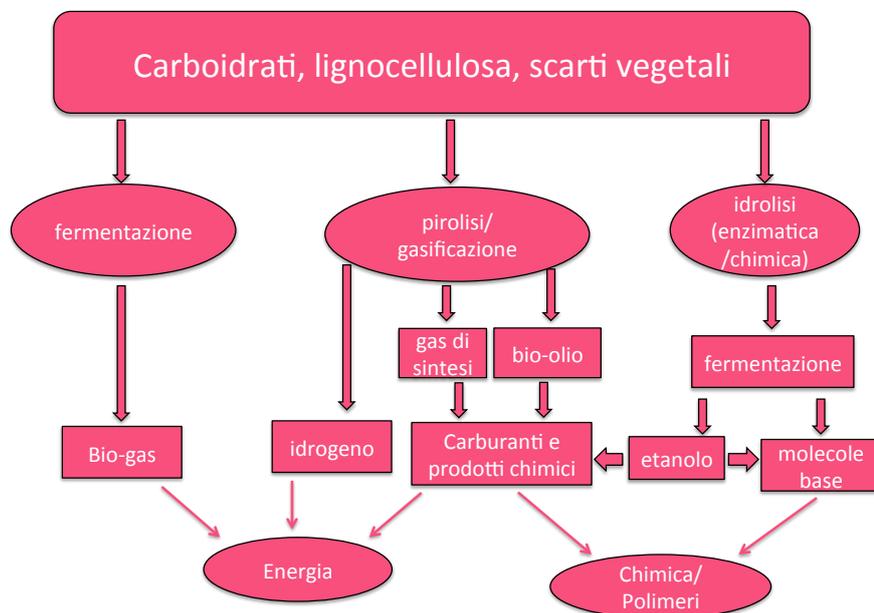


Tabella 1-1 Schema dei processi di lavorazione delle biomasse in una bioraffineria.

Attualmente molti sforzi sono concentrati nello studio di nuove tecnologie e reazioni semplici per la conversione di biomasse a sostanze che possono essere utilizzate per ottenere prodotti chimici di vasto interesse industriale, al fine di rendere la bioraffineria del futuro simile all'industria petrolchimica del presente⁹.

1.3 Sostanze derivate da biomasse per la produzione di prodotti chimici

Al giorno d'oggi sono note numerose sostanze che provengono dalla bioconversione di fonti rinnovabili e che permettono di ottenere importanti prodotti d'interesse per l'industria chimica¹³.

Queste sostanze possono essere riunite nei seguenti gruppi: polisaccaridi, lignina, oli vegetali, zuccheri, terpeni, acidi carbossilici, glicerolo e furani.

1.3.1 Polisaccaridi

I polisaccaridi costituiscono la famiglia più importante; sono carboidrati nei quali decine, centinaia o finanche migliaia di unità di zuccheri semplici si trovano legate tra loro tramite legami glicosidici.

I principali esempi di polisaccaridi sono: cellulosa, emicellulosa ed amido.

La cellulosa, la cui struttura è illustrata in Figura 1-3, è il biopolimero più abbondante sulla terra ed è in grado di rinnovarsi costantemente grazie alla radiazione solare. E' costituita da alcune migliaia di unità di D-glucosio legate tra loro con legami 1,4- β -glicosidici; ogni molecola è ruotata di 180° rispetto a quella a cui è legata, questo fa sì che la cellulosa assuma una struttura di tipo lineare.

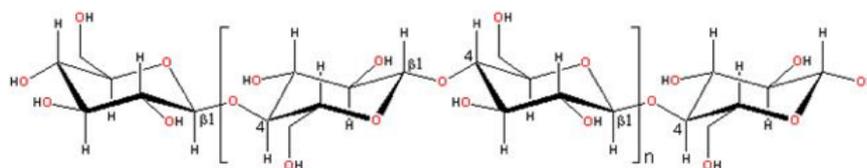


Figura 1-3 Rappresentazione della cellulosa, un 1,4-O-(β -D-glucopiranoside) polimerico.

I due gruppi terminali di questo polimero non sono chimicamente equivalenti, dato che l'uno porta il normale gruppo C⁴-OH (estremità non riducente) e l'altro il C¹-OH in equilibrio con la funzione aldeidica corrispondente (estremità riducente)¹⁴.

La natura utilizza la cellulosa principalmente come materiale strutturale per conferire forza e rigidità alle piante; legno, foglie, erbe e cotone sono costituiti prevalentemente da questo polimero. Essendo una molecola ricca di gruppi -OH esposti e con una particolare struttura, ha un carattere altamente idrofilo ed un'elevata energia superficiale; è inoltre biodegradabile e fragile termicamente. In aggiunta si presta molto bene ad essere sottoposta a reazioni di esterificazione ed eterificazione; questa proprietà chimica ne garantisce un utilizzo estremamente versatile, ad esempio nella produzione di filtri per dialisi o come stabilizzante.

La cellulosa serve anche come prodotto di partenza per l'acetato di cellulosa, una fibra artificiale conosciuta con il nome commerciale di raion, e per il nitrato di cellulosa, noto con il nome di fulmicotone, principale componente della polvere da sparo.

Un altro costituente della famiglia dei polisaccaridi è l'amido, un polimero del glucosio, nel quale le unità di monosaccaride sono congiunte da legami 1,4- α -glicosidici. La natura

si serve dell'amido come mezzo per accumulare nelle piante energia che a suo tempo potrà essere utilizzata. L'amido, contenuto in grande quantità in patate, mais e grano, si può separare in due frazioni:

- amilosio, che è insolubile in acqua fredda ed assomma circa il 20% in peso dell'amido; consiste in varie centinaia di molecole di glucosio legate con legami 1,4- α -glicosidici (Figura 1-4);

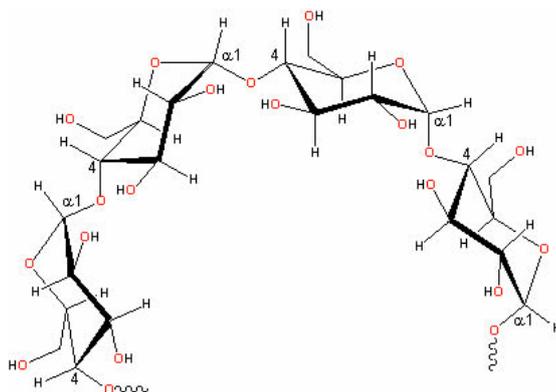


Figura 1-4 Rappresentazione dell'amilosio, un 1,4-O-(α -D-glucopiranoside) polimerico.

- amilopectina (Figura 1-5), che assomma al restante 80% dell'amido ed ha una struttura più complessa dell'amilosio.

Presenta ramificazioni 1,6- α -glicosidiche, approssimativamente una ogni 25 unità di glucosio (struttura tridimensionale molto complessa); questa struttura le permette di essere maggiormente biodegradabile e digeribile dagli esseri umani. L'amilopectina è inoltre solubile in acqua fredda.

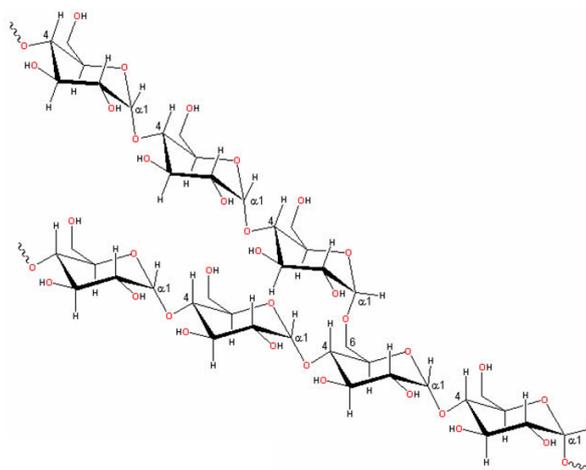


Figura 1-5 Rappresentazione dell'amilopectina con ramificazioni 1,6- α -glicosidiche.

Infine, della famiglia dei polisaccaridi occorre ricordare anche l'emicellulosa, i cui principali costituenti sono riportati in Figura 1-6; anch'essa è biodegradabile e biocompatibile ma, essendo costituita da una struttura molto più irregolare delle macromolecole precedenti, risulta particolarmente amorfa.

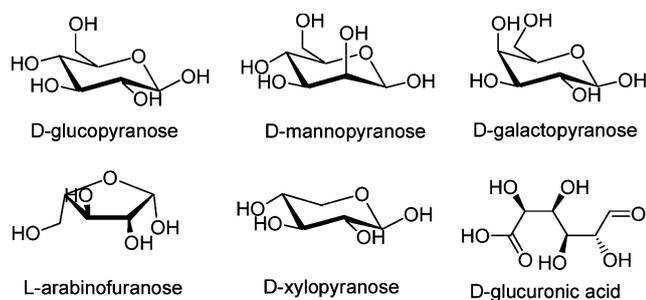


Figura 1-6 Rappresentazione dei maggiori costituenti dell'emicellulosa.

L'emicellulosa è presente nelle alghe ed in molte piante, in particolare attorno alle fibre di cellulosa per conferire elasticità e flessibilità alla struttura fibrosa, assieme alla lignina. Tra le maggiori applicazioni di questa particolare macromolecola si ricordano gli additivi alimentari, l'incapsulamento e successivo rilascio di farmaci in specifiche aree del corpo¹⁵. I maggiori sviluppi si sono ottenuti nel campo dei film e rivestimenti a base di emicellulosa per imballaggi alimentari e applicazioni biomediche.

1.3.2 Lignina

Il termine lignina definisce una famiglia di biopolimeri vegetali, ottenuti dalle piante mediante fotosintesi, seguita dall'aromatizzazione e polimerizzazione dei carboidrati¹⁶; questi processi rendono la lignina, la cui struttura è riportata in Figura 1-7, una risorsa rinnovabile.

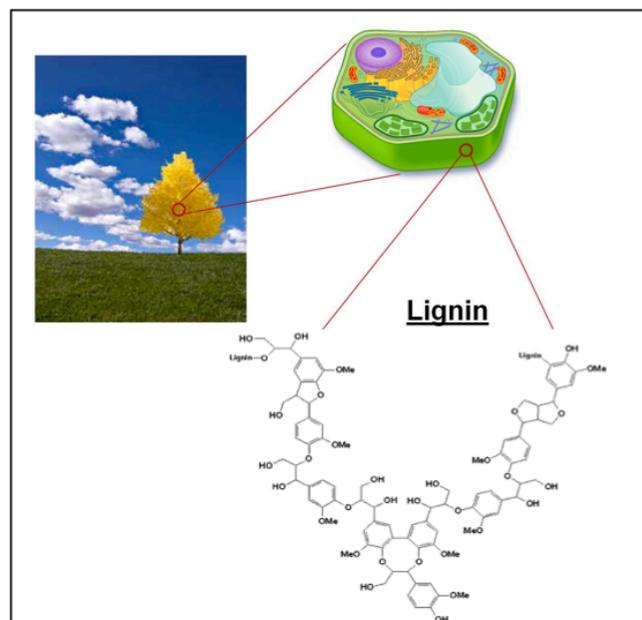


Figura 1-7 Rappresentazione schematica della lignina.

E' inoltre caratterizzata da strutture macromolecolari molto complesse ed amorfe, costituite da funzionalità aromatiche e alifatiche altamente ramificate¹⁷.

Si tratta del più abbondante polimero naturale aromatico presente in natura e si trova nel legno, in particolare nella parete cellulare, attorno al gel fibroso formato da cellulosa ed emicellulosa, per il 18-35% in peso¹⁸.

1.3.3 Oli vegetali

Gli oli vegetali sono prodotti naturali costituiti da una miscela di trigliceridi (generalmente da 3 a 5), la cui struttura può essere schematicamente rappresentata in Figura 1-8, dove R₁, R₂ e R₃ rappresentano le catene degli acidi grassi, ovvero strutture lineari alifatiche, la cui lunghezza (da C12 a C22) può variare nel numero di insaturazioni C=C (da zero a sei).

Possono inoltre essere presenti altri sostituenti, quali gruppi idrossilici o epossidici.

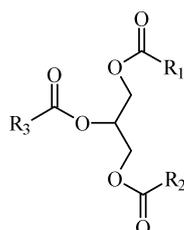


Figura 1-8 Rappresentazione schematica di un trigliceride.

Già dagli albori della rivoluzione agricola si sfruttavano gli oli vegetali, ad esempio nella realizzazione di rivestimenti, nella produzione di sapone ed in seguito per usi più sofisticati, quali plastificanti, resine alchidiche, biodiesel, ecc.

Sono attualmente anche molto utilizzati per produrre poliuretani^{19,20} e nel campo dei rivestimenti, vernici, pitture ed inchiostri; in questi settori è particolarmente importante la “siccatività” relativa al loro grado di insaturazione.

1.3.4 Zuccheri

I principali componenti delle biomasse di origine vegetale sono i carboidrati, dei quali fanno parte pentosi ed esosi, tra i quali rivestono un ruolo fondamentale glucosio, fruttosio e xilosio²¹. I carboidrati sono un'importante fonte rinnovabile, biodegradabile e biocompatibile, per produrre un'ampia varietà di polimeri che trovano importanti applicazioni soprattutto in campo biomedico.

Attualmente c'è un grande interesse nel convertire il glucosio in polioli C4 e C5, che sono poco presenti nelle biomasse e trovano svariate applicazioni in prodotti alimentari e non alimentari²⁹.

Inoltre la presenza di due gruppi ossidrilici permette di sintetizzare in modo diretto poliesteri, poliuretani, policarbonati e poliammidi¹⁴.

1.3.5 Terpeni

Molti alberi, tra cui pino e conifere in genere, producono una resina che è stata utilizzata per millenni in svariate applicazioni, quali la produzione di saponi e di profumi.

La frazione volatile di questa resina, detta trementine, è costituita da una miscela di terpeni (alcuni esempi di questi ultimi come α -pinene, β -pinene e limonene sono illustrati in Figura 1-9), che differiscono per lo scheletro di base, la stereoisomeria e i derivati ossigenati.

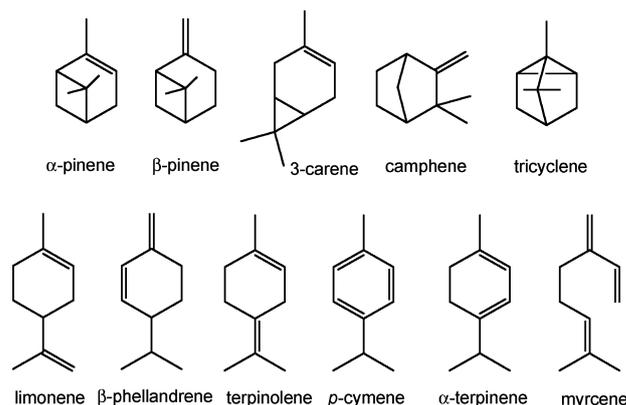


Figura 1-9 Rappresentazione di alcuni terpeni presenti in natura.

Questi composti sono spesso ottenuti per via catalitica da idrocarburi²⁸.

1.3.6 Acidi carbossilici

Si tratta di composti abbondantemente diffusi in natura che sono costituiti da un gruppo acilico legato al sostituito $-\text{OH}$.

Alcuni esempi di acidi carbossilici sono:

- acido citrico (Figura 1-10, **a**), ottenuto mediante fermentazione, utilizzato come modificatore chimico e nella sintesi di biopolimeri biodegradabili;
- acido tartarico (Figura 1-10, **b**), molto diffuso ed economico, utilizzato come monomero nella produzione di polimeri e poliuretani;
- acido succinico (Figura 1-10, **c**), ottenuto per fermentazione del glucosio ed utilizzato per sintetizzare polimeri e poliammidi^{22,23}.

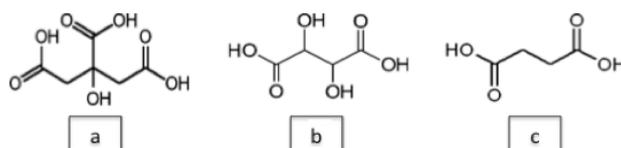


Figura 1-10 Struttura molecolare dell'acido citrico (**a**), tartarico (**b**) e succinico (**c**).

1.3.7 Glicerolo

Il glicerolo non è un carboidrato, ma spesso viene considerato strutturalmente come un “mini-zucchero”⁵, in quanto le trasformazioni che lo coinvolgono possono essere applicate anche ai carboidrati. La sua disponibilità è aumentata negli ultimi anni, essendo il coprodotto della sintesi per ottenere gli esteri degli acidi grassi, come ad esempio

biodiesel²⁴. Grazie alla sua vasta disponibilità ed al suo potenziale, il glicerolo è un materiale fondamentale nella bioraffineria.

Tradizionali utilizzi del glicerolo riguardano la produzione di esteri impiegati come emulsionanti, surfattanti e lubrificanti, ma anche di prodotti farmaceutici, cosmetici e per la cura personale; inoltre attualmente sono in corso svariati studi riguardanti la sintesi di oligomeri e la polimerizzazione di monomeri del glicerolo modificati.

1.3.8 Furani

Nella vasta gamma di monomeri e polimeri provenienti da fonti rinnovabili i derivati dei furani occupano una posizione unica, poiché l'approccio per produrre svariati tipi di macromolecole da composti furanici di prima generazione è simile a quello utilizzato partendo da materie prime, quali petrolio, gas naturale o carbone.

Occorre tenere anche conto del fatto che la presenza di eterocicli furanici, o strutture derivanti, in alcuni casi può dar luogo a problemi di stabilità chimica.

La disidratazione di zuccheri a 5 o 6 atomi di carbonio porta alla formazione di furani, di cui i più importanti e degni di nota sono furfurale e 5-idrossimetilfurfurale (HMF).

Lo sviluppo tecnologico ha migliorato questo tipo di processi, aumentando il potenziale di questi composti, come molecole piattaforma in bioraffineria (Figura 1-11).

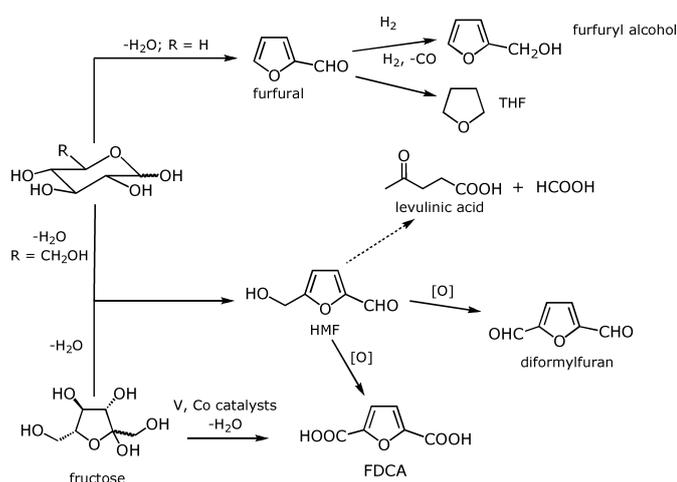


Figura 1-11 Sintesi e trasformazioni dei furani (HMF e furfurale).

Il furfurale è il capostipite della famiglia e la sua produzione di quasi 300 000 tonnellate annue, di cui il 70% in Cina, è diffusa in tutto il mondo; si ottiene dallo xilosio presente in pannocchie di mais, avena, canna da zucchero, ecc., mediante un trattamento semplice

di depolimerizzazione idrolitica utilizzando un catalizzatore acido di ZrO_2 , che porta ad una selettività sul furfurale del 45% ed una conversione del 95%²⁵.

Inoltre sono stati studiati catalizzatori di titanato e niobato ed anche supportati su silice²⁶. Questo importante furano viene per la maggior parte convertito in alcol furfurilico, precursore nella sintesi di resine con svariate applicazioni.

L'altro importante componente della famiglia dei furani è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), un intermedio chiave in bioraffineria per formare prodotti chimici, biocombustibili e che si ottiene dalla conversione di zuccheri a sei atomi di carbonio.

La produzione industriale di questo composto è però ostacolata dalla difficoltà nel suo recupero.

L'HMF permette di ottenere svariati composti, alcuni dei quali rappresentati in Figura 1-12 e molto importanti per l'industria chimica, in particolare si ricorda l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

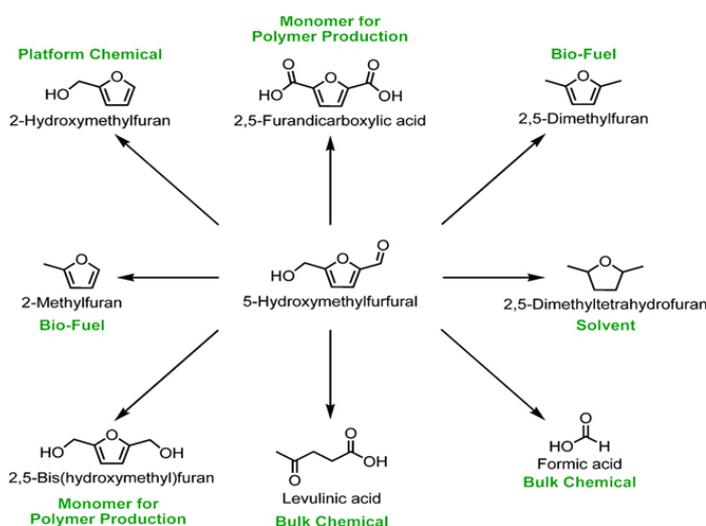


Figura 1-12 Principali prodotti derivanti dal HMF.

Occorre a questo punto soffermare l'attenzione sull'utilizzo delle biomasse per ottenere molecole piattaforma per la chimica fine attraverso processi economici ed a basso impatto ambientale, in quanto si tratta di una delle più importanti sfide dei chimici negli ultimi tempi.

1.4 Sintesi di molecole piattaforma per la produzione di combustibili o prodotti chimici da biomasse

L'utilizzo di biomasse per ottenere molecole piattaforma per la produzione di prodotti chimici ed energia suscita grande interesse, poiché i processi catalitici di lavorazione delle biomasse soddisfano numerosi principi della green chemistry; inoltre i prodotti che ne derivano hanno un grande valore aggiunto, dato che sono biodegradabili e biocompatibili²⁷.

Un altro aspetto interessante è che le molecole estratte sono già funzionalizzate. Questo significa che la sintesi di prodotti chimici specifici coinvolge un minor numero di stadi rispetto ai building blocks petroliferi, con conseguente diminuzione della quantità di rifiuti e sottoprodotti²⁸.

Occorre però considerare che l'utilizzo delle biomasse per ottenere prodotti chimici comporta alcune problematiche, in particolare il loro elevato costo di lavorazione, che grava sul prezzo di mercato dei materiali di origine bio, a differenza di quanto accade con fonti non rinnovabili grazie alla loro ottimizzazione tecnica ed economica durata più di un secolo, in virtù della produzione di grandi volumi di carburanti e di ridotte quantità di prodotti chimici⁸.

A tal proposito, notevoli sforzi di ricerca e sviluppo nel campo della chimica, dell'ingegneria e della biotecnologia sono incentrati sulla riduzione dei costi dei processi di trasformazione che coinvolgono biomasse e sul raggiungimento di un'elevata conversione delle fonti bio in prodotti chimici²⁸.

Le biomasse possono essere convertite in²⁸:

- gas di sintesi e bio-oli attraverso processi di gassificazione o pirolisi. Questi ultimi richiedono però energia e risulta quindi necessario fare prima un'analisi del ciclo di vita per valutarne la sostenibilità;
- prodotti chimici di elevato valore aggiunto attraverso processi catalitici, partendo da carboidrati, ad esempio, glucosio e saccarosio;
- prodotti chimici mediante nuove vie di sintesi, basate su reazioni in singolo stadio, per ridurre drasticamente i costi di processo.

Recentemente sono stati identificati 12 prodotti chimici di alto valore aggiunto, ottenuti da carboidrati e gas di sintesi riportati in Figura 1-13, che permettono di riuscire ad avere altri prodotti d'interesse industriale in grandi quantità^{5,29,30}.

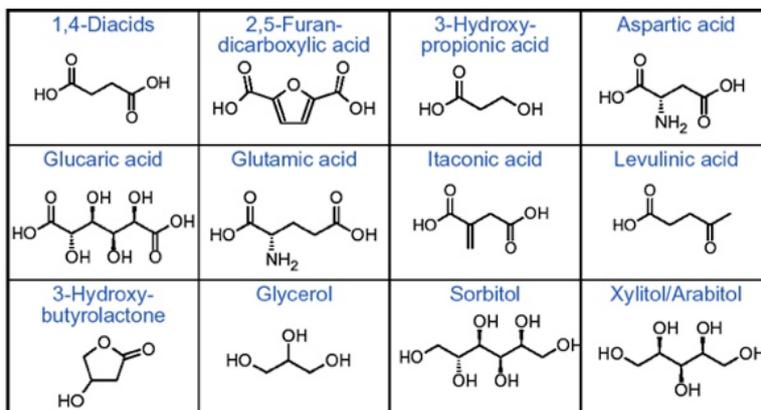


Figura 1-13 Dodici prodotti chimici ad alto valore aggiunto derivanti dai carboidrati.

Tra questi emerge l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), un possibile sostituto dell'acido tereftalico nella produzione del PET⁵², ottenibile dal HMF, un importante componente della famiglia dei furani, nonché intermedio chiave in bioraffineria.

1.5 5-idrossimetilfurfurale (HMF): un'importante molecola piattaforma in bioraffineria

Attualmente si conoscono molte molecole piattaforma derivanti da fonti rinnovabili ma tra queste suscita grande interesse l'HMF, appartenente alla famiglia dei furani³¹.

Il 5-idrossimetilfurfurale possiede elevate potenzialità; è infatti considerato un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di combustibili alternativi e prodotti, quali farmaci³², fungicidi, polimeri ed anche molecole come l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), l'acido levulinico ed altri esempi, riportati in Figura 1-14.

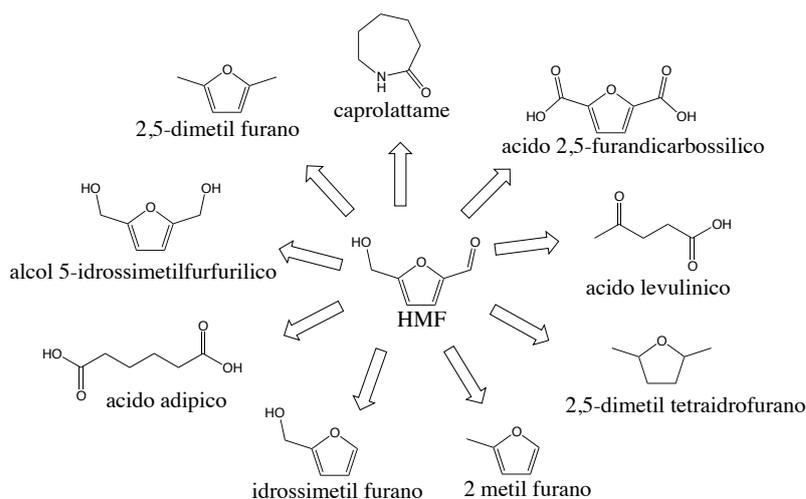


Figura 1-14 Molecole ottenibili dal HMF, un'importante molecola piattaforma.

L'HMF può essere ottenuto partendo da differenti tipi di biomasse, quali glucosio, fruttosio, cellulosa e lignocellulosa.

Nonostante l'ingente quantità di pubblicazioni sulle vie di sintesi per ottenere 5-idrossimetilfurfurale, attualmente non è ancora stato prodotto su scala industriale³³; i risultati raggiunti negli ultimi anni in questo campo suggeriscono però che l'HMF diventerà molto presto una commodity commerciale.

Un'altra sfida, su cui i ricercatori stanno concentrando molti sforzi, è lo studio di nuove vie di sintesi del HMF come anche la sua separazione dal mezzo di reazione, che risulta essere molto complessa.

1.5.1 Sintesi del HMF

I primi studi relativi al HMF risalgono alla fine del diciannovesimo secolo, quando Dull e altri ne hanno descritto la sintesi scaldando l'inulina con una soluzione di acido ossalico sotto pressione³⁴.

Da allora questo tipo di studi è aumentato esponenzialmente con gli anni e nei giornali scientifici sono stati pubblicati fino al 2013 più di 2000 articoli³⁵.

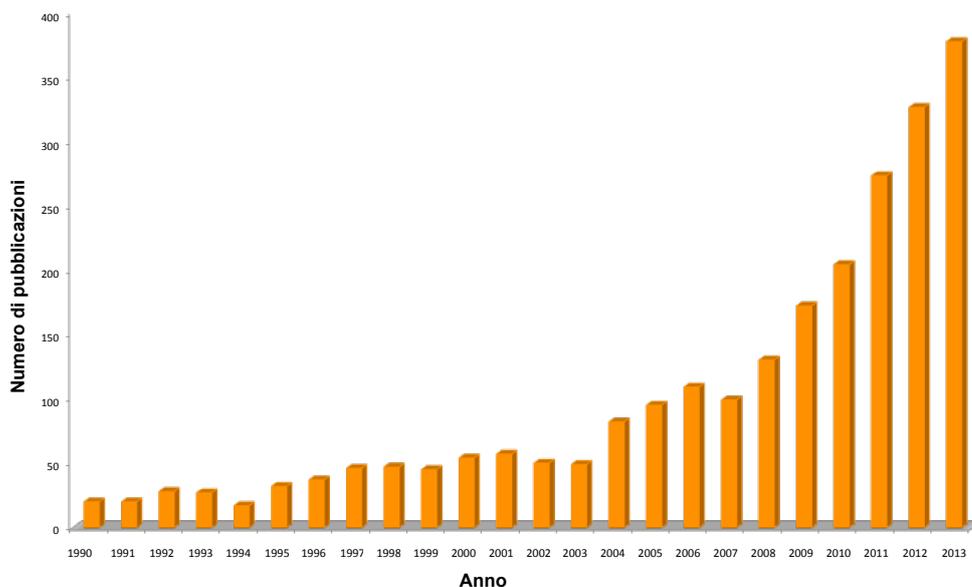


Figura 1-15 Numero di pubblicazioni sul HMF per anno.

I monosaccaridi (esosi) possono essere convertiti direttamente a HMF attraverso un processo di disidratazione; una molecola di glucosio o fruttosio, ad esempio, perdendo tre molecole di acqua va a formare una molecola di HMF.

I disaccaridi e polisaccaridi come il saccarosio, l’emicellulosa e la cellulosa possono essere utilizzati come materie prime, ma devono essere dapprima sottoposti ad una degradazione per idrolisi a monosaccaridi, utilizzando acidi inorganici, quali HCl , H₂SO₄ e solo successivamente con un processo di disidratazione si ottiene l’HMF.

Questo processo, mostrato in Figura 1-16, deve essere controllato per evitare la formazione di oligosaccaridi e reazioni secondarie alle alte temperature, alle quali si lavora.

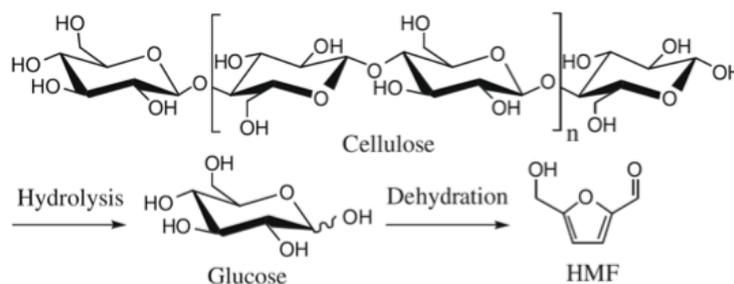


Figura 1-16 Meccanismo di reazione per la sintesi del HMF da cellulosa.

Sono stati studiati differenti meccanismi di reazione per convertire i carboidrati a HMF; ad esempio, Amarasekara e altri si sono occupati della sintesi partendo da saccarosio³⁶.

Altri meccanismi di reazione prevedono l'utilizzo di glucosio e fruttosio e sono riportati in Figura 1-17.

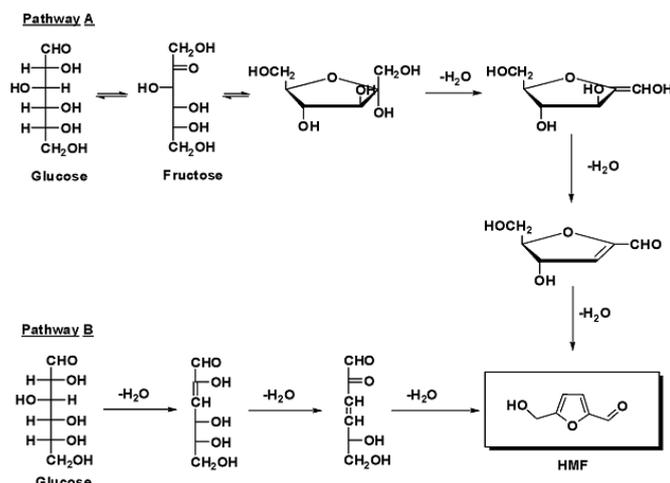


Figura 1-17 Due possibili vie di sintesi per ottenere HMF da glucosio⁷.

Con il meccanismo **A** il glucosio viene dapprima trasformato in fruttosio e successivamente si viene a formare l'anello furanico; il processo **B** prevede invece una disidratazione per formare direttamente HMF.

Lo stadio (**A**) d'isomerizzazione a fruttosio permette di evitare il problema dell'ottenimento di una bassa resa in HMF, cosa che si ha invece con il meccanismo **B**.

La reattività del glucosio (aldoso) è inferiore rispetto a quella del fruttosio (chetoso), poiché la forma ciclica del primo è molto più stabile di quella del secondo; per questo motivo la velocità di enolizzazione risulta inferiore per il glucosio³⁷.

Dal momento che l'enolizzazione è lo stadio lento della sintesi del HMF partendo da glucosio, il fruttosio indubbiamente è in grado di reagire più velocemente.

Il problema di questa sintesi è che l'HMF in ambiente acido subisce una reidratazione per formare l'acido levulico e formico, mentre ad alti pH partecipa ad una polimerizzazione con il fruttosio (Figura 1-18).

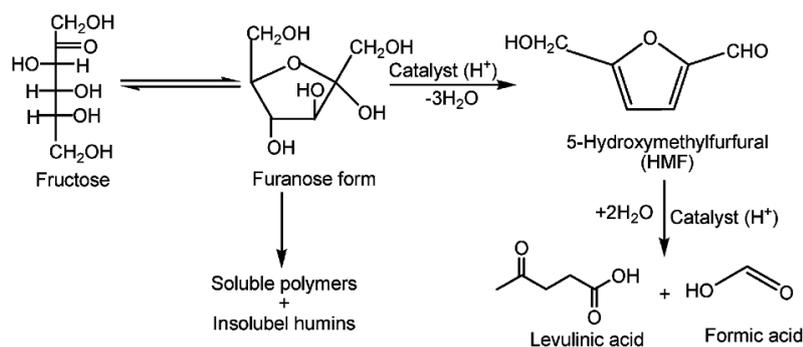


Figura 1-18 Sottoprodotti ottenibili a diversi pH durante la sintesi del HMF.

1.5.2 Utilizzo di catalizzatori omogenei ed eterogenei nella sintesi del HMF

Gli acidi inorganici ed organici possono essere utilizzati come catalizzatori acidi omogenei; alcuni esempi dei primi citati sono HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄.

L'attività catalitica degli acidi organici, quali acido citrico, maleico, p-toluensolfonico e ossalico è stata studiata utilizzando come mezzo di reazione acqua supercritica³⁸.

A bassi pH l'acido fosforico presenta un'ottima attività catalitica, mentre a pH più elevati il migliore è senza dubbio l'acido cloridrico; per quanto concerne i catalizzatori organici, questi portano ad un abbassamento del pH con conseguente formazione dell'acido levulinico dal HMF, ciò può essere risolto utilizzando un tampone fosfato al fine di stabilizzare il pH.

Dal momento che i catalizzatori omogenei portano con sé diversi problemi, quali la loro difficoltà di separazione dal composto ottenuto ed anche i costi elevati dei reattori utilizzati, che devono resistere alla corrosione, recentemente alcuni ricercatori hanno focalizzato la loro attenzione sull'utilizzo di catalizzatori eterogenei per la sintesi del HMF.

Questi ultimi sono più semplici da riciclare e separare dal prodotto, permettono di lavorare in condizioni blande, eliminando i problemi di corrosione del reattore e dei relativi costi, inoltre possono anche essere sintetizzati con diverse strutture e porosità per migliorare la selettività in HMF.

Moreau e altri hanno studiato differenti tipi di zeoliti come catalizzatori in una miscela di solventi, quali acqua e metil isobutil chetone a 165 °C; questo processo porta ad una resa del 70% ed una selettività in HMF superiore al 90%.

In questo tipo di reazioni possono essere utilizzati anche composti di metalli come catalizzatori eterogenei, ad esempio TiO₂, ZrO₂ e ZrP; i primi due favoriscono

l'isomerizzazione del glucosio a fruttosio, l'ultimo invece permette di ottenere una conversione del 93,6% ed una resa in HMF del 72,8% lavorando con acqua, acetone e DMSO a 180 °C per 20 minuti³⁹.

Nella sintesi del HMF sono stati studiati anche catalizzatori basici, tra cui si ricorda l'idrotalcite che promuove l'isomerizzazione del glucosio a fruttosio e l'Amberlyst-15, che catalizza la reazione di disidratazione del fruttosio a HMF, come si nota in Figura 1-19.

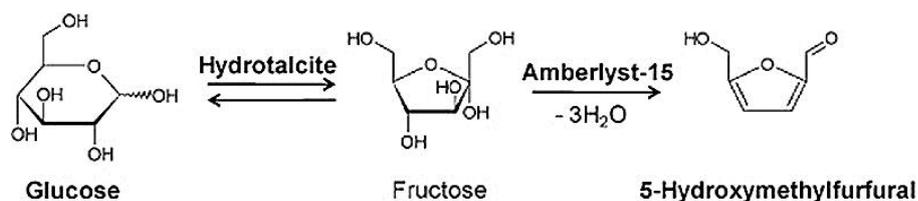


Figura 1-19 Sintesi del HMF da glucosio con catalizzatori basici, Amberlyst-15 e idrotalcite.

1.5.3 Solventi utilizzati nella sintesi del HMF

Tra i mezzi di reazione per sintetizzare l'HMF il più consono dal punto di vista ambientale risulta essere la fase acquosa.

Questo sistema porta però all'ottenimento di rese e selettività in HMF basse, infatti l'HMF in soluzione acquosa ed a pH acido determina la formazione dell'acido levulinico e formico.

L'utilizzo invece di solventi organici può migliorare le rese in HMF ed anche la conversione del reagente rispetto al mezzo acquoso.

I più comuni solventi organici possono essere classificati in due distinte categorie: alcuni sono miscibili con l'acqua ed agiscono da co-solventi come il DMSO, altri invece non sono mescolabili con l'acqua, come ad esempio MIBK, diclorometano (DCM), tetraidrofurano (THF) e 1- e 2- butanolo.

Negli ultimi anni sono stati studiati come solventi per la sintesi del HMF i liquidi ionici, quali [BMIM]Cl e [EMIM]Cl che grazie alle loro particolari proprietà come ad esempio, un basso punto di fusione, un'elevata solubilità dei composti polari e di altri solventi in essi, risultano essere i più promettenti per migliorare le rese in HMF.

1.5.4 Metodi di separazione del HMF dal mezzo di reazione

E' di fondamentale importanza non solo l'ottimizzazione della sintesi del HMF ma anche lo sviluppo di processi efficienti d'isolamento.

Il metodo più comunemente utilizzato per la separazione del HMF è l'estrazione con solvente; possono essere usati solventi organici che permettono di formare sistemi bifasici durante la reazione, nei quali l'HMF può essere estratto in continuo con la fase organica.

Questo processo ostacola le eventuali reazioni parallele, a cui potrebbe dare luogo l'intermedio furanico in fase acquosa e permette anche di utilizzare liquidi ionici come mezzi di reazione.

Altri solventi, quali ad esempio chetoni ed alcoli con catene C4⁴⁰, possono invece essere aggiunti solamente dopo la reazione, al fine di favorire l'estrazione del HMF.

Il problema principale del processo estrattivo è che la molecola di HMF, avendo un'elevata polarità, è difficile da separare dalla fase acquosa, dal momento che il coefficiente di distribuzione tra la fase organica ed acquosa non è favorevole.

Questo problema può essere superato utilizzando solventi organici, quali MIBK (metil isobutil chetone)³³, DCM³³, etil acetato⁴¹ e THF⁴², che evitano inoltre la formazione di sottoprodotti, ad esempio polimeri.

Negli ultimi anni è stato possibile eseguire l'isolamento del HMF mediante estrazione con solventi basso bollenti in presenza di liquidi ionici⁴³.

Altri metodi di separazione sono stati sviluppati recentemente al fine di rendere questa sintesi fattibile economicamente su larga scala; alcuni esempi sono: distillazione sotto vuoto, CO₂ supercritica e resine non funzionalizzate.

Industrialmente sono stati condotti studi tecnico-economici per esaminare la possibilità di eseguire lo scale-up del processo di produzione del HMF e cercare di valutarne i possibili costi associati.

Il prezzo di produzione del HMF è direttamente correlato ai costi delle materie prime, in particolare del fruttosio. Al fine di poter utilizzare l'HMF come molecola piattaforma nella bioraffineria del futuro e quindi ottenere prodotti chimici competitivi sul mercato, il prezzo del HMF dovrebbe essere intorno a 1 \$ / Kg.

In Tabella 1-2 sono mostrati alcuni prezzi per la produzione del HMF da fruttosio.

Processo	Capacità produttiva	Prezzo fruttosio	Prezzo HMF
Solvente basso bollente: acetone		0.5 \$/Kg	2 €/Kg
Due solventi: MIBK e 2-butanolo	Produzione del HMF: 7000 tonn/anno	0.55 \$/Kg	2.16 €/Kg
Due solventi: acqua e THF		0.55 \$/Kg	1.97 €/Kg
Due solventi: MIBK e acqua/2-butanolo		0.55 \$/Kg	2.43 €/Kg

Tabella 1-2 Costi di produzione del HMF.

I costi più bassi associati alla produzione di HMF riguardano lo studio di un impianto pilota per la co-produzione di DMF, un derivato del HMF utilizzabile come combustibile o additivo fuel. Il processo prevede la produzione di questi due composti chimici attraverso l'utilizzo di un sistema bifasico costituito da acqua satura di NaCl e 1-butanolo. Il flow sheet, riportato in Figura 1-20, mostra il riciclo del solvente e del substrato non reagito, i processi di purificazione dei prodotti e l'isolamento di sottoprodotti ad alto valore aggiunto come ad esempio l'acido levulinico, un importante bulk chemical in bioraffineria. Il prezzo finale del HMF, come già detto, è fortemente influenzato dal costo delle materie prime; alimentando una corrente di 300 tonnellate al giorno di fruttosio con un costo intorno a 0,3 \$ / Kg, il prezzo finale del HMF sarebbe di 1,08 \$ / kg. Per ottenere un prezzo così ridotto, la minima produzione di HMF deve essere di circa 100 Ktonn/anno⁴⁴.

Purtroppo tutti i possibili prodotti derivati dal HMF non entreranno nel mercato come prodotti innovativi ma come possibili sostituti dei chemicals ottenuti su larga scala nel settore petrolchimico.

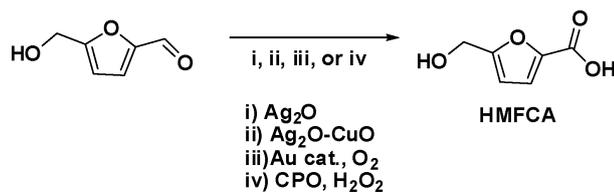


Figura 1-21 Esempi di reazioni di ossidazione del gruppo aldeidico del HMF a HMFCFA⁴⁵.

La molecola di HMFCFA è conosciuta in particolare poiché è l'intermedio di reazione prodotto durante l'ossidazione aerobica del HMF a FDCA con catalizzatori di Au-TiO₂ o Au-CeO₂ in soluzione acquosa, a temperatura ambiente⁴⁵; può essere utilizzata al fine di ottenere poliesteri mediante policondensazione, usando 2-cloro-1-metilpiridinio ioduro⁴⁶.

Ossidazione selettiva del gruppo alcolico

L'ossidazione selettiva del gruppo alcolico del HMF porta alla formazione di 2,5-diformilfurano (DFF, Figura 1-22), un importante monomero per l'industria chimica.

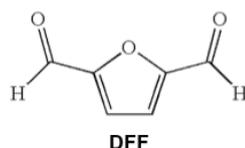


Figura 1-22 Rappresentazione della molecola DFF (2,5-diformilfurano).

In questo processo vengono utilizzati differenti ossidanti, ad esempio, aria, ossigeno, acetato di piombo in piridina, un complesso di potassio dicromato in DMSO ed anche PCC in CH₂Cl₂⁴⁷.

La dimetilformammide (DMF) è risultata essere il miglior solvente per questo tipo di reazione, permettendo di ottenere una conversione del 84% ed una selettività del 97%.

Ossidazione selettiva del gruppo aldeidico ed alcolico

Una delle reazioni principalmente studiate, che utilizzano l'HMF come reagente, prevede l'ossidazione sia del gruppo aldeidico che alcolico per ottenere FDCA, un possibile monomero che può sostituire l'acido tereftalico nella produzione del PET⁵² (Figura 1-23).

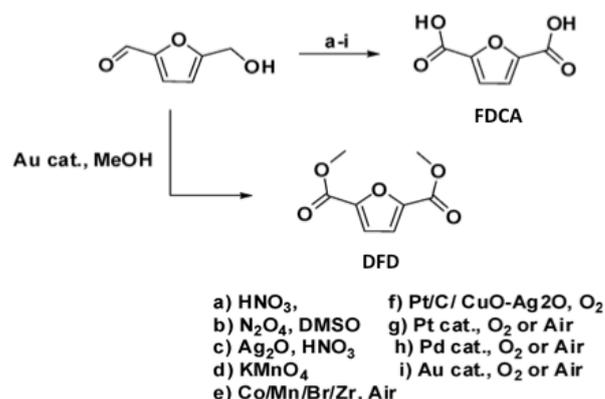
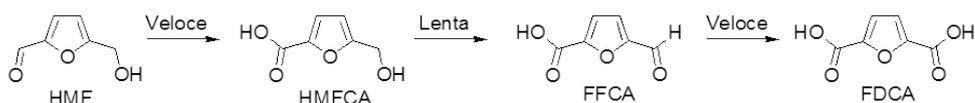


Figura 1-23 Possibili vie di sintesi per ottenere FDCA da HMF.

La reazione prevede un'ossidazione veloce del HMF a HMFCFA, che si accumula nel mezzo di reazione; quest'ultima molecola viene successivamente ossidata ad acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA), che si converte rapidamente al diacido (FDCA), secondo lo Schema 1-1.



Schema 1-1 Schema di reazione di ossidazione del HMF a FDCA⁴⁸.

Per quanto concerne i metodi di ossidazione del HMF a FDCA sono state fatte diverse pubblicazioni, che prevedono l'utilizzo di ossidanti e catalizzatori metallici eterogenei economici ed a basso impatto ambientale.

Gorbanev e altri⁴⁵ hanno studiato l'ossidazione del HMF a FDCA con rese del 71%, utilizzando catalizzatori eterogenei nanoparticellari di Au-TiO₂ in soluzione acquosa basica a 20 bar di O₂ ed a temperatura ambiente. Gli autori hanno descritto l'influenza della pressione di ossigeno e della quantità di base aggiunta sulla resa e sulla selettività.

La base ricopre, infatti, un ruolo fondamentale in questa reazione poiché ha il compito di desorbire l'acido prodotto dalla superficie del catalizzatore⁴⁹ ma può anche degradare l'HMF; ciò può essere evitato utilizzando sistemi catalitici particolarmente attivi in grado di convertire l'HMF in tempi brevi.

Casanova e altri hanno studiato la reazione di ossidazione, utilizzando oro nanoparticellare come fase attiva e differenti tipi di supporti in un mezzo acquoso basico; i sistemi di Au-TiO₂ e Au-CeO₂ sono risultati essere i più attivi, portando a rese in FDCA superiori al 99%⁵⁰.

In condizioni ottimizzate (10 bar di O₂, 130 °C e rapporto molare NaOH/HMF di 4) il catalizzatore Au-CeO₂ mostra la migliore attività e selettività in FDCA; questo è dovuto ad un effetto sinergico tra le nanoparticelle di oro ed il supporto anch'esso nanoparticellare.

E' inoltre possibile incrementare l'attività catalitica dei catalizzatori Au-CeO₂ attraverso un pretrattamento riduttivo, che aumenta la quantità di Ce³⁺; questi siti entrano infatti a far parte del meccanismo di ossidazione aerobica del gruppo alcolico.

L'ossido di cerio nanoparticellare è in grado di assorbire O₂ per la presenza di siti difettivi, favorendo il processo di riossidazione; inoltre i siti insaturi conferiscono al supporto il carattere tipico degli acidi di Lewis, importante per la reazione di ossidazione del gruppo alcolico.

Davis e altri⁵¹ hanno studiato l'ossidazione con O₂ del HMF a FDCA in condizioni basiche, utilizzando come catalizzatori Au, Pt o Pd supportati; è stato osservato che i sistemi di Pt-C e Pd-C sono più selettivi in FDCA rispetto a Au-C e Au-TiO₂ in condizioni identiche, portando rispettivamente a un 79% e 71% di selettività con il 100% di conversione dopo 6 ore.

Per il sistema a base di oro sono necessarie elevate pressioni di O₂ e concentrazioni di NaOH; in queste condizioni si ottiene una selettività dell'80% e conversione del 100% dopo 22 ore.

Ossidazione dell'anello furanico

L'ossidazione dell'anello furanico del HMF avviene mediante un processo foto-ossidativo.

Quando vengono utilizzati alcoli come mezzi di reazione, il meccanismo prevede la formazione di un endoperossido, seguito dall'attacco di un alcol al gruppo aldeidico o alla posizione 5 dell'anello furanico, portando rispettivamente a idrossibutenolide (**2**, Figura 1-24, meccanismo **a**) e alcossibutenolide (**3**, Figura 1-24, meccanismo **b**).

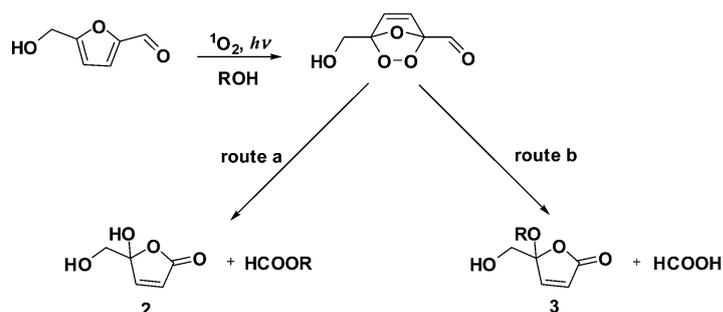


Figura 1-24 Ossidazione dell'anello furanico a idrossibutenolide (meccanismo a) e alcossibutenolide (meccanismo b) utilizzando alcoli come mezzi di reazione.

Riduzione dell'anello furanico e/o del gruppo aldeidico

La riduzione selettiva del gruppo aldeidico del HMF porta alla formazione del 2,5-bis(idrossimetil)furano (**5**, Figura 1-25), un importante building block utilizzato nella produzione di polimeri e schiume poliuretaniche⁵².

Il riducente maggiormente utilizzato in questo tipo di reazione è il sodio boroidruro ma può essere usata anche una soluzione acquosa contenente NaOH e catalizzatori, quali nichel, ossido di platino e di cobalto, cromo di rame.

L'utilizzo di catalizzatori di Pd-C o Nichel-Raney in mezzo acquoso favorisce la riduzione dell'anello furanico del HMF portando all'ottenimento di elevate rese di 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (**6**, Figura 1-25).

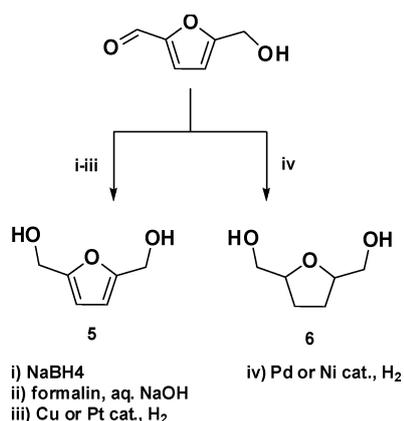


Figura 1-25 Meccanismo di riduzione del HMF a 2,5-bis(idrossimetil)furano (**5**) ed a 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (**6**).

Riduzione del gruppo aldeidico e alcolico

La riduzione dei gruppi rispettivamente aldeidico e alcolico del HMF è una delle vie sintetiche per l'ottenimento del 2,5-dimetilfurano (**7**, Figura 1-26), di particolare

interesse per il suo elevato contenuto energetico e per il suo utilizzo come biocombustibile e biodiesel.

I differenti processi per ottenere questa molecola prevedono l'utilizzo di catalizzatori di Cu/Ru o di Pd supportati su carbone, partendo da HMF ottenuto per disidratazione del fruttosio in una miscela di cloruro di 1-etil-3-metilimidazolo ([EMIM]Cl) e acetonitrile, come riportato in Figura 1-26.

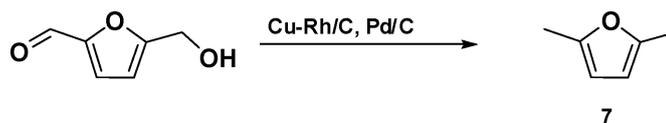


Figura 1-26 Sintesi del 2,5-dimetilfurano (7) da HMF.

Trasformazioni del gruppo aldeidico ed alcolico

Il principale processo di trasformazione del gruppo aldeidico prevede l'amminazione riduttiva del HMF con L-alanina o D-alanina in soluzione acquosa basica e con catalizzatore Nichel-Raney⁵³.

Utilizzando il medesimo catalizzatore, la reazione di amminazione riduttiva può essere eseguita anche in presenza di idrogeno gassoso o NH₃.

I prodotti di amminazione del HMF favoriscono la formazione di poliammidi ammine, che sono ottimi additivi nel processo di cura delle resine ureiche e sono utilizzate anche come estensori di catena dei poliuretani e degli elastomeri poliureici⁴⁶.

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

Per quanto concerne le reazioni del gruppo alcolico, la sostituzione di questo con un alogeno è molto semplice da realizzare e permette di formare composti molto reattivi per l'ottenimento di altri prodotti chimici di grande interesse per l'industria chimica.

Trasformazioni dell'anello furanico

In letteratura è riportata la rottura dell'anello furanico del HMF in condizioni acide⁵⁴.

Questo processo è di fondamentale importanza, in particolare quando si parte direttamente da biomasse, poiché si ottiene acido levulinico.

Quest'ultimo, insieme ai suoi derivati, è un importante building block con differenti applicazioni, quali la produzione di combustibili e loro additivi ed anche polimeri.

Sono state proposte da Horvat e altri⁵⁴ due vie di sintesi per le trasformazioni, che coinvolgono l'anello furanico: la prima (Figura 1-27, **A**) prevede una polimerizzazione per addizione in posizione 2,3 di molecole di acqua al HMF; la seconda (Figura 1-27, **B**) invece procede attraverso l'addizione in posizione 4,5, portando alla formazione del 2,5-diosso-3-esenale (**74**), che frammentandosi forma acido levulinico (**75**) e formico, come riportato in Figura 1-27.

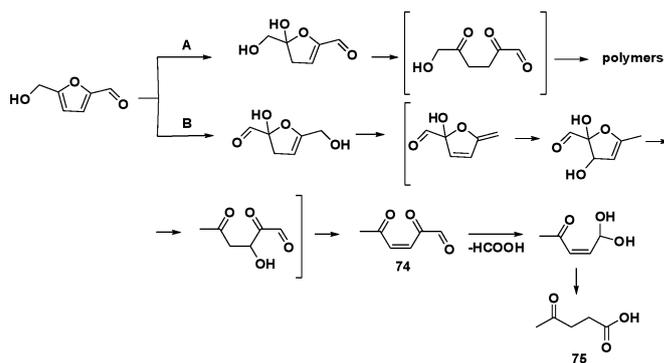


Figura 1-27 Idrolisi del HMF con apertura dell'anello furanico⁴⁷.

- ¹ F.F. Wagner and F.S. Kirk-Othmer, *Enc. Chem. Tech.*, **2000**, 3, 492.
- ² D.M. Alonso, J.Q. Bond and J.A. Dumesic, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1493.
- ³ S. Zinoviev, F. Muller-Langer, P. Das, N. Bertero, P. Fomasiero, M. Kaltschmitt, G. Centi and S. Miertus, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 1106.
- ⁴ <http://www.suschem.org/media.php?mId=4727>.
- ⁵ J.J. Bozell and G.R. Petersen, *Green Chem.*, **2010**, 12, 539.
- ⁶ Biomass R&D Technical Advisory Committee, US Department of Energy, Accession No ADA 436527, **2002**.
- ⁷ M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Green Chem.*, **2011**, 13, 520.
- ⁸ J. C. Serrano-Ruiz, R. L. and A. Sepulveda-Escribano, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 5266.
- ⁹ J.N. Chieda, G.W. Huber and J.A. Dumesic, *Angew. Chem.*, **2007**, 46, 7164.
- ¹⁰ <http://www.eere.energy.gov/biomass/>.
- ¹¹ J.J.Bozell and M.K. Patel, *Am. Chem. Soc.*, **2006**, 39, 301.
- ¹² <http://tonto.cia.doc.gov/energyexplained/index.cfm?page=oil=use>.
- ¹³ M.N. Belgacem and A. Gandini, *Elsevier*, **2008**, 3, 1788.
- ¹⁴ A. Gardini, *Green Chem.*, **2011**, 13, 1061.
- ¹⁵ I. Spiridon and V.I. Popa, *Elsevier*, **2008**, 13, 289.
- ¹⁶ F.F. Nord, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1964**, 28, 1507.
- ¹⁷ T. Saito, R. H. Brown, M.A. Hunt, D.L. Pickel, J.M. Pickel, J.M. Messmann, F.S. Baker, M. Keller and A.K. Naskar, *Green Chem.*, **2012**, 14, 3295.
- ¹⁸ R.C. Pettersen, *Adv. Chem.*, **1984**, 207, 57.
- ¹⁹ G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz, *Plym. Chem.*, **2010**, 11, 2825.
- ²⁰ G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz, *Plym. Chem.*, **2010**, 2, 440.
- ²¹ M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *ChemSusChem.*, **2011**, 13, 520.
- ²² I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky and A. Springer, *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, 31, 647.
- ²³ P. Taylor, *Chem. World*, **2010**, 16, 391.
- ²⁴ S. Claude, *J. lipid Sci. Tech.*, **1999**, 101, 101.
- ²⁵ A.S. Dias, S. Lima, M. Pillinger and A.A. Valente, *Catal. Lett.*, **2007**, 114, 151.
- ²⁶ A.S. Dias, S. Lima, P. Brandao, M. Pillinger, J. Rocha and A.A. Valente, *Catal. Lett.*, **2006**, 108, 179.
- ²⁷ P.T. Anastas and J.C. Warner, *Green Chem.*, **1998**, 30, 686.
- ²⁸ P. Gallezot, *Catal. Today*, **2007**, 53, 76.
- ²⁹ T. Werpy and G. Petersen, *Energy Efficiency and Renewable Energy*, **2004**, 1, 76.
- ³⁰ D.M. Roberge, D. Buhl, J.P.M. Niederer and W.F. Holderich, *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 215, 111.
- ³¹ A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411.
- ³² N. Sriwilajaroen, A. Kadowaki, Y. Onishi, N. Gato, M. Ujike, T. Odagiri, M. Tashiro and Y. Suzuko, *Food Chem.*, **2011**, 127, 1.

- ³³ S. Lima, M.M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, M.F. Ribeiro and A.A. Valente, *J. Mol.*, **2010**, 15, 3863.
- ³⁴ G. Dull, *Chem. Ztg*, **1895**, 216, 1033.
- ³⁵ Search made in ISI Web of Knowledge with topic “5-hydroxymethylfurfural”.
- ³⁶ A.S. Amarasekara, L.D. Williams and C.C. Ebede, *Carbohydr. Res.*, **2008**, 343, 3021.
- ³⁷ H.E. Vandam, A.P.G. Kieboom and H. Vanbekkum, *Starch/Staerke*, **1986**, 38,95.
- ³⁸ F.S. Asghari and H. Yoshida, *Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 2163.
- ³⁹ X.H. Qi, M. Watanabe, T.M. Aida and R.L. Smith, *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 1771.
- ⁴⁰ J.N. Chheda, Y. Roman-Leshkov, and J.A. Dumesic, *Green Chem.*, **2007**, 9, 342.
- ⁴¹ S.Q. Hu, Z.F. Zhang, Y.X. Zhou, B.X. Han, H.L. Fan, W.J. Li, J.L. Song and Y. Xie, *Green Chem.*, **2008**, 10, 1280.
- ⁴² J.Y.G. Chan and Y.G. Zang, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 731.
- ⁴³ C. Moreau, A. Finiels and L. Vanoje, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 253, 165.
- ⁴⁴ R.J. van Putten, J.C. van der Waal, D. De Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres and J.G. de Vries, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 1499.
- ⁴⁵ Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodley, C.H. Christensen and A. Riisager, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 672.
- ⁴⁶ Vikas Mittal, “Renewable Polymers”, ed. Wiley, **2012**, 9, 381.
- ⁴⁷ A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade and C.A.M. Afonso, *Green Chem.*, **2010**, 10, 1039.
- ⁴⁸ 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, *Green Chem.*, **2011**, 13, 2091.
- ⁴⁹ I.S. Nielsen, E. Taaring, K. Egeblad, R. Madsen and C.H. Christensen, *Catal. Lett.*, **2007**, 116, 35.
- ⁵⁰ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 1138.
- ⁵¹ E. Davis, L.R. Houkb, E.C. Tamargoa, A.K. Datyeb and R.J. Davis, *Catal. Today*, **2010**, 10, 1016.
- ⁵² C. Moreau, M.N. Belgacem and A. Gardini, *Top. Catal.*, **2004**, 27, 11.
- ⁵³ R. Villard, F. Robert, I. Blank, G. Bernardinelli, T. Soldo and T. Hofmann, *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, 51, 4040.
- ⁵⁴ M. Cunningham and C. Doree, *Biochem. J.*, **1914**, 8, 438.

CAPITOLO 2

I materiali mesoporosi

2.1 Introduzione

I materiali micro e mesoporosi sono utilizzati in diversi settori, tra cui quello della catalisi eterogenea. Questi materiali possono essere classificati in base alla dimensione dei pori (Tabella 2-1) e sono caratterizzati da un'elevata area superficiale, da una morfologia regolare; inoltre garantiscono una considerevole selettività per molecole con determinate dimensioni, questo è il motivo per cui vengono chiamati anche “setacci molecolari”.

Materiale	d pori (Å)
micoporoso	< 20
mesoporoso	20-500
macroporoso	> 500

Tabella 2-1 Tipologie di materiali porosi e relativa dimensione dei pori.

I materiali mesoporosi hanno ormai acquisito un'importanza fondamentale nell'ambito della scienza dei materiali e della chimica industriale. Questo è dovuto a numerosi fattori, quali:

- elevata area superficiale;
- grande estensione dei pori;
- capacità di variare la propria natura tra idrofila e idrofoba;
- adattabilità dei sistemi acidi in funzione della reazione da catalizzare;
- elevata stabilità termica ed idrotermale;
- capacità di realizzare diverse selettività di forma, tramite la propria rete di canali.

La più vecchia classe di materiali microporosi, conosciuta già nel 1756, è quella delle zeoliti naturali con un diametro dei pori inferiore a 20 \AA ¹; si tratta di alluminosilicati altamente cristallini, che possiedono una struttura tridimensionale aperta. Uno dei principali svantaggi di questo tipo di zeoliti è la ridotta dimensione dei canali (circa 0,8 nm) che ne limita l'applicazione solo per reazioni con molecole di dimensioni ridotte; per evitare questi problemi, si sono iniziati a studiare nuovi composti costituiti da specie inorganiche, quali Al, Mo, Ti e Cr, che vengono inserite tra gli strati delle zeoliti, rendendo così più disponibile a reazioni catalitiche la superficie interna.

Con l'avanzare del tempo nuovi processi di sintesi sono stati messi a punto, scegliendo in maniera appropriata la composizione chimica e le condizioni di sintesi.

Ciò che distingue questi sistemi tra loro è la diversa struttura cristallina e le differenti dimensioni dei pori.

Per questo motivo il numero di applicazioni industriali è in costante aumento, in particolare nel campo della catalisi e dell'adsorbimento.

Tutti i materiali citati fino ad ora sono essenzialmente microporosi (diametro dei pori inferiore a 2 nm), ma in seguito ai mutamenti nelle necessità dell'industria chimica, nell'ultimo decennio sono stati compiuti notevoli sforzi per produrre materiali con un diametro dei pori maggiore di 2 nm.

La scoperta di questi sistemi ha rappresentato un punto di svolta nell'ingegneria dei materiali e da allora c'è stata una crescita enorme nello sviluppo di nuovi solidi mesoporosi, utilizzabili in una più ampia gamma di reazioni e che permettono l'accesso anche a molecole più grandi.

2.2 Silicati mesoporosi

La necessità di ottenere materiali con una rete di canali più estesa ed un diametro dei pori più elevato rispetto alle zeoliti ha portato la ricerca verso lo studio e l'ottimizzazione della sintesi di silicati mesoporosi estremamente ordinati e con un'elevata area superficiale.

A partire dagli anni '70 sono stati prodotti molti lavori scientifici riguardanti le metodologie di sintesi di questi sistemi; a tal proposito Manton e Davidtz² hanno

riportato un meccanismo di reazione per la produzione di un alluminosilicato mesoporoso, con l'ausilio di un'ammina quaternaria come agente templante.

Dopo un breve arresto della ricerca in questo campo, in seguito ad un mancato raggiungimento dei risultati sperati, negli anni '90 c'è stata una ripresa dei lavori scientifici; nel 1990, infatti, Yanagisawa³ e Kresge⁴ hanno pubblicato uno studio sulla sintesi di materiali mesoporosi, ottenuti con l'ausilio di un tensioattivo cationico.

Nel 1992 è stato sintetizzato dai ricercatori della Mobil Oil Company l'MCM-41, capostipite della famiglia dei materiali mesoporosi silicei, conosciuta come M41S.

Da quel momento sono stati sintetizzati molti altri materiali mesoporosi, le cui tipologie sono classificate con i seguenti acronimi:

- Hexagonal Mesoporous Silica (HMS);
- Michigan State University (MSU);
- Korea Advanced Institute of Science and Technology (KIT);
- Santa Barbara Amorphous (SBA);
- Porous Clay Heterostructure (PCH);
- Folded-Sheet Mesoporous Material (FSM).

2.3 Sintesi dei materiali mesoporosi silicei

Le procedure di sintesi delle silici mesoporose si differenziano per la natura dell'ambiente di reazione e per l'interazione agente templante-fonte di silicio, oltre che per la tipologia dell'agente templante stesso.

Sintesi di MCM-41 e MCM-48

I principali componenti della famiglia dei materiali mesoporosi silicei (M41S) sono l'MCM-41 (Figura 2-1, **a**) con struttura dei pori monodimensionale, ordinata esagonalmente e l'MCM-48 (Figura 2-1, **b**), il quale possiede invece una struttura cubica. La sintesi di MCM-41 e MCM-48 è condotta tramite una precipitazione sol-gel, partendo da una fonte di silice inorganica ed in presenza di un agente templante organico.

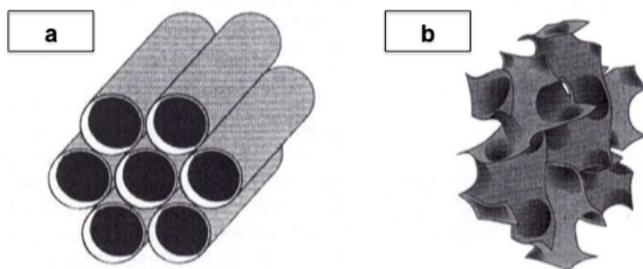


Figura 2-1 Struttura esagonale del MCM-41 (a) e cubica del MCM-48 (b).

L'agente templante è solitamente un surfattante, ovvero una molecola organica di grandi dimensioni con una testa idrofila ed una coda idrofobica di lunghezza variabile; in soluzione acquosa queste specie si raggruppano, formando micelle sulle quali avviene la polimerizzazione della silice.

Il templante fornisce quindi una struttura guida, su cui la silice si aggrega e una volta rimosso, si ottiene la porosità desiderata⁵.

La procedura originale dei ricercatori della Mobil Oil Company prevedeva l'uso di una soluzione acquosa di un sale di un'ammina organica, il templante, e di sodio silicato, la fonte di silice⁶; il problema era quello di evitare variazioni di pH nell'ambiente di reazione, poiché avrebbero compromesso la buona riuscita della polimerizzazione della silice. Per questo motivo la procedura è stata perfezionata tramite l'aggiunta di acido solforico, con cui si riportava il pH, troppo alto per la presenza di sodio silicato, a valori intorno a 10-11.

Tutti i metodi proposti da quel momento in poi ricalcano quello originale ma sono stati variati i reagenti; in generale la sintesi è condotta a temperatura ambiente ed è sempre seguita da una seconda fase di trattamento idrotermale, indispensabile per ottenere la regolare struttura esagonale dei pori, tipica del MCM-41, e cubica, caratteristica del MCM-48. Questo trattamento consiste nel lasciare la soluzione, ottenuta nella prima fase, tra i 100 e 150 °C in pressione autogena per un lungo periodo di tempo (ad esempio, 144 ore⁴); quest'ultimo, mediante l'utilizzo di nuove tecnologie come il forno a microonde, è stato notevolmente ridotto.

L'ultima fase per ottenere questi particolari materiali mesoporosi è la calcinazione del solido proveniente dalla filtrazione della soluzione, sottoposta a trattamento idrotermale; si tratta di un trattamento termico condotto ad una temperatura oltre i 500 °C, che serve per rimuovere l'agente templante.

Sintesi di HMS e MSU

Tanev e altri⁷ nel 1995 hanno sviluppato due ulteriori approcci basati su interazioni tra sostanze organiche ed inorganiche non ioniche. In particolare sono stati utilizzati come agenti templanti dei surfattanti neutri, quali ad esempio, ammine primarie e copolimeri, questi ultimi costituiti da poliossidi di etilene, per preparare rispettivamente HMS⁸ e MSU-X⁹ (dove X denota il tipo di poliossido di etilene). Entrambe le silici prodotte dimostrano di possedere una struttura non esagonale, bensì a canali a lungo raggio¹⁰.

Questi materiali sono formati da interazioni di tipo a ponte idrogeno tra l'agente templante e le specie siliciche; in ogni caso, visto che l'ammina primaria ha deboli proprietà basiche, il pH dell'ambiente di reazione è approssimativamente 10, il che implica una protonazione del 50% dell'ammina neutra. Per questo motivo per l'HMS si può postulare un meccanismo di formazione che coinvolge la protonazione; infatti secondo Cassiers e altri¹¹, le ammine possono quindi essere utilizzate per sintetizzare materiali mesoporosi in condizioni fortemente acide, visto che in questo caso l'agente templante è completamente protonato.

Confrontando MCM-41, HMS e MSU, si nota come questi materiali abbiano aree superficiali e volume dei pori molto simili, ma distribuzione della dimensione dei pori piuttosto ampia.

La formazione dei canali nelle strutture mesoporose HMS e MSU rappresenta una proprietà importante per favorire l'attività catalitica, in quanto la ramificazione dei canali all'interno della struttura può facilitare l'accesso ai siti reattivi sulle pareti della struttura stessa.

La dimensione dei pori può essere modificata variando la lunghezza della catena di surfattante¹²; ad esempio, la presenza di mesitilene nella miscela di reazione porta all'espansione dei pori presenti nella struttura, quando si lavora con un eccesso di solvente acquoso.

Inoltre la dimensione dei pori del HMS può essere controllata cambiando il rapporto alcol/acqua.

A causa delle deboli interazioni tra composti organici ed inorganici del HMS, più del 90% dell'agente templante neutro può essere facilmente recuperato con una semplice estrazione, utilizzando etanolo⁷ oppure acqua acidificata, che permette di preservare comunque la cristallinità del materiale¹¹. Utilizzando un mezzo acquoso a pH acido, non sono richiesti solventi organici e non è quindi necessario alcuno stadio di calcinazione

successivo per rimuovere i rimanenti gruppi etossilici in superficie, che sono invece presenti quando viene eseguita l'estrazione con etanolo.

Per quanto riguarda la sintesi dei setacci molecolari di tipo MSU, sono stati ottenuti sistemi con pori grandi fino a 15 nm, utilizzando come agenti templanti poliossoetilendecileteri¹³.

E' stato osservato che con questa metodologia la temperatura, il tempo di reazione, la quantità di poliossietilene ed il rapporto surfattante/silicio influenzano fortemente la dimensione dei pori.

Prouzet e altri hanno sviluppato una sintesi in due stadi, che permette di sintetizzare silice mesoporosa di tipo MSU con una migliore riproducibilità e con rese più elevate. Questa reazione prevede un primo stadio, in cui gli oligomeri di silice e le micelle si legano tra loro in condizioni moderatamente acide (pH 2-4), in seguito avviene un'aggiunta di fluoruro di sodio, che funge da catalizzatore; ciò porta ad un aumento del pH fino a 7¹⁴.

Un altro approccio, che prevede sempre interazioni tra composti organici ed inorganici non ionici, sviluppato da Zhao e altri¹⁵, si basa sull'utilizzo come agente templante di copolimeri triblocco di tipo poliossido di etilene - poliossido di propilene - poliossido di etilene.

Sintesi di SBA-15 e SBA-16

A seconda della dimensione del gruppo poliossido di etilene, che costituisce il copolimero triblocco di tipo poliossido di etilene - poliossido di propilene - poliossido di etilene, utilizzato come agente templante, si possono ottenere ordinamenti periodici differenti con simmetrie esagonali ma anche cubiche, denotate rispettivamente come SBA-15 (Figura 2-2) e SBA-16.



Figura 2-2 Rappresentazione del materiale mesoporoso SBA-15.

Rispetto agli altri materiali mesoporosi, SBA-15 e SBA-16 possono avere pori con dimensioni fino a 30 nm e pareti notevolmente spesse (fino a 6,4 nm); questi materiali,

dotati di ordine a lungo raggio, possiedono micropori, che attraversano le pareti della struttura ed arrivano a rappresentare fino al 30% del volume totale dei pori¹⁶. Tale microporosità, che si origina dall'introduzione delle catene di poliossido di etilene all'interno della struttura della silice, può essere controllata variando la temperatura, alla quale viene eseguita la sintesi ed il rapporto TEOS/surfattante¹⁷. Infatti incrementando la temperatura, le dimensioni dei pori aumentano, mentre la porosità e lo spessore delle pareti diminuiscono¹⁷.

Kim e Stucky¹⁸ hanno preparato SBA-15 e SBA-16, utilizzando TEOS come sorgente di silice; recentemente hanno inoltre riportato in letteratura la sintesi di queste mesostrutture, utilizzando però metasilicato di sodio.

Ultimamente è stata sviluppata la sintesi di SBA-15 di elevata qualità con un tempo di reazione ridotto a 15 min, utilizzando le microonde¹⁹.

Impiegando surfattanti di ammonio carichi positivamente o ossidi di etilene neutri in un ambiente di reazione fortemente acido, i materiali così ottenuti vengono definiti rispettivamente SBA-1, -2 e -3 o SBA-11, -12 e -14.

Riassumendo, le variabili che influenzano la struttura del materiale mesoporoso sono molteplici:

- il rapporto molare silicio/templante;
- la concentrazione del templante in soluzione;
- la lunghezza della catena del templante;
- la tipologia della fonte di silice;
- le condizioni del trattamento idrotermale (tempo e temperatura).

2.4 Sintesi di ossidi metallici mesoporosi con agenti templanti

Molti sforzi sono stati concentrati da parte dei chimici nello sviluppo di materiali mesoporosi non silicei con composizione e struttura ordinata, in quanto possono essere utilizzati in diversi campi, come ad esempio, in catalisi, nella conversione di energia, nei sensori e nelle applicazioni biologiche²⁰.

Nonostante molti ossidi metallici possano essere prodotti attraverso un semplice processo di precipitazione, utilizzando una soluzione di ammoniaca e di sali dei metalli, lo sviluppo di metodi che prevedono l'utilizzo di agenti templanti è considerato un'ottima

alternativa per la preparazione di materiali mesoporosi nanostrutturati non silicei, con una morfologia uniforme ed una struttura ordinata.

Queste vie sintetiche, applicate per la prima volta per la preparazione di carbone mesoporoso (CMK) da Ryoo e altri²¹, sono state estese anche alla sintesi di ossidi metallici, solfuri e polimeri^{22,23,24,25}.

Esistono attualmente due tipologie di agenti templanti che possono essere utilizzati per ottenere materiali mesoporosi non silicei: “soft templates” e “hard templates”.

2.4.1 Soft Templates

I principali “soft templates” attualmente conosciuti sono i surfattanti, quali cetil trimetil ammonio bromuro (CTAB), polivinilpirrolidone (PVP), tetrabutylammonium bromuro (TBAB) e copolimeri a blocchi come il P123.

Zhong e altri hanno studiato la sintesi di ossidi di ferro con l’agente templante TBAB²⁶; l’ossido di ferro viene ottenuto con un processo che prevede due stadi. Inizialmente si prepara il glicolato di ferro partendo da glicole etilenico e urea, successivamente si ottiene l’ossido mediante un trattamento termico di calcinazione.

Un metodo simile è stato utilizzato da Zhong e altri⁴⁰ per ottenere l’ossido di cerio; questa via sintetica presenta il vantaggio di non utilizzare precursori organometallici²⁷, bensì cloruro ferrico (FeCl_3) e cloruro di cerio (CeCl_3), che riducono il costo del prodotto finale.

In seguito, Liu e altri hanno studiato delle modifiche a questo metodo per ridurre ulteriormente il costo del prodotto finale²⁸; invece di utilizzare glicole etilenico, si è pensato di lavorare in mezzo acquoso.

Un’altra categoria di “soft templates” è quella dei polipeptidi, che non vengono considerati tensioattivi, ma contengono gruppi funzionali idrofilici e idrofobici, che consentono loro di favorire la sintesi di ossidi metallici mesoporosi.

Per esempio, Zhang e altri sono riusciti a produrre CeO_2 mesoporoso partendo da amminoacidi; il precipitato di ossalato di cerio amorfo è stato reso cristallino mediante l’utilizzo di amminoacidi in un vessel idrotermale²⁹.

Inoltre Lyons e altri³⁰ si sono occupati della sintesi di CeO_2 mesoporoso con una struttura perfettamente ordinata, utilizzando come agente templante esadecilamina.

Lavorando in un mezzo acquoso, è possibile ridurre sia i costi che l’impatto ambientale, ma l’utilizzo di solventi organici può in certi casi portare alla formazione di nuove

morfologie; ad esempio, He e altri³¹ hanno studiato la sintesi di Co_3O_4 mesoporoso, utilizzando il surfattante sodio dodecilbenzenesolfonato (SDBS) come agente templante ed etanolo come solvente. L'unica morfologia ottenuta in queste condizioni porta inaspettatamente ad un comportamento magnetico del materiale.

In tutti i metodi menzionati fino ad ora l'agente templante viene sciolto in soluzione e forma delle micelle, attorno alle quali si viene poi a depositare il precursore dell'ossido.

Al contrario, Nealey e altri hanno invece ottimizzato l'ultima sintesi sopra citata, utilizzando un copolimero a blocchi; quest'ultimo viene convertito in sistemi con forma sferica, mediante un processo di termolisi.

In ogni caso questi procedimenti sintetici permettono di controllare la formazione e la crescita degli ossidi di vari metalli³².

Infine il trattamento termico di calcinazione è fondamentale per ottenere l'ossido del metallo dal rispettivo precursore e permette di raggiungere la cristallinità desiderata.

2.4.2 Hard Templates

Sfortunatamente i surfattanti sono poco adatti come agenti templanti nella sintesi di materiali non silicei ordinati, a causa di alcune limitazioni, quali:

- mancanza di idonei precursori;
- collasso della struttura durante i trattamenti termici;
- mancanza di materiali con ordine a lungo raggio^{33,34} nella maggior parte dei casi.

Per questi motivi si è studiata un'altra categoria di agenti templanti indicati con il termine "hard templates", che permettono di controllare la crescita di un appropriato precursore dell'ossido metallico e di ottenere quindi materiali mesoporosi.

Questi ultimi risultano essere molto interessanti sia come catalizzatori bulk che come supporti, poiché presentano strutture ad ordine e cristallinità elevati, sono caratterizzati da un'alta area superficiale ed un grande volume dei pori.

La crescita del precursore dell'ossido metallico è vincolata dalla presenza dei pori dell'agente templante, il quale può essere successivamente rimosso, ad esempio mediante calcinazione e lisciviazione, inducendo una forma a "canali" nel materiale ottenuto.

I principali hard templates sono a base di carbone e silice; ad esempio, utilizzando come hard templates silici mesoporose come la SBA-15, possono essere ottenuti principalmente ossidi con una forma a "rods", riportata in Figura 2-3³⁵.



Figura 2-3 Rappresentazione schematica del concetto di hard template³⁵.

Il primo stadio del metodo di preparazione dei materiali mesoporosi mediante hard templates prevede il riempimento dei mesopori dell'agente templante siliceo con i precursori del prodotto desiderato o mediante wetness impregnation oppure con incipient wetness impregnation, con successiva conversione ad ossido del metallo e rimozione dell'agente templante mediante attacco chimico o combustione.

Nel primo caso, mediante wetness impregnation, l'agente templante viene disperso in una soluzione diluita del precursore; quest'ultimo può così diffondere nei canali dove viene assorbito sulle pareti dei pori. Il processo d'impregnazione viene ripetuto più volte per disperdere in maniera ottimale il precursore.

Nel secondo caso, con la incipient wetness impregnation, viene invece utilizzata una soluzione satura del precursore ed il volume di questa è limitato dal volume dei pori dell'agente templante; lo scopo di questo metodo è quello di porre una quantità elevata di precursore dentro i pori per capillarità e di evitare la deposizione del sale del metallo nella superficie esterna dell'agente templante^{35,36}.

In queste vie di sintesi è fondamentale aumentare la quantità di precursore nei canali mesoporosi dell'agente templante; ciò è favorito principalmente dal fenomeno di capillarità³⁷. Tuttavia questo fenomeno può essere sfavorito da interazioni che si creano tra la soluzione dei precursori e la superficie o le pareti dell'agente templante.

L'interazione del precursore inorganico con la superficie mesoporosa dell'agente templante è un punto di fondamentale importanza: deboli legami tra i due possono ostacolare la capillarità portando ad un ridotto riempimento dei canali e quindi ad una struttura disordinata³⁸.

Le interazioni tra le pareti del templante ed il precursore possono essere diverse; si ricordano, ad esempio, legami a idrogeno, legami di coordinazione, interazioni coulombiane e forze di Van der Waals³⁹.

Gli ossidi dei metalli così ottenuti, costituiti da particelle di dimensioni nanometriche, suscitano un notevole interesse nel campo del trattamento delle acque, includendo la rimozione di metalli pesanti, in particolare As^V e Cr^{VI} ⁴⁰ ed anche nel campo della catalisi⁴¹.

In letteratura sono riportate le sintesi di diversi materiali nanostrutturati mesoporosi, quali carbonio, metalli, ossidi di metalli di transizione, solfuri, polimeri^{42,43,44,45,46,47} e CeO_2 ^{48,49,50}.

Sono largamente studiati da diversi anni i processi di produzione di ossidi, quali TiO_2 e Fe_2O_3 ; gli agenti templanti utilizzati in queste sintesi sono a base di fibre di carbonio attivate⁵¹.

Un altro studio condotto da Smatt e altri è incentrato sulla sintesi di Co_3O_4 , SnO_2 e MnO_2 ; in questo caso l'agente templante utilizzato è un sistema di SiO_2 con macropori di 0.5-30 μm e mesopori di 3-30 nm. I pori dell'ossido di silicio vengono riempiti con la soluzione del sale del metallo e successivamente il trattamento termico di calcinazione permette la formazione del composto SiO_2/MeO_x nei canali del templante. Quest'ultimo viene infine rimosso utilizzando una soluzione basica di $NaOH$ ⁵².

Dong e altri⁵³ si sono invece occupati dell'ottimizzazione di una bio-sintesi, che prevede l'utilizzo di una membrana "eggshell" (ESM) come agente templante, sulla quale il precursore genera l'ossido in modo controllato e con una struttura ordinata.

Sintesi di CeO_2 mesoporoso

Negli ultimi anni sta suscitando molto interesse l'ossido di cerio mesoporoso, ottenuto mediante l'utilizzo di hard templates, di grande importanza per le sue svariate applicazioni, in primo luogo in catalisi.

Rossinyol e altri⁶² hanno infatti messo a punto la sintesi del CeO_2 sfruttando due differenti agenti templanti silicei, SBA-15 e KIT-6 e come precursore $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. La struttura dell'ossido risultante in entrambi i casi presenta elevato ordine, area superficiale e stabilità termica.

Anche Laha e altri⁵⁴ hanno studiato un processo per ottenere CeO_2 mesoporoso costituito da canali esagonali e con struttura nanocristallina sfruttando un agente templante siliceo

(SBA-15). Il sistema così sintetizzato è caratterizzato da un'elevata stabilità termica. L'ossido di cerio mesoporoso può essere ottenuto nelle stesse condizioni utilizzando come agente templante un surfattante; questo però riduce il grado di cristallinità e l'area superficiale.

Ji e altri⁵⁵ si sono invece occupati della sintesi del CeO₂ sfruttando un altro tipo di agente templante solido ovvero l'MCM-48. Questo, oltre a fungere da hard templates attorno al quale si forma l'ossido, ostacola la crescita dei cristalli durante il trattamento termico di calcinazione, che serve per rimuovere l'agente templante stesso. Tale fenomeno è stato osservato mediante studi di assorbimento UV-Vis, dove si nota uno spostamento della banda caratteristica del CeO₂ mesoporoso da 440 nm a 410 nm, che conferma la formazione di cristalli di piccole dimensioni.

2.5 Reazioni catalizzate da sistemi supportati su CeO₂

L'ossido di cerio è un'importante terra rara, con una struttura di tipo fluorite (rappresentata in Figura 5-4); grazie alla sua elevata temperatura di fusione (2400 °C), può essere impiegato nelle applicazioni ad alta temperatura, ad esempio nella combustione del gas naturale.

Le particolari proprietà mostrate dal CeO₂ sono imputabili alle insaturazioni che lo contraddistinguono, che possono essere viste come siti difettivi, principalmente vacanze di atomi di ossigeno, che trasformano la teorica formula CeO₂ ad una effettiva CeO_{2-x}, essendo x un valore correlato alle vacanze di O₂ ed alla presenza di Ce³⁺. Tali siti difettivi favoriscono un'ottimale interazione con la fase attiva, che viene sopra depositata come accade, ad esempio, con l'oro nanoparticellare.

Quando le particelle metalliche di fase attiva vengono depositate su questo supporto, si osserva, come immediata conseguenza, l'aumento della popolazione dei siti difettivi, che mette in risalto particolari proprietà, quali la capacità di assorbimento di ossigeno ed esalta le proprietà redox della coppia Ce³⁺/Ce⁴⁺.

L'aggiunta di metalli nobili (Pt, Pd e Rh) aumenta la reattività a bassa temperatura (< 393 K) delle specie di ossigeno che si vengono a formare su CeO₂; questo favorisce la riduzione dell'ossido di cerio a basse temperature⁵⁶.

Nonostante i catalizzatori costituiti da metalli nobili abbiano un'elevata stabilità all'aria e alla temperatura, i costi elevati a loro associati ne limitano l'applicabilità. Inoltre l'ossido di cerio, grazie alle vacanze di O_2 , è in grado di riadsorbire ossigeno in condizioni ossidanti e rilasciarlo in condizioni riducenti, il che favorisce un processo di ossidazione parallelo a quello fornito dalla reale fase attiva.

Infine il carattere di tipo acido di Lewis degli atomi di cerio non completamente saturi agevola l'ossidazione dei gruppi alcolici.

Il CeO_2 è stato ampiamente studiato nel campo della purificazione del gas di scarico delle automobili, dello stoccaggio di ossigeno, dei sensori di gas, del rilascio di molecole in catalisi e delle celle a combustibile^{57,58,59}.

Una delle principali applicazioni dell'ossido di cerio è il suo utilizzo come supporto o promotore di catalizzatori, infatti favorisce una buona dispersione della fase attiva; per questo è molto utilizzato nell'industria chimica e petrolchimica.

Nel contesto della catalisi eterogenea è di primaria importanza l'ottenimento di elevate aree superficiali, indotte migliorando la porosità dei catalizzatori e diminuendo la dimensione delle particelle (Figura 2-4).

Questi parametri hanno destato grande interesse nello studio dei materiali mesoporosi (Arbiol et al. 2002⁶⁰, 2004⁶¹ e Rossinyol et al. 2005⁶², 2007⁶³) e possono inoltre essere modificati a seconda delle applicazioni pratiche; si tratta quindi di sistemi piuttosto versatili⁶⁴.

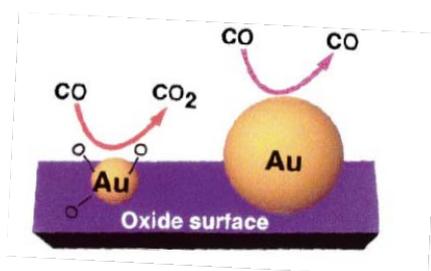


Figura 2-4 Le particelle di oro nanometriche mostrano attività catalitiche non rilevate per dimensioni micrometriche.

Materiali a base di ossido di cerio drogato sono stati studiati in particolare per processi, quali l'ossidazione del CO, Catalytic Wet Oxidation (CWO) dei fenoli, riduzione del SO_2 e ossidazione del metano.

Un'altra importante proprietà del CeO_2 è stata mostrata nel momento in cui viene sintetizzato con dimensioni nanometriche; viene favorita, ad esempio, la reazione di ossidazione del CO ⁶⁵ e si verifica anche un aumento della conducibilità elettronica⁶⁶.

Recenti studi hanno evidenziato che i catalizzatori Au-CeO₂ sono attivi per l'ossidazione selettiva di alcoli ad aldeidi e chetoni, per l'ossidazione di aldeidi ad acidi carbossilici in condizioni relativamente blande ed in assenza di solventi, utilizzando ossigeno senza la necessità di aggiungere una base⁶⁷.

Per questo motivo si è cominciato a studiare il CeO₂ come catalizzatore nell'ossidazione dell'alcol benzilico⁶⁸.

Dal momento che morfologia, struttura, porosità ed area superficiale sono fondamentali nell'attività catalitica, sono state studiate reazioni di ossidazione utilizzando sistemi a base di CeO₂ mesoporoso, ottenuto mediante l'uso di agenti templanti.

Questa particolare caratteristica rende il sistema molto stabile termicamente e favorisce la formazione di difetti sulla superficie.

Il CeO₂ mesoporoso è ottimo nelle ossidazioni preferenziali del CO (PROX) condotte in atmosfera ricca di idrogeno, al fine di rimuovere da quest'ultimo la massima quantità possibile di CO⁶⁹; lo è anche nello stoccaggio di O₂⁷⁰, oltre che nelle celle a combustibile⁷¹.

Weihua e altri⁷² hanno studiato l'attività catalitica di un sistema di CuO supportato su CeO₂ mesoporoso proprio nella reazione di ossidazione del CO, mentre Watanabe e altri⁷³ si sono occupati di catalizzatori di Ni-Fe supportati su CeO₂-Zr mesoporoso per la reazione di Water-Gas Shift.

- ¹ X.S. Zhao, G.Q. Lu and G.J. Millar, *Ind. En. Chem. Res.*, **1996**, 35, 2075.
- ² M.R. Manton and J. C. Davidtz, *J. Catal.*, **1979**, 60, 156.
- ³ T. Yanagisawa, T. Schimizu, K. Kiroda and C. Kato, *Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 998.
- ⁴ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710.
- ⁵ A. Corma, *Top. Catal.*, **1997**, 4, 249.
- ⁶ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Shepperd, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
- ⁷ P.T. Tanev and P.J. Pinnavaia, *Sci.*, **1995**, 267, 865.
- ⁸ P.T. Tanev, M. Chibwe and T.J. Pinnavaia, *Nature*, **1994**, 368, 321.
- ⁹ S.A. Bagshaw, E. Prouzet and T.J. Pinnavaia, *Sci.*, **1995**, 269, 1242.
- ¹⁰ T.R. Pauly, Y. Liu, T.J. Pinnavaia, S.J.L. Billinge and T.P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 38, 121.
- ¹¹ K. Cassiers, T. Linssen, P. Cool and E.F. Vantant, *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **2003**, 103, 121.
- ¹² P.T. Tanev and T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2068.
- ¹³ J.L. Blin, A. Léonard and B.L. Su, *Chem. Mater.*, **2001**, 10, 3542.
- ¹⁴ C. Boissière, A. Larbot and E. Prouzet, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1937.
- ¹⁵ D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Sci.*, **1998**, 279, 548.
- ¹⁶ M. Kruk, M. Jaroniec and A. Sayari, *Phy. Chem. B*, **1997**, 110, 583.
- ¹⁷ K. Milyazawa and S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **2000**, 10, 2121.
- ¹⁸ J.M. Kim, Y. Sakamoto, Y.K. Hwang, Y.U. Kwon, O. Terasaki, S.E. Park and G.D. Stucky, *J. Phys. Chem.*, **2002**, 106, 2552.
- ¹⁹ P.H. Pandya, R.V. Jasra, B.L. Newalkar and P.N. Bhatt, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 77, 67.
- ²⁰ J.S. Hu, L.S. Zhong, W.G. Song and L.J. Wan, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2977.
- ²¹ R. Ryoo, S.H. Joo and S. Jun, *J. of Phy. Chem. B.*, **1999**, 103, 7743.
- ²² A. Rumpelcker, F. Kleitz, E.L. Salabas and F. Schüth, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 485.
- ²³ F. Jiao, A.H. Hill, A. Harrison, A. Berko, A.V. Chadwick and P.G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5262.
- ²⁴ C. Dickinson, W. Zhou, R.P. Hodgkins, J. Shi, D. Zhao and H. He, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3088.
- ²⁵ S.C. Laha and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, **2003**, 17, 2138.
- ²⁶ L.S. Zhong, J.S. Hu, H.P. Liang, A.M. Cao, W.G. Song and L.J. Wan, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 2426.
- ²⁷ A.M. Cao, J.S. Hu, H.P. Liang, W.G. Song and L.J. Wan, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 15858.
- ²⁸ Q. Liu, W.M. Zhang, Z.M. Cui, B. Zhang, L.J. Wan and W.G. Song, *Mesopor. Micropor. Mater.*, **2007**, 100, 233.
- ²⁹ G.J. Zhang, Z.R. Shen, M. Liu, C.H. Gou, P.C. Sun, Z.Y. Yuan, B.H. Li, D.T. Ding and T.H. Chen, *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, 110, 25782.
- ³⁰ D.M. Lyons, T.A. Crowley, K.J. Ziegler, D. Erts, A. Olin, M.A. Morris and J.D. Holmes, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3518.

- ³¹ T. He, D.R. Chen, X.L. Jiao and Y.L. Wang, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1078.
- ³² Y.H. La, M.P. Stoykovich, S.M. Park and P.F. Nealey, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 4538.
- ³³ P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Nature*, **1998**, 396, 152.
- ³⁴ A. Sayari and P. Liu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1997**, 12, 149.
- ³⁵ Y. Yamauchi, N. Suzuki, L. Radhakrishnan and L. Wang, *Chem. Rec.*, **2009**, 9, 321.
- ³⁶ M. Tiemann, *Chem. Mater.*, **2007**, 20, 961.
- ³⁷ Y. Wan, H. Yang and D. Zhao, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39, 423.
- ³⁸ B.J. Scott, G. Wirnsberger and G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3140.
- ³⁹ H. Yang and D. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 423.
- ⁴⁰ L.S. Zhong, J.S. Hu, A.M. Cao, Q. Liu, W.G. Song and L.J. Wan, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 1648.
- ⁴¹ M. Brigante and P.C. Schulz, *J. Chem. Eng.*, **2012**, 191, 563.
- ⁴² H.J. Shin, R. Ryoo, Z. Liu and T.O. Erasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1246.
- ⁴³ K. Lee, Y. Kim, S.B. Han, H. Kang, S. Park, W.S. Seo, J.T. Park, B. Kim and S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6844.
- ⁴⁴ B. Tian, X. Liu, H. Yang, S. Xie, C. Yu, B. Tu and D. Zhao, *Adv. Mater.*, **2003**, 151, 370.
- ⁴⁵ S.H. Joo, S. Jun and R. Ryoo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 153, 44.
- ⁴⁶ F. Gao, Q. Lu and D. Zhao, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 739.
- ⁴⁷ W. Shen, J. Shi, H. Chen, J. Gu, Y. Zhu and X. Dong, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 390.
- ⁴⁸ M. Lundberg, B. Skarman and L.R. Wallenberg, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, 69, 187.
- ⁴⁹ D. Terribile, A. Trovarelli, C.D. Leitenburg and G. Dolcetti, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2676.
- ⁵⁰ D.M. Lyons, J.P. McGrath and M.A. Morris, *J. Phys. Chem.*, **2003**, 107, 4607.
- ⁵¹ R.S. Yuan, X.Z. Fu, X.C. Wang, P. Liu, L. Wu, Y.M. Xu, X.X. Wang and Z.Y. Wang, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 4700.
- ⁵² J.H. Smatt, C. Weidenthaler, J.B. Rosenholm and M. Linden, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1443.
- ⁵³ Q. Dong, H.L. Su, F. Song, D. Zhang and N. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, 90, 376.
- ⁵⁴ S.C. Laha and R. Ryoo, *Chem. Comm.*, **2003**, 10, 2138.
- ⁵⁵ P. Ji, J. Zhang, F. Chen and M. Anpo, *J. Phys. Chem.*, **2008**, 112, 17809.
- ⁵⁶ P. Bera, K.C. Patil, V. Jayaram, G.N. Subbanna and M.S. Hegde, *J. Catal.*, **2000**, 196, 293.
- ⁵⁷ A.M.T. Silva, R.R.N. Marques and R.M. Quinta-Ferreira, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, 47, 269.
- ⁵⁸ S. Scir, S. Minic, C. Crisafulli, C. Satriano and A. Pistone, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**, 40, 43.
- ⁵⁹ J. Niu, A. Azfer, L.M. Rogers, X. Wang and P.E. Kolattukudt, *Cardiovasc. Res.*, **2007**, 73, 549.
- ⁶⁰ J. Arbiol, A. Cabot, J.R. Morante, F. Chen and M. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 3449.
- ⁶¹ J. Arbiol, E. Rossinyol, A. Cabot, F. Peirò, A. Cornet, J.R. Morante, F. Chen and M. Liu, *Electrochem Solid State Lett*, **2004**, 7, 17.
- ⁶² E. Rossinyol, J. Arbiol, F. Peirò, A. Cornet, J.R. Montante, B. Tian, T. Bo and D. Zhao, *Sens Act B*, **2005**, 109, 57.
- ⁶³ E. Rossinyol, A. Prim, E. Pellicer, J. Arbiol, F. Hernández-Ramírez, F. Peirò, A. Cornet, J. R. Morante, L.A. Solovyov, B. Tian, T. Bo and D. Zhao, *Advanced Functional Mat.*, **2007**, 17, 1801.

- ⁶⁴ E. Rossinyol, E. Pellicer, A. Prim, S. Estradé, J. Arbiol, F. Peirò, A. Cornet and J. R. Morante, *J. nanopart. Res.*, **2008**, 10, 369.
- ⁶⁵ W.Y. Zhanf, R. Si, C.S. Liao, C.H. Yan, C.X. Xiao and Y.J. Kou, *J. Phys. Chem.*, **2003**, 107, 10159.
- ⁶⁶ R.T. Leah, N.P. Bandon and P.J. Aguiar, *Pow. Source.*, **2005**, 145, 336.
- ⁶⁷ A. Abad, A. Corma and H. Garcia, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 212.
- ⁶⁸ D.I. Enache, D.W. Knoght and G.J. Hutchings, *Catal. Lett.*, **2005**, 103, 43.
- ⁶⁹ Z. Liu, Y. Yang, J. Mi, X. Tan and C. Lv, *J. Hydrog. Energy*, **2013**, 38, 4445.
- ⁷⁰ S. Abdollahzadeh-Ghom, C. Zamani, T. Andreu, M. Epifani and J.R. Morante, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**, 108, 32.
- ⁷¹ E. Rossinyol, E. Pellicer, A. Prim, S. Estradé, J. Arbiol, F. Peirò, A. Cornet and J.R. Morante, *J. Nanopart. Res.*, **2008**, 10, 369.
- ⁷² S. Weihua, D. Xiaoping, Z. Yufng, C. Hangrong and S. Jianlin, *Mesopor. Micropor. Mater.*, **2005**, 85, 157.
- ⁷³ K. Watanabe, T. Miyao, K. Higashiyma, H. Yamashita and M. Watanabe, *Catal. Commun.*, **2011**, 12, 976.

CAPITOLO 3

Ossidazione di alcoli in fase liquida

3.1 Introduzione

Negli ultimi anni un enorme sforzo è stato dedicato allo sviluppo di nuovi catalizzatori solidi eterogenei, efficaci nell'ossidazione selettiva di alcoli per la produzione di molecole utilizzabili in chimica fine.

L'obiettivo prefissato è quello di sostituire i tradizionali reagenti stechiometrici inorganici, quali KMnO_4 e K_2CrO_4 , che, lavorando in fase omogenea, generano rifiuti acquosi contenenti grandi quantità di sali inorganici¹. Per questo motivo lo sviluppo di catalizzatori eterogenei non solo semplifica i processi separativi e di recupero del catalizzatore ma risulta importante anche dal punto di vista ambientale.

Questi sistemi permettono inoltre l'utilizzo di un ossidante che non provoca danni all'ambiente.

Una sfida importante nell'ossidazione in fase liquida con catalizzatori solidi è quella di impedire la lisciviazione (leaching) delle specie attive. Infatti i reagenti ed in particolare i sottoprodotti, quali gli acidi carbossilici, sono spesso eccellenti agenti chelanti, che vanno ad accelerare la dissoluzione e la disattivazione dei catalizzatori².

Attualmente si conoscono diversi materiali catalitici solidi (metalli supportati) ed eterogeneizzati (complessi metallici immobilizzati) applicabili per le trasformazioni di alcoli in fase liquida a composti carbonilici e ad acidi carbossilici.

3.2 Ossidazione di alcoli con catalizzatori supportati

Negli ultimi anni notevoli sforzi sono stati concentrati nello studio della reazione di ossidazione di alcoli e polioli con catalizzatori supportati a base di metalli nobili come ad esempio, palladio, platino ed oro.

I metalli del gruppo del platino, ad esempio, possono attivare alcoli e ossigeno molecolare in condizioni blande e produrre i corrispondenti composti carbonilici o acidi carbossilici con rese elevate³. Questo fenomeno è particolarmente evidente quando vengono utilizzati sistemi bi- o multi-metallici, poiché sono più attivi e selettivi⁴.

I catalizzatori più comunemente utilizzati sono costituiti da Pt o Pd come elementi attivi, spesso supportati su carbone attivo o allumina⁵. L'utilizzo di promotori come Bi e Pb può portare ad un aumento della velocità di reazione, come accade ad esempio, nell'ossidazione del difenil metanolo a benzofenone; la presenza di Bi porta ad un aumento della resa dal 1,5 % al 99 %⁶.

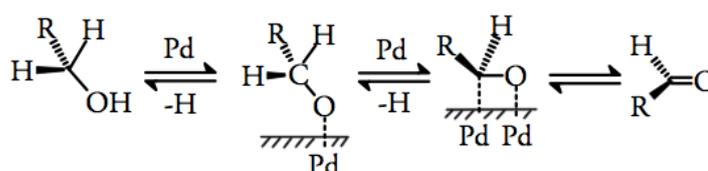
Anche l'ossidazione degli alcoli catalizzata da oro è di grande interesse poiché soddisfa la maggior parte delle richieste della green chemistry, permettendo l'utilizzo di un mezzo acquoso e di O₂ o aria come ossidante, di facile reperibilità.

Per comprendere al meglio le elevate prestazioni della catalisi dell'oro per l'ossidazione degli alcoli, Kaneda e i suoi collaboratori hanno correlato l'attività catalitica di questo sistema con alcuni catalizzatori a base di palladio supportato su nanoparticelle di idrossiapatite (Pd-HAP)⁷. Per l'ossidazione del 1-feniletanolo in atmosfera di O₂ sono stati ottenuti un TON di 236 000 mol alcol per mole di Pd ed un TOF di 9800 h⁻¹. Nonostante le nanoparticelle di palladio presentino un TOF più elevato rispetto a quello di oro a 160 °C, alcuni catalizzatori come Au-CeO₂ diventano più attivi del Pd a 120 °C. In generale si può affermare che l'oro è il miglior catalizzatore, in quanto in condizioni di reazione più blande favorisce l'ossidazione selettiva del gruppo ossidrilico per una più ampia gamma di alcoli rispetto al Pd.

3.2.1 Meccanismo di reazione

Per quanto concerne i catalizzatori del gruppo del platino, i meccanismi proposti per la reazione di ossidazione degli alcoli possono essere divisi in tre gruppi.

➤ Adsorbimento dell'alcol e successiva deidrogenazione in due stadi (Schema 3-1).



Schema 3-1 Meccanismo classico di deidrogenazione per l'ossidazione di alcol su catalizzatori del gruppo del Pt⁸.

Tale reazione è accelerata in ambiente basico e il ruolo dell'ossigeno è quello di ossidare l'idrogeno coprodotto, quindi spostare l'equilibrio verso il composto carbonilico e liberare i siti attivi occupati.

➤ Interazione diretta delle specie ossidanti con il reagente o con l'intermedio parzialmente deidrogenato, entrambi adsorbiti sul catalizzatore (stadio limitante)³.

➤ Meccanismo della classica deidrogenazione degli alcoli. In questo caso si presume che il ruolo chiave dell'ossigeno sia quello di sopprimere la disattivazione del catalizzatore, causata dal forte adsorbimento di sottoprodotti come ad esempio, il CO⁹. Secondo questo modello, quindi, il ruolo primario dell'O₂ è quello di ripulire la superficie del catalizzatore o di prevenire la decomposizione del substrato organico e non quello di ossidare l'idrogeno coprodotto durante la reazione.

Per quanto riguarda invece il meccanismo di ossidazione aerobica degli alcoli utilizzando catalizzatori a base di Au, è ormai consolidato che il primo stadio di reazione sia la formazione dell'alcolato per deidrogenazione dell'ossidrilico da parte della fase attiva del catalizzatore.

Vi sono alcune prove di marcatura isotopica al deuterio e di influenza dei sostituenti elettron attrattori e donatori sugli alcoli benzilici che indicano che lo stadio successivo e limitante della reazione sia il trasferimento dell'idruro dal carbonio legato al gruppo alcolico al metallo¹⁰. Questo trasferimento è un meccanismo concertato ma asincrono con la formazione del doppio legame C=O.

Successivamente con l'aggiunta di O₂ nella cella di reazione, il legame metallo-idruro scompare e si viene a formare acqua. Attualmente i dettagli di come il metallo-idruro si trasformi in acqua ed in un atomo di metallo libero è un punto chiave che merita uno studio dettagliato perché questo fenomeno può anche essere utile in processi apparentemente non correlati, quali, ad esempio, la sintesi di perossidi o la scissione dell'acqua per la produzione di energia.

In accordo con questi dati, Davis e altri¹¹ hanno studiato una possibile cinetica delle reazioni di ossidazione dell'etanolo e del glicerolo ad acidi carbossilici.

Esperimenti con molecole marcate di ¹⁸O₂ e H₂¹⁸O hanno confermato che gli atomi di ossigeno incorporati nel prodotto finale provengono dagli ioni idrossido e non dall'ossigeno molecolare. Inoltre è stata dimostrata l'importanza fondamentale della presenza di una base nelle reazioni catalizzate dall'oro, mediante calcoli con studi teorici

delle energie di attivazione dei vari possibili stadi di reazione su piani reticolari di Au (111) e Pd (111) (Tabella 3-1).

Step #	Step	Au(111)		Pt(111)	
		ΔH_{RXN}	E_{ACT}	ΔH_{RXN}	E_{ACT}
1	$CH_3CH_2OH^* + * \rightarrow CH_3CH_2O^* + H^*$	+196	204	+98	116
2	$CH_3CH_2OH^* + OH^* \rightarrow CH_3CH_2O^* + H_2O^*$	+13	22	-5	18
3	$CH_3CH_2O^* + * \rightarrow CH_3CHO^* + H^*$	-40	46	-62	15
4	$CH_3CH_2O^* + OH^* \rightarrow CH_3CHO^* + H_2O^*$	-222	12	-165	24
5	$CH_3CHO^* + OH^* \rightarrow CH_3CHOOH^* + *^*$	-33	5	-5	5
6	$CH_3CHOOH^* + * \rightarrow CH_3COOH^* + H^*$	-151	21	-154	13
7	$CH_3CHOOH^* + OH^* \rightarrow CH_3COOH^* + H_2O^*$	-334	29	-258	17

The * represents a catalytic site on the surface. All values in $kJ\ mol^{-1}$.²³

Tabella 3-1 ΔH di reazione e energie di attivazione per l'ossidazione dell'etanolo calcolate su Au (111) e Pd (111) in acqua.

Davis ha ipotizzato infine vari possibili meccanismi di reazione per la trasformazione del metallo idruro in acqua (Tabella 3-2) ad opera dell'ossigeno molecolare, che funge quindi da rigeneratore di ioni idrossido e non da diretto ossidante dell'alcol per dissociazione atomica sulla superficie dell'oro, in quanto l'energia di attivazione per questo stadio sarebbe troppo elevata.

Step #	Step	Au(111)	Pt(111)
		E_{ACT}	E_{ACT}
1	$O_2^* + H_2O^* \rightarrow OOH^* + OH^*$	16	18
2	$OOH^* + * \rightarrow O^* + OH^*$	83	52
3	$OOH^* + H_2O^* \rightarrow H_2O_2^* + OH^*$	48	41
4	$H_2O_2^* + * \rightarrow OH^* + OH^*$	71	29
5	$OH^* + H^* \rightarrow H_2O^* + *$	39	30

The * represents a catalytic site on the surface.²³

Tabella 3-2 Ruolo dell' O_2 nell'ossidazione degli alcoli. Energie di attivazione calcolate su Au (111) e Pd (111) in acqua.

3.2.2 Disattivazione del catalizzatore

La disattivazione del catalizzatore durante la reazione di ossidazione in fase liquida di alcoli è stata attribuita a tre ragioni principali di seguito discusse.

- Presenza di sovra-ossidazione del metallo, ovvero i siti attivi vengono bloccati da molti atomi di ossigeno fortemente adsorbiti; si tratta del fenomeno di disattivazione più frequentemente osservato durante l'ossidazione aerobica¹².
- Formazione di sottoprodotti ed il loro forte adsorbimento sui siti attivi¹³.
- Sinterizzazione o solubilizzazione della fase attiva (leaching) delle particelle di metallo. Questi due fenomeni provocano una disattivazione irreversibile.

3.2.3 Effetto della base

La presenza di una base è in molti casi essenziale per una reazione di ossidazione di un alcol.

Prati e Rossi infatti sono stati i primi a dimostrare che gli alcoli, in particolare i dioli e gli zuccheri, possono essere ossidati ai corrispondenti acidi con catalizzatori di oro, solo in presenza di una base¹⁴.

Un'osservazione analoga è stata riportata anche da Carretin e altri: il 100% di selettività a glicerato di sodio è stato osservato nella reazione di ossidazione del glicerolo quando la reazione è stata condotta con l'aggiunta di NaOH, mentre in assenza di questa non è stata osservata alcuna conversione¹⁵.

Tuttavia alcuni sistemi possono anche essere attivi in assenza di base. Ad esempio, si è notato che i catalizzatori, quali Au/Ga₃Al₃O₉, possono eseguire l'ossidazione aerobica di alcol a temperatura ambiente senza l'aggiunta di una base, come anche l'ossidazione di etanolo ad acido acetico.

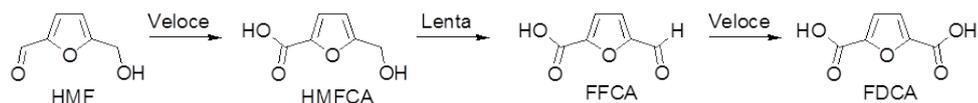
Nonostante ciò, in molti casi è risultato evidente che l'aggiunta di una base provochi un aumento della velocità di reazione.

3.3 Ossidazione del HMF ad acido 2,5 - furandicarbossilico (FDCA)

Negli ultimi anni lo studio di catalizzatori solidi nell'ossidazione del HMF al corrispettivo diacido (FDCA) ha destato grande interesse.

Corma e altri¹⁶ hanno infatti comparato la maggiore efficienza del catalizzatore Au-CeO₂ (100 % di resa in FDCA dopo 8 ore) nell'ossidazione aerobica del HMF a FDCA rispetto ad altri sistemi, quali Au-TiO₂, Au-Fe₂O₃ o Au-C. Questo studio ha inoltre evidenziato come sia fondamentale l'utilizzo di una base¹⁷.

Il meccanismo di reazione, generalmente riportato in letteratura per i sistemi a base di oro (Schema 3-2), prevede la formazione di due intermedi: l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCFA) e l'acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA)¹⁸. La velocità di reazione per la formazione del primo intermedio risulta elevata, mentre lo stadio lento del processo sembra essere la sintesi del secondo intermedio, che poi si converte velocemente a FDCA.



Schema 3-2 Schema di reazione di ossidazione del HMF a FDCA¹⁹.

Sono stati inoltre studiati la stabilità ed il riutilizzo del catalizzatore Au-CeO₂, che hanno mostrato una riduzione della degradazione ed un aumento della stabilità del sistema, modificando nel tempo la temperatura di conduzione della reazione.

Christensen e altri²⁰ hanno studiato invece l'ossidazione del HMF a FDCA in presenza di una base, a 30 °C e con 20 bar di O₂ come ossidante. Il catalizzatore utilizzato è Au-TiO₂ e porta ad una resa in FDCA del 71 % in 18 ore. Il ruolo della base è quello di evitare la disattivazione del catalizzatore e di stabilizzare il diacido prodotto nella sua forma anionica²¹. Riducendo la pressione di O₂ e la quantità di base aggiunta, la resa nel diacido (FDCA) si abbassa notevolmente se confrontata con quella del primo intermedio di reazione, l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCFA).

Nonostante l'oro presenti una buona attività catalitica, tende a disattivarsi molto rapidamente¹⁶ a causa di un adsorbimento irreversibile degli intermedi della reazione^{22,23}. Per superare questo limite, Villa e altri²⁴ hanno studiato l'ossidazione del HMF a FDCA utilizzando catalizzatori bimetallici Au/Pd e Au/Pt, entrambi supportati su carbone²⁵. Il primo sistema citato è risultato essere molto più attivo del secondo, portando ad una resa del 100 % in FDCA dopo 2 ore, contro le 4 ore necessarie al campione Au/Pt-C.

Entrambi i catalizzatori presentano inoltre un'attività catalitica migliore rispetto ai corrispondenti monometallici.

I test di stabilità compiuti sui catalizzatori bimetallici hanno mostrato che all'aumentare della quantità di oro presente, sia l'attività che la stabilità del sistema rimangono elevate per ben cinque riusi, permettendo così di eliminare il fenomeno di disattivazione del catalizzatore monometallico Au-C.

Pasini e altri hanno invece mostrato un aumento di attività quando viene aggiunto il rame al catalizzatore di oro¹⁹. Si parla di effetto sinergico, che si ha per i sistemi a base di oro in seguito all'aggiunta di rame, nella reazione di ossidazione del HMF a FDCA.

Tale fenomeno è particolarmente evidente in termini di stabilità e di resistenza all'avvelenamento del catalizzatore. I sistemi di Au/Cu supportati su TiO₂ sono inoltre risultati più reattivi e selettivi rispetto ai corrispondenti monometallici (Au-TiO₂ e Cu-TiO₂)²⁶.

Il catalizzatore Au/Cu-TiO₂ può anche essere facilmente recuperato mediante filtrazione e riutilizzato senza che si abbia lisciviazione (leaching) e agglomerazione delle nanoparticelle metalliche.

- ¹ J.T. Thomas and R. Raja, *Annual Review of Material Research*, **2005**, 35, 315.
- ² M. Besson and P. Gallezot, *Catal. Today*, **2003**, 81, 547.
- ³ T. Mallat and A. Baiker, *Catal. Today*, **1994**, 19, 247.
- ⁴ M. Besson and P. Gallezot, *Catal. Today*, **2000**, 57, 127.
- ⁵ H. Pinxt, B. Kuster and G. Marin, *Appl. Catal.*, **2000**, 57, 127.
- ⁶ T. Mallat, Z. Bodnar and A. Baiker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 70, 377.
- ⁷ K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani and J.K. Kaneda, *Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10657.
- ⁸ P. Vinke, H.E. van Dam and H. Van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1990**, 55, 147.
- ⁹ C. Keresszegi, T. Bugi, T. Mallat and A. Baiker, *J. Of Catal.*, **2002**, 211, 244.
- ¹⁰ A. Corma and H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2096.
- ¹¹ S.E. Davis, M.S. Ide and R.J. Davis, *Green Chem.*, **2013**, 15, 17.
- ¹² A.P. Markusse, B.F.M. Kuster and J.C. Schouten, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2000**, 158, 215.
- ¹³ A.P. Markusse, B.F.M. Kuster and J.C. Schouten, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, 126, 273.
- ¹⁴ C. Bianchi, F. Porta, L. Prati and M. Rossi, *Top Catal.*, **2000**, 13, 231.
- ¹⁵ S. Carretin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, J.C. Kiely and G.J. Hutchings, *Phys. Chem.*, **2003**, 5, 1329.
- ¹⁶ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Sus. Chem.*, **2009**, 2, 1138.
- ¹⁷ I.S. Nielsen, E. Taaring, K. Egeblad, R. Madsen and C.H. Christensen, *Catal. Lett.*, **2007**, 116, 35.
- ¹⁸ A. Abad, P. Concepcìon, A. Corma and H. Garcia, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 4134.
- ¹⁹ 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, *Green Chem.*, **2011**, 13, 2091.
- ²⁰ Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodley, C.H. Christensen and A. Riisager, *Chem. Sus. Chem.*, **2009**, 2, 672.
- ²¹ M.A. Lilga, R.T. Hallen, J. Hu, J.F. White and M.J. Gray, *US Patent 20080103318*, **2008**.
- ²² S.E. Davis, L.R. Houk, E.C. Tamargo, A.K. Datye and R.J. Davis, *Catal. Today*, **2011**, 160, 55.
- ²³ B.N. Zope and R.J. Davis, *Green Chem.*, **2011**, 13, 3484.
- ²⁴ A. Villa, M. Schiavoni, S. Campisi, G.M. Veith and L. Prati, *Chem. Sus. Chem.*, **2013**, 6, 609.
- ²⁵ N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su and L. Prati, *J. Catal.*, **2006**, 244, 113.
- ²⁶ S. Albonetti, T. Pasini, A. Lolli, M. Blosi, M. Piccinini, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, D.J. Morgan, A.F. Carley, G.J. Hutchings and F. Cavani, *Catal. Today*, **2012**, 195, 120.

CAPITOLO 4

Parte sperimentale

4.1 Introduzione

Questo lavoro di tesi descrive la sintesi e la caratterizzazione di catalizzatori supportati su ossidi di cerio mesoporosi, confrontandoli con quelli ottenuti utilizzando un supporto commerciale.

La sintesi dei supporti mesoporosi prevede la miscelazione del precursore dell'ossido di cerio, ovvero $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ e dell'agente templante solido preformato (SBA-15) in etanolo assoluto seguita da essiccamento e calcinazione. Questi trattamenti in temperatura vengono alternati a diverse lisciviazioni con una soluzione di NaOH; il tutto è stato compiuto al fine di ottenere l'ossido dal rispettivo precursore e rimuovere l'agente templante solido.

I catalizzatori sono stati preparati depositando la fase attiva, costituita da una sospensione colloidale di nanoparticelle monometalliche di oro, la cui sintesi è stata sviluppata in ambiente acquoso, mediante riduzione del precursore del metallo con glucosio in presenza di NaOH e polivinilpirrolidone (PVP) come stabilizzante.

Questi ultimi sono stati preparati per incipient wetness impregnation, che prevede la deposizione della sospensione di oro sul supporto di CeO_2 mesoporoso e commerciale, seguita da un trattamento di essiccamento e in alcuni casi di calcinazione a 300 °C.

Le tecniche utilizzate per la caratterizzazione rispettivamente della sospensione nanoparticellare di oro, del supporto e dei corrispondenti catalizzatori sono le seguenti:

- DLS (Dynamic Light Scattering) per la misura del diametro idrodinamico delle particelle in sospensione;
- XRD (X-Ray Diffraction), sulla sospensione del metallo per confermare l'avvenuta formazione di nanoparticelle di dimensioni ridotte, sul supporto per verificare

l'effettiva formazione di CeO₂ e sul catalizzatore per valutare il diametro medio dei cristalliti di oro con l'equazione di Scherrer;

- XRF (X-Ray Fluorescence), per valutare la %_{wt} di SiO₂ residuo, dovuto alla non completa eliminazione dell'agente templante solido (SBA-15);
- misure porosimetriche dei supporti mesoporosi e dei catalizzatori, sfruttando la teoria BET e BJH;
- HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) e STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) per la stima delle dimensioni medie dei cristalliti, per la valutazione del tipo di fasi presenti, per studiare gli effetti della presenza di SiO₂ sulle dimensioni delle nanoparticelle¹;
- Riduzione in programmata di temperatura (TPR) per valutare il comportamento redox sia dei supporti, che dei rispettivi catalizzatori.

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per lo studio della reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). Sono state inoltre sintetizzate delle particelle bimetalliche Au, Pd e Au-Pd (sia lega che core-shell) per valutare in che modo la formazione di diverse fasi attive influenzi la reattività ed il meccanismo di reazione. Tali nanoparticelle sono state caratterizzate mediante DLS, HRTEM, STEM, XRF e XRD.

4.2 Materie prime utilizzate

In Tabella 4-1 si riporta l'elenco dei composti e delle materie prime utilizzati nella sintesi dei supporti di CeO₂ mesoporoso, nella preparazione dei rispettivi catalizzatori e nell'esecuzione dei test catalitici.

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
Polivinilpirrolidone (PVP 25K) (C₆H₉NO)_n	Solido bianco	114,10	-	Sigma- Aldrich
NaOH	Pellets	40,00	99,000	Sigma- Aldrich
HAuCl₄ * 3H₂O	Solido giallo	393,83	99,999	Sigma- Aldrich
PdCl₂	Solido marrone	177,30	≥ 99,999	Sigma- Aldrich
D-(+)-glucosio (C₆H₁₂O₆)	Solido bianco	180,00	99,900	Fluka
CeO₂ – 50 commerciale	Solido bianco	172,11	99,950	Evonik
Ce(NO₃)₃ * 6 H₂O	Solido bianco	434,22	99,999	Sigma- Aldrich
Etanolo	Liquido incolore	46,00	> 99,900	Sigma- Aldrich
TEOS	Liquido incolore	208,33	99,999	Sigma- Aldrich
5-idrossimetilfurfurale (HMF)	Solido giallo	126,10	99,000	Alfa Aesar
Acido 5-formil-2- furancarbossilico (FFCA)	Solido grigio	140,10	99,999	Toronto Research Chemicals
2,5-diformilfurano (DFF)	Solido giallo	124,10	99,999	Toronto Research Chemicals

Tabella 4-1 Caratteristiche generali delle materie prime utilizzate.

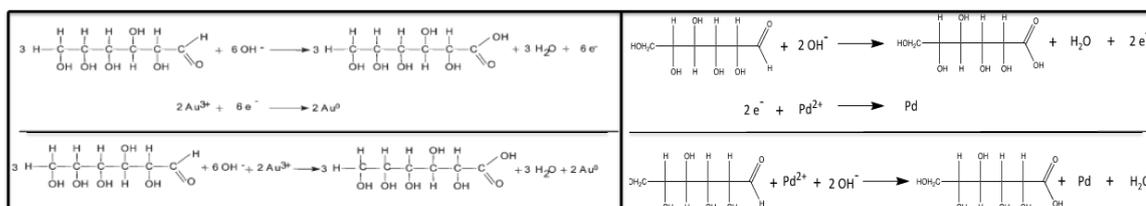
4.3 Sintesi delle nanoparticelle di oro e oro-palladio

Per eseguire la sintesi della sospensione di nanoparticelle di oro, palladio e Au-Pd in lega, è stato utilizzato un metodo già ottimizzato in prove precedenti^{2,3}.

La procedura prevede la preparazione di una soluzione acquosa contenente NaOH e l'agente stabilizzante, il polivinilpirrolidone (PVP, Figura 5-12), seguita dal riscaldamento del sistema fino alla temperatura di reazione (95 °C).

Una volta raggiunta tale temperatura, si aggiunge sotto agitazione il glucosio (riducente) e la soluzione del precursore del metallo (HAuCl₄ o HAuCl₄ e PdCl₂ nel caso del sistema bimetallico), ottenendo in soli 2,5 minuti la rapida nucleazione delle nanoparticelle.

La formazione della fase metallica, come si può osservare nello Schema 4-1, avviene mediante riduzione da parte del glucosio, il cui potere riducente viene aumentato dalla presenza di NaOH.



Schema 4-1 Reazione redox per la sintesi delle nanoparticelle di Au e di Pd⁴.

La concentrazione di metallo totale ($5 \cdot 10^{-3}$ M) è stata mantenuta costante sia nella sintesi delle nanoparticelle monometalliche sia di quelle bimetalliche Pd-Au.

Gli altri reagenti sono stati aggiunti con rapporti molari già ottimizzati precedentemente sia per quanto riguarda le nanoparticelle di oro che di palladio.

I rapporti molari utilizzati sono riportati di seguito: [PVP]/[Au³⁺] = 2,75; [NaOH]/[Au³⁺] = 8; [glucosio]/[Au³⁺] = 4; [PVP]/[Pd²⁺] = 5,50; [NaOH]/[Pd²⁺] = 8 e [glucosio]/[Pd²⁺] = 2. 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 [Pd ²⁺]	% mol [Au ³⁺]	[PVP]/[Pd ²⁺]+[Au ³⁺]	[NaOH]/[Pd ²⁺]+[Au ³⁺]	[glucosio]/[Pd ²⁺]+[Au ³⁺]
Pd	100	0	5,50	8,00	2,00
Pd ₁ Au ₆	14	86	3,14	8,00	2,00
Au	0	100	2,75	8,00	2,00

Tabella 4-2 Rapporti molari tra reagenti e metallo.

La reazione è stata realizzata in un pallone a tre colli, dotato di termometro, refrigerante ed ancoretta magnetica.

Per portare in temperatura il sistema di reazione, il pallone è stato immerso in un bagno di glicole posto su una piastra riscaldante.

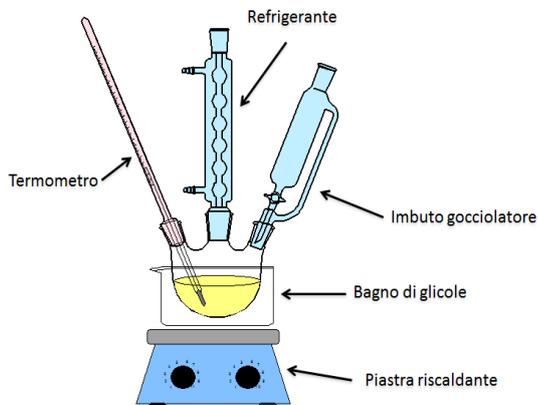


Figura 4-1 Rappresentazione schematica dell'apparato utilizzato per la sintesi delle nanoparticelle.

Si descrive, a titolo di esempio, la procedura sperimentale per la sintesi dell'oro nanoparticellare.

- Sciogliere in 90 mL di acqua 0,1569 g di PVP e 0,1600 g di NaOH;
- riscaldare la soluzione fino a 95 °C;
- aggiungere rapidamente 0,1800 g di glucosio;
- aggiungere infine la soluzione del precursore del metallo, ottenuta diluendo 0,1969 g di HAuCl₄ in 10 mL di H₂O.

La soluzione vira velocemente dal giallo al rosso, colore tipico dell'oro nanometrico colloidale ed è mantenuta in temperatura per 2,5 minuti.

Alla fine, dopo un raffreddamento in un bagno di ghiaccio, si ottiene una sospensione colloidale stabile all'1,5 %_{wt} di oro.

I diversi stadi della sintesi sopra descritti possono essere schematizzati come segue:

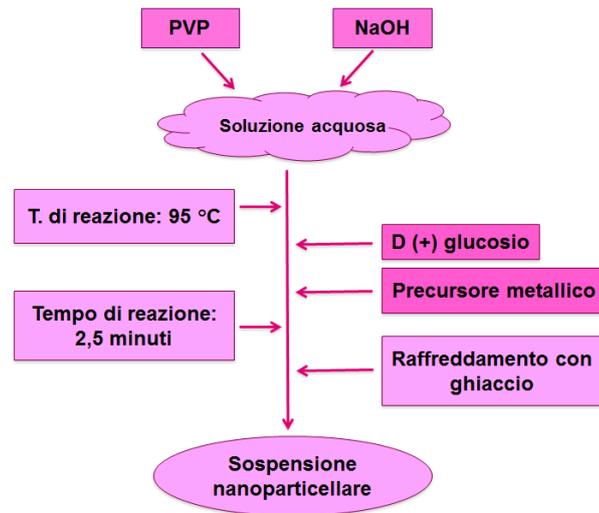


Figura 4-2 Procedura utilizzata per la sintesi della sospensione nanoparticellare di oro.

Le particelle bimetalliche sono state preparate con la stessa metodologia sopra descritta. L'unica differenza è che per disciogliere il precursore di Pd, è necessario aggiungere a caldo 3 gocce di HCl concentrato (soluzione marrone).

Sulla base delle sintesi ottimizzate di oro e palladio è stata messa a punto una procedura sperimentale per la realizzazione di nanosospensioni bimetalliche con morfologia *core-shell*: Au@Pd (oro core - palladio shell) e Pd@Au (palladio core - oro shell), come mostra la Figura 4-3.

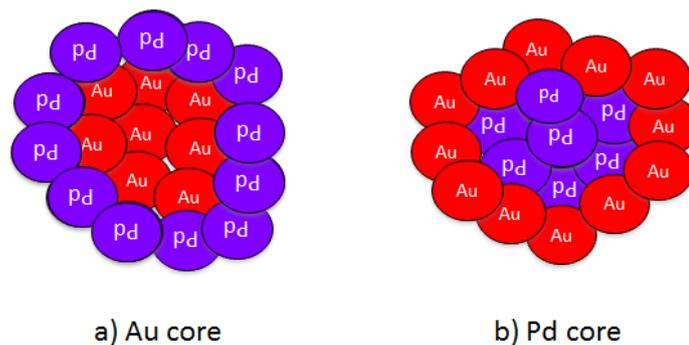


Figura 4-3 Schematizzazione delle nanoparticelle *core-shell*: a – Au@Pd (Au core) e b – Pd@Au (Pd core).

La procedura di sintesi *core-shell* prevede di partire dalla formazione delle nanoparticelle monometalliche (di oro o palladio) mediante la stessa metodologia descritta in precedenza e con gli stessi rapporti molari dei reagenti. Le particelle così ottenute sono state utilizzate come “seme” di nucleazione, formando il *core* (di oro o palladio); a queste dopo 2,5 minuti è stata aggiunta la soluzione del precursore dell'altro metallo, che

accresce su di esse.

Dopo ulteriori 2,5 minuti le sospensioni *core-shell* sono state raffreddate in bagno di ghiaccio; in Figura 4-4 si mostra lo schema della procedura di sintesi.

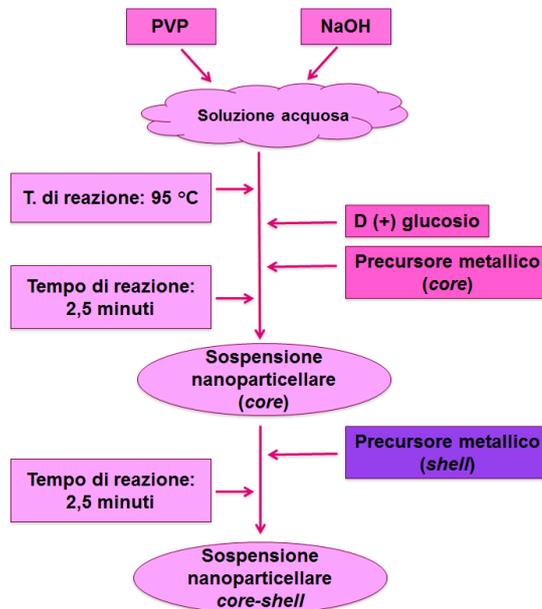


Figura 4-4 Procedura utilizzata per le sintesi bimetalliche *core-shell*.

4.4 Caratterizzazione delle sospensioni nanoparticellari

Le sospensioni di nanoparticelle sono state caratterizzate mediante le tecniche DLS, XRD, HRTEM e XRF, prima di essere depositate sul supporto di CeO₂ o utilizzate in reazione.

In Figura 4-5 si riassumono in modo schematico le operazioni eseguite per la caratterizzazione delle sospensioni sintetizzate.

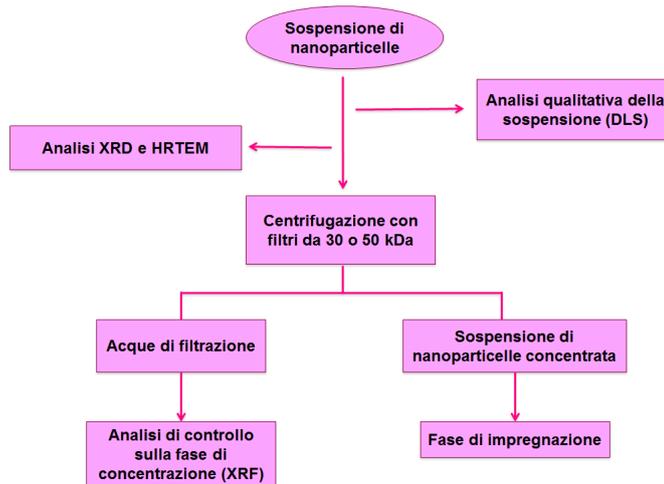


Figura 4-5 Procedura per la caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle di oro.

4.4.1 Dynamic light scattering (DLS)⁵

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, UK).

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 ed è fondata sull'assunzione che ogni particella soggetta al moto casuale di tipo Browniano, investita dalla luce laser, induca 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 alle altre più grandi, 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: tali dimensioni delle particelle possono perciò 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 disposto 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, il quale fornisce i dati sul raggio idrodinamico ($I \propto d^6$, Figura 4-6).

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 generando errori di determinazione.

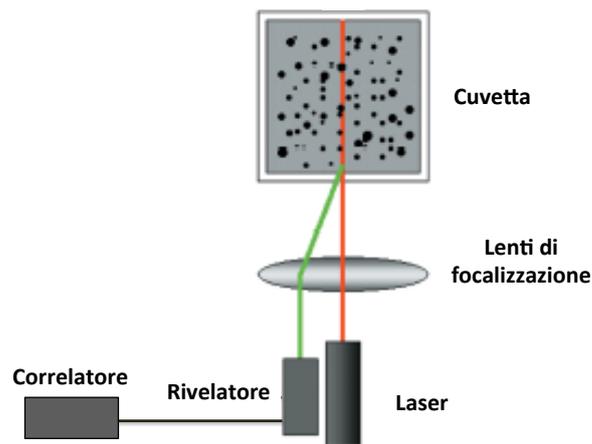


Figura 4-6 Principali componenti del DLS.

Lo strumento misura il diametro idrodinamico delle nanoparticelle (Figura 4-7), 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).

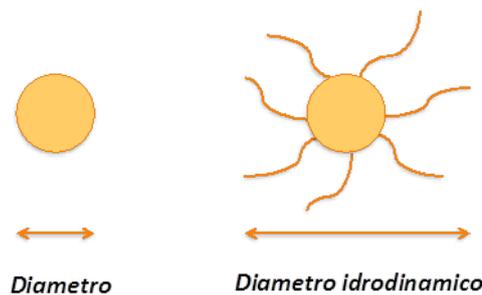


Figura 4-7 Differenza tra diametro idrodinamico e reale di una particella.

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/cm³), 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, portando ad una sottostima delle 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 4-8).

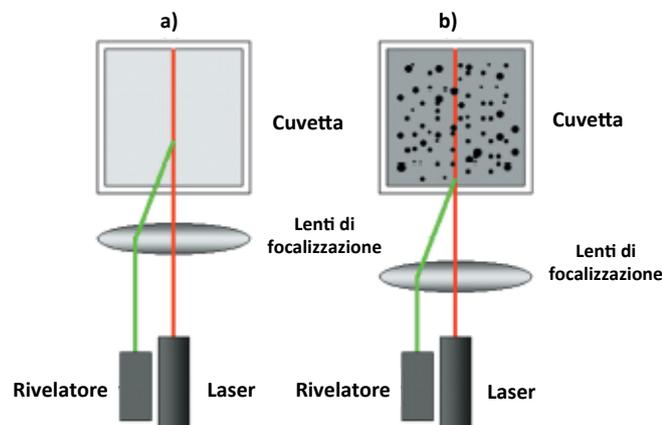


Figura 4-8 Schema delle posizioni di misura consigliate per l'analisi: a) per basse concentrazioni di solido; b) per alte concentrazioni di solido.

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; invece 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 con acqua distillata (10 gocce di sospensione in 10 mL di H₂O), al fine di ottenere concentrazioni inferiori al valore consigliato ed evitare lo scattering multiplo. Si procede disponendo la cuvetta in polistirene con cammino ottico di 1 cm, contenente la sospensione diluita, nell'apposito sito dello strumento; per eseguire l'analisi è necessario impostare nel software la viscosità del solvente ed un parametro strumentale delle particelle da analizzare. Quest'ultimo ha un valore di 0,2 per l'oro e 1,77 per il palladio; per le nanoparticelle bimetalliche occorre ricorrere alla media pesata dei valori dei metalli puri. Il parametro strumentale per la sospensione Pd₁Au₆ è quindi risultato 0,424.

4.4.2 Fluorescenza a Raggi X (XRF)

Le analisi XRF sono di tipo non distruttivo e servono per conoscere la composizione elementare di un campione attraverso lo studio della radiazione di fluorescenza X.

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 4-9 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 ognuno di essi ha diversi livelli energetici e in uno spettro è rappresentata da una riga.

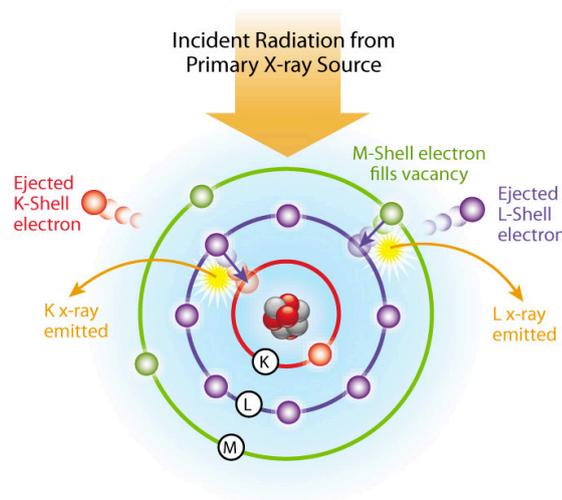


Figura 4-9 Produzione della radiazione caratteristica⁶.

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.

L'analisi qualitativa è quindi possibile mediante l'identificazione delle righe X caratteristiche dell'emissione di ogni elemento chimico, mentre l'analisi quantitativa richiede un'opportuna elaborazione dei dati d'intensità delle diverse righe X emesse, correlati con le analoghe emissioni di campioni standard contenenti quantità conosciute dell'elemento da stimare.

Questa tecnica è stata impiegata per verificare la resa di reazione nella sintesi delle nanoparticelle, ovvero per essere certi che i precursori siano stati completamente ridotti e non rimangano in soluzione come cationi, prelevando un'aliquota della soluzione acquosa filtrata nella fase di concentrazione delle nanoparticelle metalliche. Se tutto il

metallo è stato ridotto in forma nanoparticellare, significa che non saranno presenti metalli allo stato ossidato nella soluzione acquosa che passa attraverso il filtro.

Per eseguire 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. La misura è stata effettuata a pressione ambiente in un flusso di elio.

Preparazione dei campioni

Per effettuare l'analisi XRF è stata concentrata un'aliquota della sospensione nanoparticellare per centrifugazione a 1700 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 di 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 4-3.

Nel nostro caso sono stati utilizzati filtri Millipore Ultracel da 30 kDa per le sospensioni *core-shell* e filtri da 50 kDa per tutte le altre.

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

Tabella 4-3 Correlazione tra il tipo di membrana cellulosa e la dimensione delle nanoparticelle.

La frazione acquosa è stata quindi prelevata e inserita nell'apposita cella di misura per effettuare l'analisi.

4.4.3 Analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD)

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

Quest'analisi permette di determinare:

- la cristallinità di un solido o di un componente;

- le dimensioni dei cristalliti;
- 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.

E' possibile stimare le dimensioni dei cristalliti di fase attiva presenti. L'equazione utilizzata è la seguente:

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

dove $b = \sqrt{B^2 - \beta^2}$ (B = larghezza del riflesso a metà altezza e β = allungamento strumentale), θ è l'angolo di incidenza, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente e K è una costante con un valore intorno a 0,9-1.

Ogni picco di diffrazione è collegato tramite la legge di Bragg ad una certa distanza interplanare d ; per questo motivo dall'analisi di queste distanze, caratteristiche di ogni cella cristallina, è possibile identificare la fase presente, confrontando il diffrattogramma ottenuto con quelli registrati con gli standard JCPDS.

Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical (Figura 4-10), sulle sospensioni nanoparticellari di oro, di palladio e di Au-Pd, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

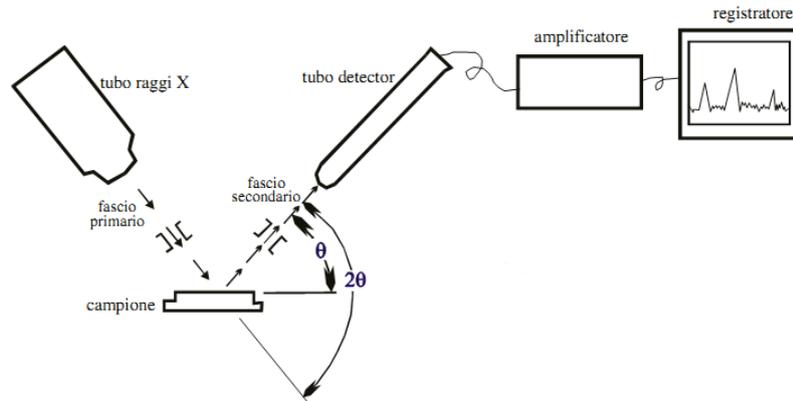


Figura 4-10 Schema di un diffrattometro a raggi X.

Per le sospensioni di nanoparticelle sintetizzate le analisi sono state eseguite con acquisizioni di 10 secondi ogni $0,1^\circ 2\theta$ da 34 a $46^\circ 2\theta$, ovvero nella zona dove cadono i riflessi sia del palladio ($40,4^\circ 2\theta$) che dell'oro ($38,2^\circ 2\theta$).

Preparazione dei campioni

La sospensione nanoparticellare è stata depositata su vetrino, che è stato poi essiccato in stufa a 120°C per diversi minuti.

Per aumentare la concentrazione di metallo e rendere più omogeneo il campione, sono state fatte diverse deposizioni successive.

Si è scelto il vetro poiché essendo amorfo, non genera interferenza con la fase da analizzare.

4.4.4 Analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM)

La microscopia elettronica in trasmissione (HRTEM) è una tecnica mediante la quale un fascio di elettroni viene trasmesso attraverso un campione molto sottile (da 5 a 500 nm). Quest'ultimo è composto da varie sezioni, che poggiano su un piccolo disco generalmente in rame o nichel (del diametro di pochi millimetri), fenestrato di solito a rete in modo che la sezione possa essere osservata tra le sue maglie senza interposizione di vetro, che non sarebbe attraversato dagli elettroni. Questi ultimi, infatti, non possono passare attraverso materiali spessi.

Il microscopio elettronico in trasmissione opera sotto vuoto ($P = 10^{-4}/10^{-5}$ mbar) in assenza di vibrazioni e campi magnetici e fornisce immagini formate dall'interazione degli elettroni trasmessi, che colpiscono uno schermo fluorescente (sensibile agli stessi)

proiettando su di esso un'immagine reale e fortemente ingrandita della porzione di campione attraversata in precedenza. Questo microscopio fornisce le immagini in bianco e nero e permette di ottenere informazioni sulla composizione, tipologia di fasi, grado di cristallinità e dimensioni delle particelle presenti.

Gli elettroni del fascio sono generati da un filamento di tungsteno solitamente attraverso un processo noto come emissione termoionica. Gli elettroni vengono poi accelerati da un potenziale elettrico (100-300 kV) e focalizzati da lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche sul campione.

Il detector STEM, montato sul microscopio elettronico HRTEM, è acronimo di Scan Transmission Electron Microscope e consiste in un sistema di diodi, che vengono posizionati al di sotto del campione, in grado di rilevare il fascio di elettroni primari. Operativamente si posiziona prima il campione nell'apposito porta campione, utilizzando il detector per elettroni secondari e dopo avere preso nota delle sue coordinate, lo si sposta e si procede a posizionare lo STEM detector. Infine si riposiziona il portacampione nella posizione iniziale.

Il potere risolutivo di questo strumento è tale da fornire un'immagine altamente definita che permette quindi di ottenere informazioni su scala nanometrica (0,8 nm).

I campioni sono stati analizzati con un microscopio STEM FEI TECNAI F20, che utilizza un detector HAADF (high angle annular dark field) e lavora ad una potenza di 200 kV.

Le immagini TEM sono state elaborate con il software di analisi ed elaborazione delle immagini ImageJ, sviluppato dalla Research Services Branch (RSB) del National Institute of Mental Health (NIMH), USA.

Queste analisi sono state compiute al fine di confermare l'effettiva formazione della struttura *core-shell* e di studiarne la composizione e la struttura.

Dalle immagini ottenute è stato inoltre possibile ricavare una distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle.

Preparazione del campione

I campioni per le analisi HRTEM sono stati preparati diluendo con acqua le sospensioni e trattandole mediante ultrasuoni per 30 minuti.

La soluzione così ottenuta è stata depositata su un film di carbone supportato su una griglia di rame da 300 mesh ed essiccata a 100 °C.

4.5 Preparazione dei supporti e dei rispettivi catalizzatori

La preparazione dei supporti mesoporosi di ossido di cerio prevede l'utilizzo di un agente templante solido preformato che permette di controllare la morfologia e di ottenere elevate aree superficiali.

La procedura sintetica coinvolge diversi stadi:

- preparazione di una soluzione ottenuta sciogliendo 7.6 g del precursore dell'ossido di cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) in 25 mL di etanolo assoluto;
- miscelazione di 15 mL del campione così ottenuto con 1 g di agente templante preformato (SBA-15) sotto agitazione;
- mantenimento sotto agitazione per 1 ora a temperatura ambiente;
- essiccamento della miscela in stufa a 60 °C per un'intera nottata;
- calcinazione a 500 °C per tre ore;
- aggiunta dei restanti 10 mL di soluzione, preparata inizialmente, al campione sottoposto a trattamento termico, mantenendolo sotto agitazione per un'ora a temperatura ambiente;
- essiccamento a 60 °C per un'intera notte;
- calcinazione a 500 °C per tre ore;
- lisciviazione con 25 mL di NaOH 2 M a 50 °C per un ora sotto agitazione (trattamento ripetuto due volte consecutivamente);
- filtrazione e lavaggio del solido con acqua distillata fino al raggiungimento del pH 7;
- essiccamento a 60 °C per una notte;
- calcinazione a 500 °C per tre ore.

La sintesi sopra riportata è stata compiuta al fine di ottenere il supporto mesoporoso CeO_2_a .

Data l'importanza dell'ottenimento di un ossido di cerio privo di SiO_2 , sono state studiate diverse metodologie di rimozione dell'agente templante.

Per quanto concerne il campione CeO_2_b , il trattamento di lisciviazione con NaOH, essiccamento e calcinazione è stato ripetuto due volte, mentre tre volte per il sistema CeO_2_c (ultimi quattro punti).

Nel caso del campione CeO₂_d la procedura di rimozione del templante è uguale a quella del supporto CeO₂_b, a differenza della temperatura, alla quale è stata eseguita la calcinazione: 450 °C invece di 500 °C.

Nella Tabella 4-4 sono elencati i supporti preparati che differiscono solamente per il processo di eliminazione dell'agente templante.

Nome campione	Metodo di eliminazione dell'agente templante
CeO ₂ _a	Calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C.
CeO ₂ _b	Calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C.
CeO ₂ _c	Calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C.
CeO ₂ _d	Calcinazione a 450 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 450 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 450 °C.

Tabella 4-4 Metodologie di eliminazione dell'agente templante (SBA-15) per ottenere i differenti supporti mesoporosi.

Con le sospensioni nanoparticellari di oro, sintetizzate secondo quanto riportato in precedenza, sono stati preparati diversi catalizzatori, mediante il metodo dell'incipient wetness impregnation, utilizzando come supporto l'ossido di cerio (CeO₂), sia commerciale che mesoporoso.

La preparazione dei catalizzatori supportati per impregnazione prevede una fase di contatto del supporto con la sospensione contenente l'oro in forma nanoparticellare, in modo che il liquido abbia volume pari a quello dei pori, e una fase di essiccazione, per rimuovere il liquido d'imbibizione. Questa operazione è generalmente ripetuta 3-4 volte, per riuscire a supportare tutto il metallo.

Al fine di eseguire sempre un numero costante di impregnazioni, si concentra la sospensione delle nanoparticelle tramite l'utilizzo di filtri Millipore di cellulosa rigenerata da 50 kDa, 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%_wt.

Si riporta in Tabella 4-5 l'elenco dei catalizzatori ottenuti.

Catalizzatore	Supporto
Au-CeO ₂ commerciale ess. 120 °C	CeO ₂ commerciale
Au-CeO ₂ commerciale calc. 300 °C	
Au-CeO ₂ _a ess. 120 °C	CeO ₂ mesoporoso
Au-CeO ₂ _a calc. 300 °C	
Au-CeO ₂ _b ess. 120 °C	
Au-CeO ₂ _b calc. 300 °C	
Au-CeO ₂ _c ess. 120 °C	
Au-CeO ₂ _c calc. 300 °C	
Au-CeO ₂ _d ess. 120 °C	
Au-CeO ₂ _d calc. 300 °C	

Tabella 4-5 Caratteristiche dei catalizzatori preparati.

Al termine i catalizzatori sono stati essiccati in stufa a 120 °C per tutta la notte. Alcuni sistemi sono stati anche calcinati a 300 °C.

Le sospensioni di Au-Pd sono state invece utilizzate tal quali ed aggiunte in quantità tali da ottenere un rapporto molare HMF/metallo totale: 100/1.

4.6 Caratterizzazione dei supporti e dei rispettivi catalizzatori

I supporti ed i rispettivi catalizzatori ottenuti sono stati caratterizzati con le seguenti tecniche analitiche:

- misure di area superficiale (teoria BET);

- misure porosimetriche (teoria BJH);
- analisi di Fluorescenza a Raggi X (XRF);
- analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD);
- analisi di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR);
- analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM e STEM).

4.6.1 Misure di area superficiale sui supporti e sui catalizzatori

L'area superficiale specifica di un catalizzatore rappresenta il rapporto tra la superficie complessiva del campione e il peso dello stesso ed è generalmente espresso in m^2/g .

Si tratta inoltre di 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.

L'area superficiale viene misurata tramite la determinazione della quantità di gas (solitamente N_2 a 77 K) che viene adsorbito fisicamente come strato monomolecolare, conoscendo la sezione della molecola di N_2 ($0,162 \text{ nm}^2$) poiché:

- è un processo spontaneo;
- possiede un basso grado di specificità, perciò viene ricoperta tutta la superficie e non solo determinati siti;
- è veloce;
- è reversibile.

Dopo una fase di degassaggio per eliminare gas e composti adsorbiti sulla superficie, il campione viene mandato in vuoto e si procede con l'adsorbimento del N_2 .

Il volume di gas adsorbito fisicamente 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). Dato che 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.

Al termine dell'analisi si ottengono delle curve isoterme di adsorbimento e desorbimento del gas.

Questa tecnica utilizza il modello BET (metodo sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller), rappresentato dall'equazione:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C - 1)}{V_m C P_0}$$

Si tratta dell'equazione di una retta dove:

V=volume totale adsorbito;

V_m=volume di saturazione con un monostrato di molecole;

P=pressione del gas adsorbito;

P₀=pressione di saturazione del gas;

C=costante di BET, legata alla forza d'interazione tra il primo strato e la superficie.

Da questa, conoscendo le variabili necessarie, si ricava il valore del volume del monostrato gassoso (V_m) che, una volta inserito nell'equazione riportata di seguito, permette di ottenere l'area superficiale del campione (S_{BET}):

$$S_{BET} = \frac{\frac{V_m}{V_0} * N_A * A_{N_2}}{g}$$

V₀=volume molare del gas;

N_A=numero di Avogadro;

A_{N₂}=sezione della molecola N₂;

g=massa del campione analizzato.

Preparazione dei campioni

Il campione in polvere viene posto nell'apposito portacampione in un quantitativo non superiore a 0,1 g e si effettua un pretrattamento sotto vuoto a 120 °C.

4.6.2 Analisi porosimetriche sui supporti e sui catalizzatori

Anche nel caso dell'analisi porosimetrica, come per la misura dell'area superficiale, si sfrutta il fenomeno dell'adsorbimento fisico di N₂ a 77 K dopo la fase di degassaggio dei composti assorbiti sulla superficie.

Dapprima avviene l'adsorbimento di molecole di gas sulla superficie ed all'interno dei pori, poi con l'aumentare della pressione si forma il multistrato ed infine avviene la liquefazione. L'analisi poi prosegue con il desorbimento del gas.

Al termine della misura si ottengono delle curve isoterme di adsorbimento e desorbimento (Figura 4-11), che rielaborate con specifici modelli permettono di ottenere informazioni sulla morfologia e sulle proprietà strutturali del campione solido.

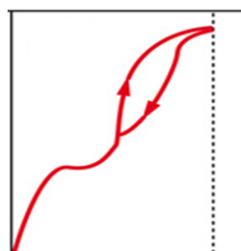


Figura 4-11 Isoterma di adsorbimento/desorbimento di azoto a 77 K di un campione di MCM-41.

In particolare le dimensioni dei mesopori e la relativa distribuzione sono state determinate applicando il modello matematico BJH (Barrett Joyner Halenda), che si basa sull'equazione di Kelvin, corretta per l'adsorbimento multistrato e sul modello t-plot.

Quest'ultimo presuppone che il volume di gas adsorbito per unità di superficie sia lo spessore dello strato statistico, definito tale poiché mediato su tutta la superficie.

La somma dei due raggi, valutati mediante rispettivamente l'equazione di Kelvin e il modello t-plot, permette di calcolare la dimensione dei pori del campione analizzato.

I degassaggi e le analisi sono stati eseguiti con lo strumento Micromeritics ASAP 2020, con lo scopo di studiare la porosità caratteristica dei diversi campioni.

Preparazione dei campioni

Il campione in polvere viene posto nell'apposito portacampione in un quantitativo non superiore a 0,1 g ed al termine del degassaggio il tutto viene pesato nuovamente, in modo da poter conoscere l'esatta quantità sottoposta all'analisi.

4.6.3 Fluorescenza a Raggi X (XRF) sui supporti

E' stata compiuta l'analisi XRF sui differenti supporti mesoporosi di CeO_2 per effettuare una stima qualitativa dell'ossido di silicio, residuo dell'agente templante solido utilizzato in fase di sintesi.

Per eseguire l'analisi occorre miscelare 300 mg di campione con 100 mg di cera e macinare il tutto fino all'ottenimento di una polvere fine ed omogenea.

La polvere così ottenuta viene pressata e la pastiglia formata viene poi inserita nell'apposita cella di misura per compiere l'analisi.

Per eseguire 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. La misura è stata effettuata a pressione ambiente in un flusso di elio.

4.6.4 Analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD) sui supporti e sui catalizzatori

Sono stati analizzati mediante analisi XRD sia i catalizzatori supportati che i supporti di CeO₂ mesoporoso e commerciale, con lo scopo di verificare l'effettiva formazione dell'ossido di cerio mediante la tecnica "hard template", di determinare le fasi cristalline presenti e di stimare le dimensioni dei cristalliti metallici.

Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical (Figura 4-10), utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Per verificare l'avvenuta formazione del materiale mesoporoso sono state eseguite analisi a basso angolo ($0,8-2,5^\circ 2\theta$).

Per i campioni supportati su CeO₂ mesoporoso e commerciale sono state effettuate analisi da 20 a $85^\circ 2\theta$, con acquisizioni di 20 secondi ogni $0,05^\circ 2\theta$. Inoltre, per valutare le dimensioni dei cristalli di oro, è stata eseguita una seconda acquisizione di 1500 secondi ogni $0,08^\circ 2\theta$ da 36 a $41^\circ 2\theta$.

Preparazione dei campioni

La polvere dei supporti ed anche dei catalizzatori, una volta sottoposta ai trattamenti termici di essiccamento a 120°C e calcinazione a 300°C , è stata analizzata come tale, ponendola direttamente su un vetrino portacampione in quarzo monocristallino.

4.6.5 Analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM) sui catalizzatori

Le analisi HRTEM sono state compiute al fine di studiare in dettaglio la composizione e la struttura delle singole nanoparticelle, depositate come fase attiva sui differenti supporti di CeO₂ e osservare la distribuzione del SiO₂ sul supporto.

I campioni sono stati analizzati con un microscopio STEM FEI TECNAI F20, che utilizza un detector HAADF (high angle annular dark field) e lavora ad un potenza di 200 kV.

Le immagini TEM sono state elaborate con il software di analisi ed elaborazione delle

immagini ImageJ, sviluppato dalla Research Services Branch (RSB) del National Institute of Mental Health (NIMH), USA.

Preparazione del campione

I campioni per le analisi HRTEM sono stati preparati disperdendo la polvere del catalizzatore in alcol etilico mediante ultrasuoni per 15 minuti.

La soluzione così ottenuta è stata depositata su un film di carbone supportato su una griglia di rame da 300 mesh ed essiccata a 100 °C.

4.6.6 Analisi di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR) sui supporti e sui catalizzatori

L'analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR) è utile per determinare le specie riducibili presenti nel campione e la loro temperatura di riduzione.

In particolar modo si ricorre alla tecnica TPR quando si vuole valutare:

- la temperatura di riduzione delle specie riducibili presenti;
- la quantità di specie riducibili che si trovano nel campione analizzato;
- la variazione della temperatura di riduzione a seconda delle specie metalliche presenti sull'ossido di supporto.

Con questa tecnica si segue la riduzione in temperatura programmata del campione, che viene esposto ad una corrente gassosa riducente (di solito una miscela di idrogeno in un gas inerte), mentre la temperatura aumenta linearmente.

Il campione, posto in un reattore a letto fisso all'interno di un forno, prima dell'analisi subisce un pretrattamento in atmosfera ossidante, al fine di avere la presenza solamente della specie Ce^{4+} , in quanto questo elemento ha una forte tendenza a ridursi, essendo il potenziale standard di riduzione del cerio $+1,61 V^7$.

Le analisi sono state effettuate tramite lo strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest, dotato di un rivelatore TCD (detector a conducibilità termica, Figura 4-12). Il gas, che esce dal reattore, fluisce su un filamento caldo di tungsteno-renio; quando viene consumato H_2 dal campione che si riduce, giunge meno idrogeno sul filamento, di conseguenza la conducibilità termica del flusso di gas diminuisce.

Un altro effetto che si verifica è il riscaldamento del filamento, la sua resistenza elettrica diviene più elevata e il voltaggio ai capi del filamento aumenta; il rivelatore misura tale variazione di voltaggio. La resistenza del filamento di lavoro viene misurata rispetto a quella del filamento di riferimento.

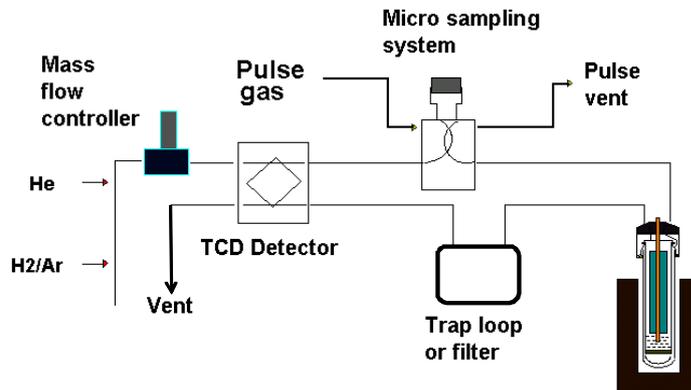


Figura 4-12 Schema dello strumento per analisi TPR.

In questo lavoro di tesi il pretrattamento viene condotto in atmosfera ossidante ($5\%_{v/v}$ O_2/He) per 30 minuti alla temperatura a cui è stato eseguito il trattamento termico, raggiunta attraverso una rampa di $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a partire da $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Le analisi sono effettuate invece inviando sulla superficie del campione una miscela di gas (H_2/Ar al $5\%_{v/v}$) con un incremento di temperatura di $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ da $60\text{ }^\circ\text{C}$ a $650\text{ }^\circ\text{C}$ e successivo mantenimento del sistema a $650\text{ }^\circ\text{C}$ per 30 minuti. Terminata la riduzione, il campione viene poi raffreddato fino a $60\text{ }^\circ\text{C}$ in flusso di N_2 .

Preparazione dei campioni

Le analisi sono state effettuate su circa 0,1 g di polvere, inserita nel reattore tra due strati di lana di quarzo, per evitare trascinamenti del solido a causa del flusso gassoso.

Il reattore viene in seguito posto in un forno, in cui è presente una termocoppia per il controllo della temperatura.

Prima di essere analizzato, il campione è stato pretrattato nelle condizioni sopra riportate.

4.7 Test catalitici

Nel corso del lavoro di tesi è stata studiata l'attività catalitica dei catalizzatori sintetizzati nella reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) al corrispondente diacido, l'acido 2,5 - furandicarbossilico (FDCA). La reazione è stata condotta in fase liquida in un sistema batch in pressione di ossigeno. È stato necessario purificare con ossigeno l'atmosfera presente all'interno delle linee e dell'autoclave, prima di portare il sistema alla pressione voluta.

È stata utilizzata un'autoclave Parr Instruments 5500 da 100 mL, della quale viene riportato uno schema in Figura 4-13.

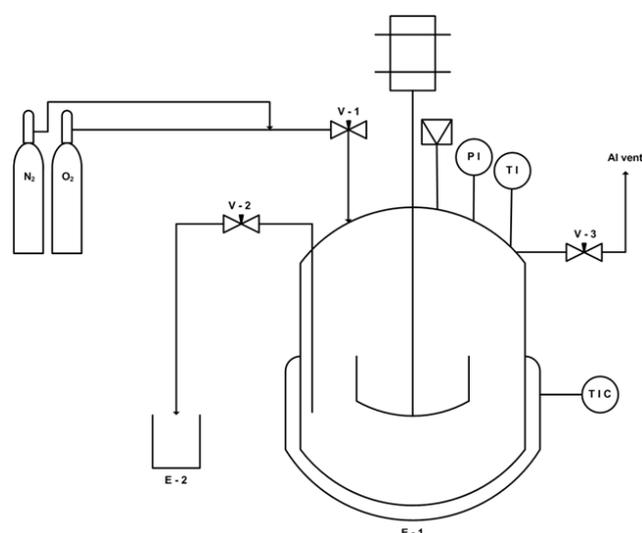


Figura 4-13 Schema dell'autoclave utilizzata per condurre i test catalitici.

Come solvente è stata usata acqua distillata e la reazione è stata condotta in presenza di NaOH. 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 eseguita con le seguenti condizioni di reazione:

- H₂O: 25,5 mL;
- HMF: 0,25 g;
- catalizzatore: HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare)
- NaOH/HMF: 4/1 oppure NaOH/HMF: 2/1;
- pressione di O₂: 10 bar;

- temperatura: 70 °C;
- tempo: 240 minuti.

L'autoclave utilizzata è dotata di agitatore meccanico a pale; l'agitazione è stata mantenuta costante in tutte le prove (400 giri/min), in quanto è fondamentale mantenere il sistema omogeneo e facilitare il trasferimento di materia.

Per portare il sistema in temperatura è necessario inserire l'autoclave nell'apposito mantello riscaldante. 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 catalizzatore eterogeneo è stato recuperato mediante centrifugazione ed essiccamento a 120 °C, quello in forma nanoparticellare è stato invece separato dal fine reazione mediante filtri con membrana di cellulosa rigenerata.

Sono state effettuate prove nelle stesse condizioni sopra descritte, cambiando solamente la tipologia di catalizzatore; è stata così confrontata l'attività catalitica dei sistemi supportati su ossido di cerio mesoporoso e commerciale.

Durante i test catalitici è stata quindi valutata l'influenza del supporto sulla resa di reazione, a parità di condizioni operative.

È stata infine studiata la stabilità di alcuni sistemi sintetizzati, attraverso prove di utilizzi successivi dei catalizzatori. E' stato inoltre studiato come la formazione di diverse fasi attive a base di Pd e Au influenzino le prestazioni catalitiche ed il meccanismo di reazione utilizzando come catalizzatore la sospensione di nanoparticelle Au-Pd in lega e *core-shell*.

4.7.1 Analisi della miscela di reazione

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando lo 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. L'analisi viene condotta con un'eluizione isocratica utilizzando come eluente una soluzione acquosa di H₂SO₄ 0,005 M.

In Figura 4-14 è riportato un tipico cromatogramma (acquisito a $\lambda=223$ nm) per l'analisi di HMF, DFF, FDCA, HMFCa (acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico) e FFCA (acido

5-formil-2-furancarbossilico); gli ultimi due sono rispettivamente il primo e il secondo intermedio che si formano nella reazione di ossidazione in esame.

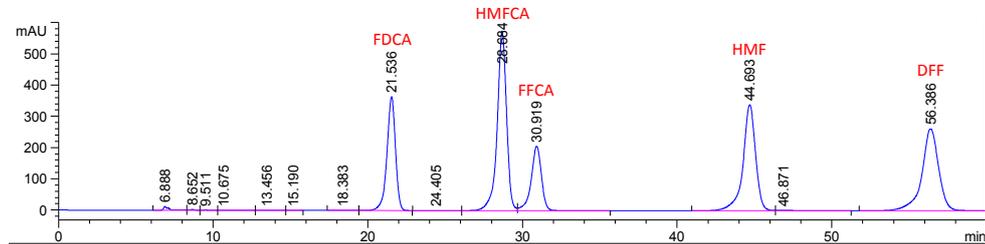


Figura 4-14 Esempio di cromatogramma, che riporta i picchi con i relativi tempi di ritenzione di FDCA, HMFA, FFCA, HMF e DFP.

Il principio di funzionamento di questa colonna è basato sia sull'esclusione molecolare che sullo scambio ionico. La fase stazionaria è formata da una resina stirene-divinilbenzene con struttura porosa che permette un'ottimale separazione delle varie molecole a seconda del peso molecolare. Tale resina funge da fase stazionaria relativamente rigida e la sua struttura dipende dal numero di cross-links presenti: minore è il numero di questi legami, maggiore risulta la permeabilità in quanto la maggiore porosità permette il passaggio di molecole ad elevato peso molecolare. Le molecole troppo grandi, infatti, non riuscendo a penetrare attraverso i pori della resina, sono fisicamente escluse dal volume intraparticellare ed escono col fronte del solvente, mentre tutte le altre attraversano i pori della fase stazionaria e vengono separate. La colonna è caratterizzata dalla presenza dell'8% di links H^+ : una tale quantità di legami rende la colonna adatta all'analisi di molecole a basso peso molecolare. In aggiunta, tali cariche positive influenzano anche la selettività nei confronti degli analiti in esame: vengono, infatti, eluite con il fronte del solvente non solo le molecole ad alto peso molecolare, ma anche quelle con carica positiva che non interagiscono con la fase stazionaria.

Preparazione del campione

Prima di effettuare l'analisi, la miscela di reazione deve essere centrifugata, filtrata per separare il catalizzatore solido e diluita in acqua con un rapporto 2/10.

Per i sistemi omogenei la sospensione deve invece essere separata mediante filtri, costituiti da una membrana di cellulosa rigenerata avente una massa variabile.

Nel nostro caso sono stati utilizzati filtri Millipore Ultracel da 30 kDa per le sospensioni *core-shell* e da 50 kDa per le altre sospensioni sintetizzate, poiché il tipo di cellulosa presente nel filtro è strettamente correlato alle dimensioni delle nanoparticelle da filtrare.

Al fine di separare al meglio il catalizzatore omogeneo dalla miscela di reazione i filtri sono stati posti in centrifuga a 1100 giri/min per 30 minuti. Questa procedura è stata ripetuta quattro volte, aggiungendo acqua al catalizzatore rimasto nel filtro per rimuovere i prodotti adsorbiti su di esso, fino al raggiungimento di 50 mL di volume.

Infine in entrambi i casi la miscela di reazione è stata iniettata, mediante auto-campionatore, in HPLC. Si è risaliti alla concentrazione dei prodotti e dei sottoprodotti grazie alla costruzione di una retta di taratura mediante soluzioni standard a concentrazione nota.

¹ F. Castillo, E. De la Rosa and E. Pèrez, *Eur. Phys. J. B*, **2011**, 63, 301.

² A. Lolli, “Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l’ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale”, *Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale*, **A.A. 2010-2011**, Università degli studi di Bologna.

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 J. Liu, G. Qin, P. Raveendran and Y. Ikushima, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2131.

⁵ <http://www.malvern.com/common/downloads/campaign/MRK656-01>.

⁶ P. Brouwer, “Theory of XRF”, **2006**, PANalytical B.V., The Netherlands.

⁷ S. Scirè, P.M. Riccobene and C. Crisafulli; *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, 101, 109.

CAPITOLO 5

Risultati e discussione

5.1 Introduzione

Lo scopo della tesi è stato quello di sintetizzare catalizzatori supportati su CeO₂ mesoporoso, ottenuto mediante il metodo dell'hard template^{1,2}, confrontandoli con sistemi supportati su CeO₂ commerciale.

Ciò è stato studiato poiché è noto in letteratura che il tipo di struttura presente in superficie al supporto influenza in modo marcato l'interazione con il metallo, che viene depositato e di conseguenza l'attività catalitica³.

La prima parte del lavoro, che riguarda la messa a punto della strategia di sintesi dell'ossido di cerio, è stata svolta dal gruppo di ricerca di Chimica Industriale dell'università di Cagliari, con cui abbiamo collaborato.

Tutti i supporti sintetizzati sono stati caratterizzati mediante analisi XRD, HRTEM, BET, XRF, TPR e porosimetriche; successivamente vi sono state depositate sopra nanoparticelle di oro preformate, sfruttando il metodo della incipient wetness impregnation.

Le nanoparticelle sono state sintetizzate riducendo il precursore metallico (HAuCl₄) con glucosio. La quantità di riducente è un fattore fondamentale per il controllo delle dimensioni delle nanoparticelle; aumentandone la quantità, infatti, viene favorito il processo di nucleazione a scapito di quello di accrescimento dei cristalli, ottenendo come risultato nanoparticelle di dimensioni più piccole ricoperte da glucosio in eccesso, che ne previene l'aggregazione.

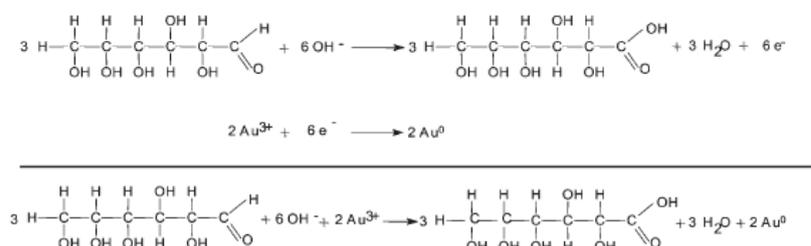
Inoltre la sintesi della sospensione nanoparticellare prevede la presenza di NaOH, che permette di ottenere nanoparticelle più piccole, oltre ad incrementare notevolmente il potere riducente dello zucchero.

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 tal proposito risulta fondamentale l'utilizzo di un agente stabilizzante che in questo caso è il polivinilpirrolidone (PVP), un polimero solubile in acqua^{5,6}.

Tale procedura rappresenta un metodo di sintesi a basso impatto ambientale per la produzione di sospensioni metalliche.

La formazione delle nanoparticelle avviene secondo il meccanismo ossidoriduttivo riportato nello Schema 5-1, in cui il glucosio è rappresentato in forma aperta, anche se in soluzione acquosa lo si trova in forma ciclica.



Schema 5-1 Reazione redox per la sintesi delle nanoparticelle di Au⁷.

In presenza di una base il glucosio subisce l'attacco nucleofilo dell'OH⁻ al carbonile del gruppo aldeidico formando l'acido gluconico: questo spiega come la presenza di alcali aumenti il potere riducente del glucosio. Contemporaneamente a questa reazione di ossidazione si ha la riduzione del catione metallico⁷.

I catalizzatori ottenuti per impregnazione delle sospensioni nanoparticellari sull'ossido di cerio, sono stati caratterizzati mediante analisi XRD, HRTEM, BET, XRF, TPR e porosimetriche ed è stata inoltre studiata l'attività catalitica di questi sistemi nella reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) al corrispondente diacido, l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

Dal momento che la natura del supporto ed il metodo di preparazione hanno un ruolo fondamentale sull'attività catalitica, il sistema di CeO₂ sopra descritto è stato confrontato con quello di CeO₂ commerciale, che non presenta una struttura mesoporosa.

Inoltre per studiare l'influenza della fase attiva nel meccanismo di reazione di ossidazione del HMF sono state sintetizzate nanoparticelle bimetalliche a base di oro e di palladio in forma di lega e di *core-shell*. È stata studiata in dettaglio la preparazione di queste sospensioni bimetalliche. Sulla base della metodologia di sintesi ottimizzata per i

sistemi monometallici è stata verificata la possibilità di produrre sistemi oro-palladio con diversa morfologia.

Le strutture morfologiche studiate sono:

- sistemi *core-shell* (Au@Pd e Pd@Au), ottenuti mediante processi che prevedono la formazione delle nanoparticelle di uno dei due metalli (Au o Pd). Le particelle così ottenute costituiscono il *core* ed agiscono da nuclei eterogenei per l'accrescimento dell'altro metallo che forma invece il *shell*;
- sistemi misti Au/Pd in lega.

Per entrambe le differenti tipologie sono state preparate le nanoparticelle Pd₁Au₆ con un rapporto molare Pd:Au 1:6, poiché studi precedenti⁴⁰ hanno dimostrato che questa composizione è la più attiva per la reazione in esame.

La quantità di reagenti utilizzata in ciascuna sintesi è data dalla media pesata tra i rapporti molari ottimizzati per la sintesi delle nanoparticelle monometalliche di oro e di palladio.

Sulle sospensioni sintetizzate sono state effettuate analisi DLS, XRD, HRTEM e XRF per poter studiare il tipo di fase attiva sintetizzata.

5.2 Sintesi e caratterizzazione del supporto di CeO₂ mesoporoso

E' noto in letteratura che l'attività catalitica dell'ossido di cerio dipende fortemente da fattori, quali la struttura, i piani esposti e le dimensioni delle particelle dell'ossido supportante: per questo motivo è stato preparato l'ossido di cerio mesoporoso, utilizzando un agente templante solido (SBA-15) che permette di controllarne la morfologia.

Le diverse sintesi effettuate sono state riassunte in Tabella 5-1. La procedura sintetica coinvolge diversi stadi:

- preparazione di una soluzione ottenuta sciogliendo il precursore dell'ossido di cerio (Ce(NO₃)₃ * 6 H₂O) in etanolo assoluto;
- aggiunta del campione così ottenuto all'agente templante preformato solido a base di SiO₂ (SBA-15) sotto agitazione;
- essiccazione della miscela in stufa a 60 °C per un'intera nottata;
- calcinazione a 500 °C per tre ore;

- aggiunta della restante quantità di soluzione preparata inizialmente al campione sottoposto a trattamento termico;
- essiccamento a 60 °C per un'intera notte e calcinazione a 500 °C;
- lisciviazione con NaOH a 50 °C, ripetuta per due volte;
- filtrazione e lavaggio del solido con acqua distillata fino al raggiungimento del pH 7;
- essiccamento a 60 °C per una notte e calcinazione a 500 °C.

Data l'importanza dell'ottenimento di un ossido di cerio privo di SiO₂, sono state studiate diverse metodologie di rimozione dell'agente templante.

La sintesi sopra riportata è stata compiuta al fine di ottenere il supporto mesoporoso CeO₂_a; per quanto concerne il campione CeO₂_b, il trattamento di lisciviazione con NaOH, essiccamento e calcinazione sono stati ripetuti due volte, mentre tre volte per il sistema CeO₂_c.

Nel caso del campione CeO₂_d la via di sintesi è uguale a quella del supporto CeO₂_b, a differenza della temperatura alla quale è stata eseguita la calcinazione: 450 °C invece di 500 °C.

Nella Tabella 5-1 sono elencati i supporti preparati ed i relativi processi di eliminazione dell'agente templante.

Nome campione	Metodo di eliminazione dell'agente templante
CeO ₂ _a	Calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C.
CeO ₂ _b	Calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C.
CeO ₂ _c	Calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 500 °C.
CeO ₂ _d	Calcinazione a 450 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 450 °C, 2 lisciviazioni con NaOH, calcinazione a 450 °C.

Tabella 5-1 Metodologie di eliminazione dell'agente templante (SBA-15) per ottenere i differenti supporti mesoporosi.

Su tutti i supporti preparati sono state effettuate alcune caratterizzazioni, quali:

- misure porosimetriche,
- analisi di Fluorescenza a Raggi X (XRF),
- analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD).

Per alcuni sistemi, come ad esempio per il campione CeO₂_b, sono state eseguite anche analisi HRTEM e TPR.

5.2.1 Misure porosimetriche

Le misure di area superficiale dei campioni CeO₂_a, CeO₂_b, CeO₂_c e CeO₂_d sono state eseguite mediante la tecnica BET, che sfrutta un'isoterma di adsorbimento di N₂ di IV tipo (caratteristica dei materiali mesoporosi), mostrata in Figura 5-1.

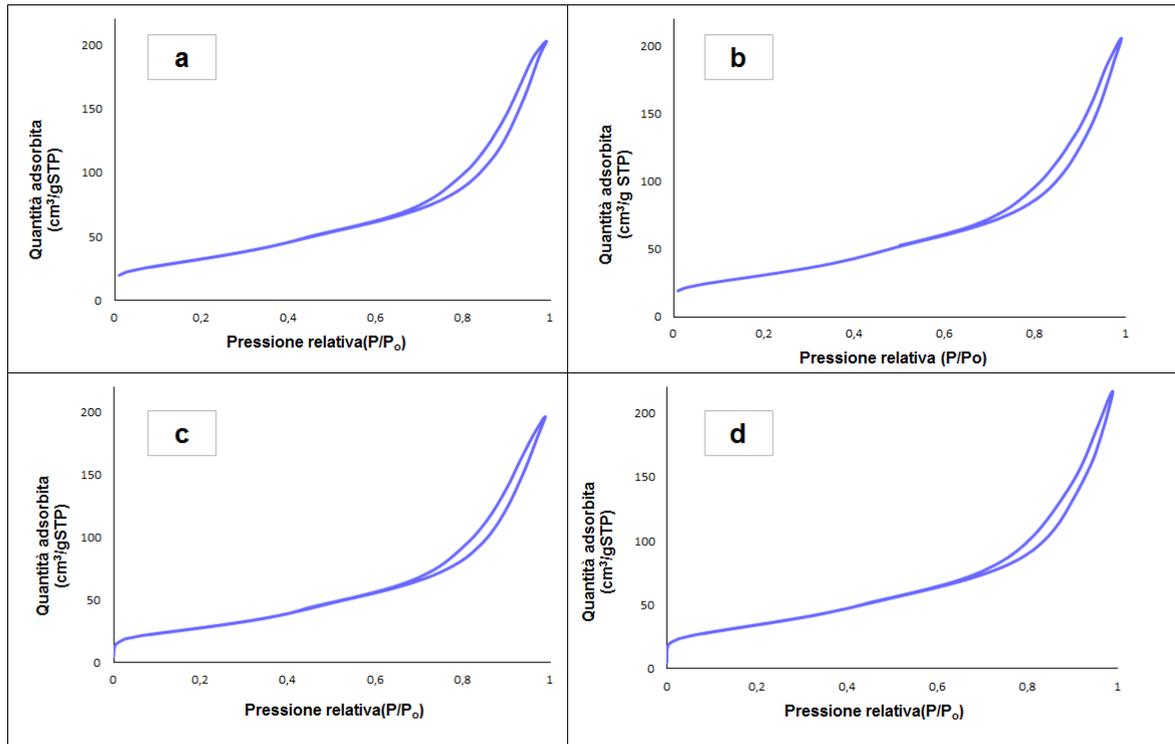


Figura 5-1 Isotherme di adsorbimento e desorbimento di N₂ dei supporti: **a** - CeO₂_a, **b** - CeO₂_b, **c** - CeO₂_c, **d** - CeO₂_d.

Le isoterme di adsorbimento di N₂ dei supporti analizzati presentano valori di pressione relativa (P/P_0) nell'intervallo compreso tra 0,5 e 1; ciò è indice di un'elevata porosità presente nella struttura.

Per questi campioni, non solo è importante ottenere valori elevati in termini di area superficiale e volume dei pori, ma è anche opportuno cercare di ridurre al minimo la quantità di SiO₂ sulla superficie dell'ossido di cerio.

In Tabella 5-2 sono riportati i valori di area superficiale, del volume dei pori in cm³/g ed anche la %_{wt} di SiO₂, acquisita mediante Fluorescenza a Raggi X, dei differenti supporti di ossido di cerio mesoporoso, ottenuto mediante la stessa via di sintesi ma con diverse metodologie di eliminazione dell'agente templante.

Campione	Caratteristiche	A_{sup} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	% _{wt} SiO ₂
CeO ₂ _a	2 lisciviazioni calcinazione a 500 °C	121	0,314	2,6
CeO ₂ _b	4 lisciviazioni calcinazione a 500 °C	113	0,318	1,8
CeO ₂ _c	6 lisciviazioni calcinazione a 500 °C	103	0,304	1,9
CeO ₂ _d	4 lisciviazioni calcinazione a 450 °C	126	0,335	2,8

Tabella 5-2 Valori di area superficiale, volume dei pori e %_{wt} di SiO₂ del CeO₂ mesoporoso, ottenuto con differenti metodologie di rimozione dell'agente templante solido.

I valori di area superficiale rientrano nell'intervallo indicato in letteratura per i supporti di CeO₂ mesoporoso (54-125 m²/g), ottenuti mediante l'utilizzo di templanti solidi^{8,9,10} e risultano abbastanza simili tra loro.

Occorre però evidenziare che il supporto CeO₂_a presenta un valore di area superficiale più elevato rispetto al campione CeO₂_b e soprattutto CeO₂_c; questo fenomeno potrebbe essere imputabile ad un parziale collasso della struttura, causato dall'aumento del numero di lisciviazioni con NaOH.

Inoltre, osservando l'andamento delle aree superficiali dei campioni CeO₂_b e CeO₂_d, è possibile notare una piccola variazione dell'area superficiale.

E' noto infatti in letteratura che la diminuzione della temperatura di calcinazione provochi un aumento dell'area superficiale; tuttavia nel nostro caso questa variazione non risulta troppo evidente poiché è stato anche aumentato il numero di lisciviazioni, che potrebbe provocare un parziale collasso della porosità^{11,12,13}.

Si può dedurre quindi che la temperatura di calcinazione ed il numero delle lisciviazioni possono portare al parziale collasso della porosità.

Un altro tipo di caratterizzazione eseguita su tutti i supporti di ossido di cerio mesoporoso è la misura del volume dei pori, come si può notare in Figura 5-2.

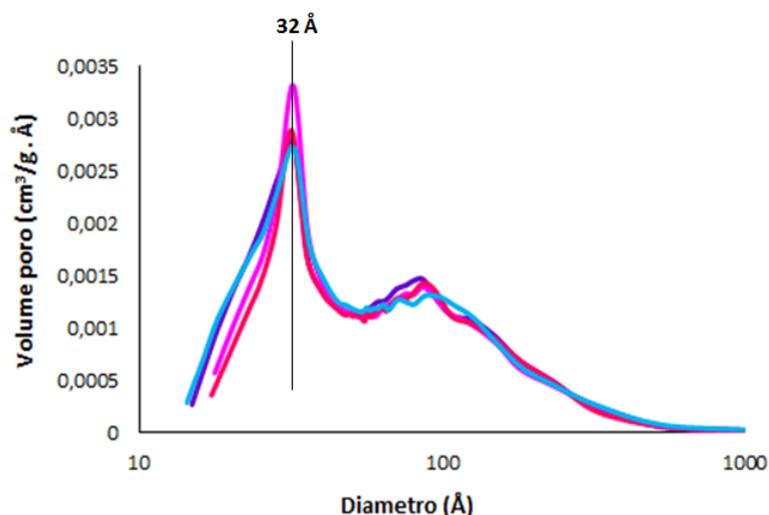


Figura 5-2 Distribuzione dei pori nei campioni: – CeO₂_a, – CeO₂_b, – CeO₂_c e – CeO₂_d.

Dalle curve di distribuzione delle dimensioni dei pori (Figura 5-2), si osserva per tutti i campioni una distribuzione bimodale dei mesopori, con un primo picco centrato a circa 32 Å (compatibile con lo spessore delle pareti dell'agente templante SBA-15) ed un secondo picco molto allargato, centrato a circa 90 Å.

Il primo contributo suggerisce che l'ossido di cerio sintetizzato sia, almeno parzialmente, una replica della SBA-15, utilizzata come agente templante.

La presenza del secondo picco allargato, che comprende pori di dimensioni tra circa 50 e 1000 Å, indica invece la presenza di zone disordinate, molto probabilmente dovute ad un parziale collasso della struttura durante o dopo il trattamento di lisciviazione.

Come si può notare in Tabella 5-2, le dimensioni dei pori dei campioni sintetizzati risultano pressoché confrontabili. Tuttavia è possibile osservare un andamento analogo a quello ottenuto per l'area superficiale; anche in questo caso il numero di lisciviazioni e la temperatura di calcinazione influiscono sulla morfologia del campione finale^{11,12,13}.

5.2.2 Analisi di Fluorescenza a Raggi X (XRF)

Su tutti i supporti mesoporosi ottenuti sono state eseguite analisi quantitative mediante Fluorescenza a Raggi X (XRF), riportate in Tabella 5-2, per riscontrare l'eventuale presenza di SiO₂ residua, dovuta alla non completa eliminazione dell'agente templante solido (SBA-15) in fase di sintesi.

Risulta fondamentale conoscere la quantità di SiO_2 presente sull'ossido di cerio dopo i trattamenti termici e le lisciviazioni, in quanto potrebbe favorire l'aggregazione delle nanoparticelle di oro, una volta depositate¹⁴.

Come si nota in Tabella 5-2, tutti i campioni presentano una modesta quantità residua di ossido di silicio, indice dell'elevata complessità dell'eliminazione dell'agente templante.

La temperatura di calcinazione ed il numero di lisciviazioni risultano essere fondamentali per l'eliminazione del SiO_2 ; è infatti possibile notare come si abbia una maggiore quantità di SiO_2 residua per il campione, per il quale è stato effettuato un minor numero di lisciviazioni (CeO_2_a) e per quello che è stato calcinato ad una minore temperatura (CeO_2_d). Tuttavia incrementando il numero di lisciviazioni fino a sei (campione CeO_2_c), non si arriva alla completa rimozione dell'ossido di silicio, il cui valore residuo si attesta comunque intorno a 1,9 %_{wt}, molto simile a quello del campione CeO_2_b . Come si osserva dai dati in Tabella 5-2, anche la temperatura del trattamento termico successivo al processo di lisciviazione gioca un ruolo importante; porta infatti ad una quantità residua di ossido di silicio nel campione CeO_2_d molto più alta rispetto al sistema preparato nello stesso modo, ma calcinato a 500 °C (2,8 %_{wt} vs. 1,8 %_{wt}). Questo risultato conferma quanto riportato in letteratura, dove è stato dimostrato che, per sistemi analoghi, la quantità di SiO_2 residua diminuisca all'aumentare della temperatura di calcinazione; questo sembra essere molto marcato sopra i 700 °C, temperatura alla quale non è però consigliabile effettuare il trattamento termico per la rimozione del templante, poiché induce un'elevata sinterizzazione del sistema con conseguente riduzione dell'area superficiale e del volume dei pori¹⁵.

5.2.3 Analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD)

Sui campioni sintetizzati è stata eseguita un'analisi XRD, al fine di verificare l'effettiva formazione di CeO_2 mediante i metodi di sintesi illustrati in precedenza.

In Figura 5-3, a titolo di esempio, si riporta il diffrattogramma del campione CeO_2_b .

I riflessi, piuttosto allargati per le piccole dimensioni dei nanocristalli, a 28,6 °2 θ ; 33,1 °2 θ ; 47,5 °2 θ e 56,4 °2 θ , sono attribuibili ai piani cristallini descritti dagli indici di Miller (111), (200), (220) e (311), caratteristici della struttura dell'ossido di cerio (illustrata in Figura 5-4), di tipo fluorite, cubica a facce centrate.

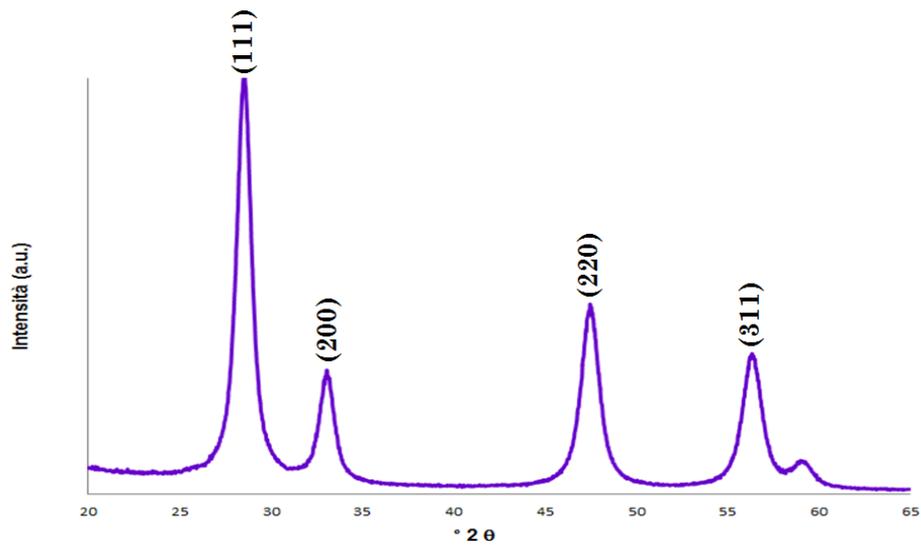


Figura 5-3 Diffratogramma WA XRD dell'ossido di cerio – CeO₂_b.

Tutti i diffrattogrammi ottenuti per i campioni sintetizzati mostrano un andamento molto simile e confermano l'effettiva formazione dell'ossido di cerio¹⁶.

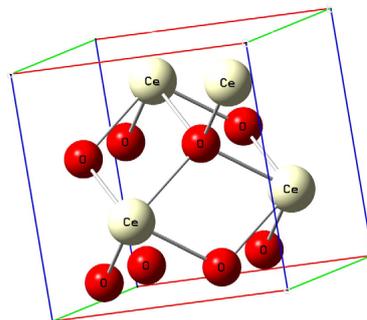


Figura 5-4 Struttura di tipo fluorite, cubica a facce centrate del CeO₂.

In Figura 5-5 è mostrato invece il diffrattogramma a basso angolo per il campione CeO₂_b, che è stato analizzato al fine di avere un'ulteriore conferma dell'effettiva formazione dell'ossido di cerio con struttura mesoporosa desiderata.

Anche in questo caso si riporta il diffrattogramma relativo ad un solo campione, poiché risultano tutti molto simili.

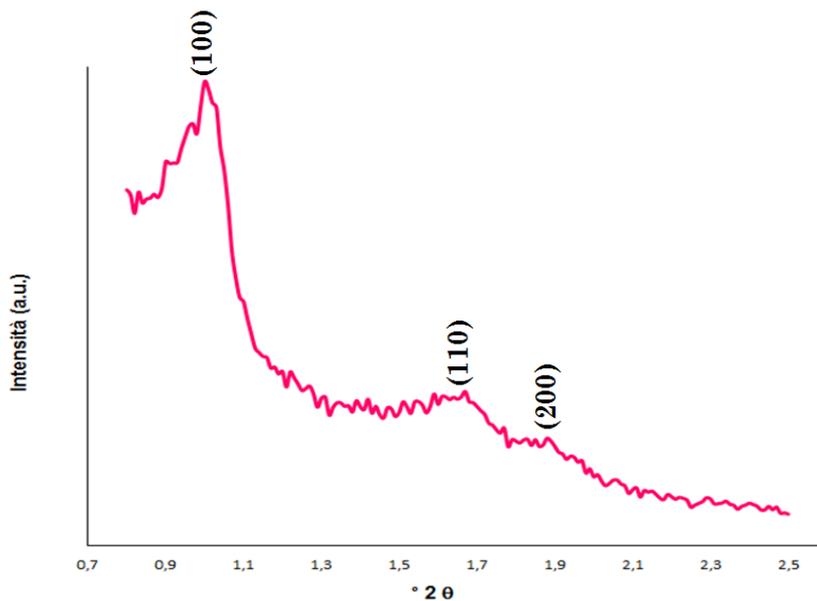


Figura 5-5 Diffratogramma LA XRD dell'ossido di cerio – $\text{CeO}_2\text{_b}$.

Come si nota in Figura 5-5, in accordo con quanto riportato in letteratura¹⁷, sono presenti tre riflessi piuttosto intensi nell'intervallo 1-5 °2θ; questo dimostra la presenza di una struttura mesoporosa ordinata nell'ossido di cerio sintetizzato.

Questi riflessi a 0,97 °2θ, 1,66 °2θ e 1,92 °2θ corrispondono rispettivamente ai piani cristallini descritti dagli indici di Miller (100), (110) e (200) ed indicano un ordine “pseudo-esagonale” dei pori.

Il termine “pseudo-esagonale” evidenzia il fatto che le posizioni dei riflessi variano leggermente (circa il 10%) da quelle calcolate teoricamente per una matrice esagonale perfetta, avendo come riferimento il riflesso corrispondente al piano cristallino (100)¹⁷. Ciò sta ad indicare la formazione di strutture mesoporose con pori presumibilmente di forma non perfettamente esagonale, come ci si attenderebbe invece quando si utilizza l'agente templante solido SBA-15.

5.2.4 Analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM)

L'analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM) del campione sintetizzato attraverso la prima via di sintesi, descritta in precedenza ($\text{CeO}_2\text{_a}$), mostra, come si può osservare in Figura 5-6, la classica struttura mesoporosa e la formazione dei canali dovuti all'utilizzo dell'agente templante SBA-15, canali che si ripetono nella struttura in modo non perfettamente ordinato; sono infatti presenti diverse irregolarità.

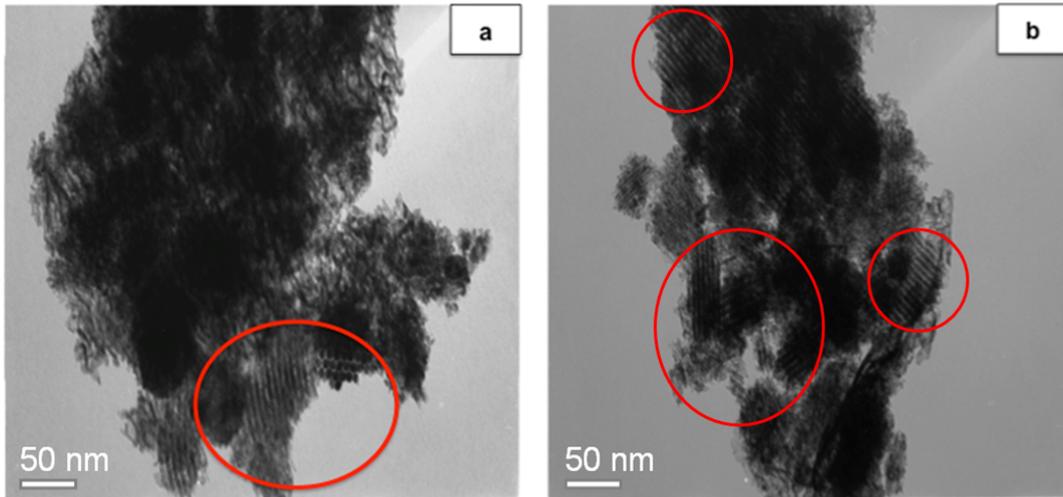


Figura 5-6 Immagini TEM ad alta risoluzione (a e b) del campione CeO₂_a.

Alla luce dei risultati ottenuti per il campione CeO₂_a si è cercato di ottimizzare il processo di rimozione del templante, vista la presenza di una modesta quantità di ossido di silicio residuo.

La rimozione dell'agente templante è stata quindi eseguita utilizzando quattro lisciviazioni con NaOH, anziché due; il sistema così ottenuto (CeO₂_b) presenta la struttura riportata in Figura 5-7.

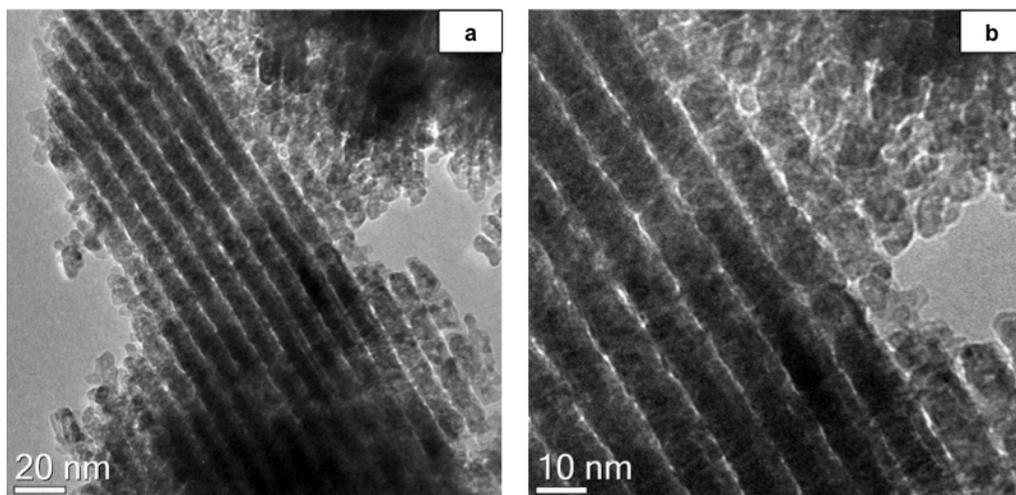


Figura 5-7 Immagini TEM ad alta risoluzione (a e b) dei canali del campione CeO₂_b.

Da queste immagini HRTEM si può innanzitutto osservare la formazione dei canali caratteristici dell'agente templante solido SBA-15, che dimostrano come in fase di sintesi il precursore dell'ossido di cerio (Ce(NO₃)₃ * 6 H₂O) penetri completamente all'interno delle porosità dell'ossido di silicio mesoporoso (SBA-15), riproducendone la morfologia,

che viene poi mantenuta dopo l'eliminazione del SiO_2 per lisciviazione e calcinazione. Dalle analisi TEM ad alta risoluzione è stato possibile valutare le dimensioni delle particelle di CeO_2 del campione CeO_2_b , che sono risultate essere intorno a 8 nm.

Oltre a quanto già detto, viene anche mostrata chiaramente la migliore regolarità della struttura rispetto al supporto CeO_2_a .

Occorre sottolineare che nel campione CeO_2_b sono comunque presenti delle zone di disordine strutturale, come si può notare in Figura 5-8, in accordo con la forma della curva di distribuzione dei pori (Figura 5-2).

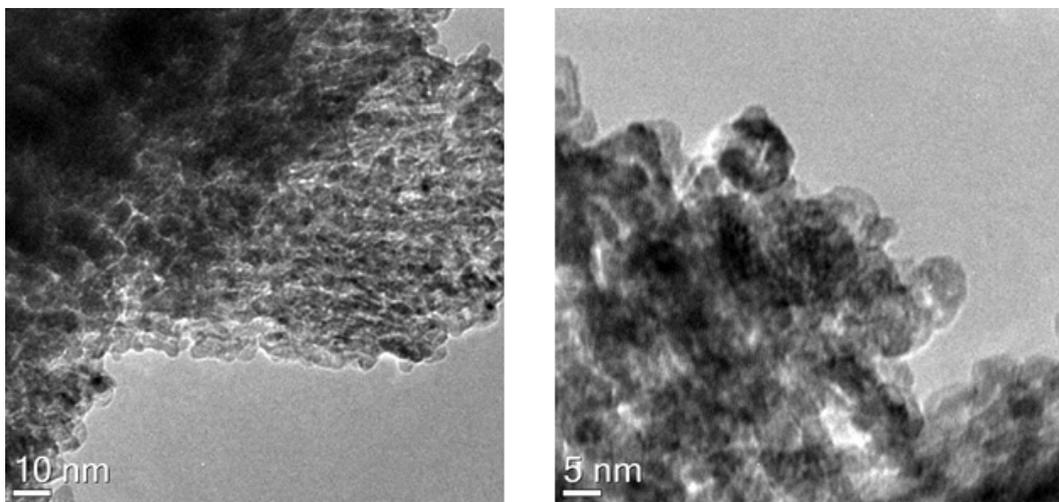


Figura 5-8 Immagini TEM ad alta risoluzione di alcune zone di disordine strutturale del campione CeO_2_b .

Nella Figura 5-9 si può notare un particolare relativo ai canali “in sezione” del campione in questione, con un'evidente scanalatura pseudo-esagonale, a conferma della funzione di agente templante dell'ossido di silicio mesoporoso, che viene poi eliminato per lisciviazione e calcinazione.

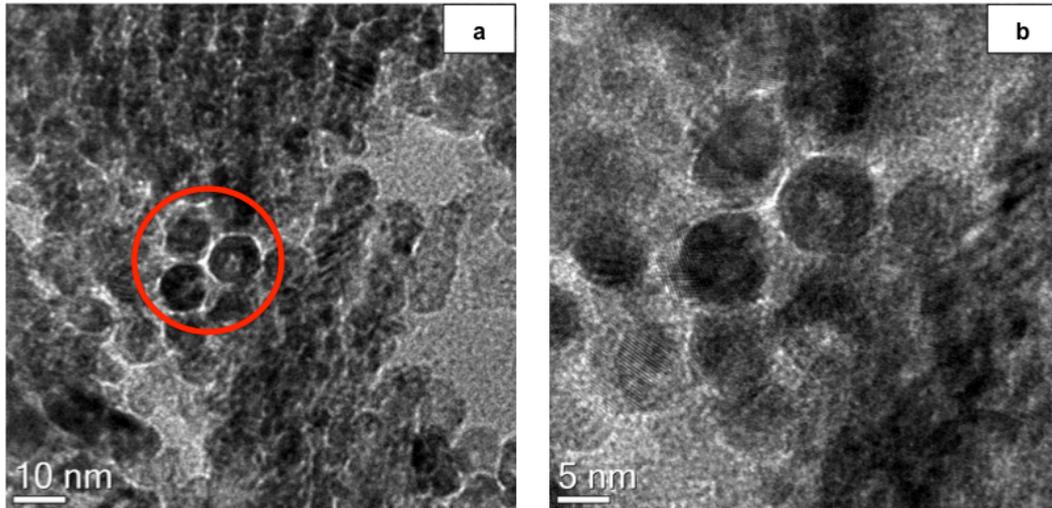


Figura 5-9 Immagini TEM ad alta risoluzione (a e b) dei canali “in sezione” del campione CeO₂_b.

5.3 Caratterizzazione del supporto di CeO₂ commerciale

Al fine di poter confrontare il supporto sintetizzato con quello commerciale, sono state effettuate alcune caratterizzazioni anche sul campione prodotto industrialmente.

In particolare sono state eseguite:

- misure di area superficiale,
- analisi di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR),
- analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD).

5.3.1 Misure di area superficiale

In Tabella 5-3 sono riportati i valori dell’area superficiale del supporto di CeO₂ commerciale, sia essiccato a 120 °C che calcinato a 300 °C, misurati mediante la tecnica BET.

E’ stato eseguito un trattamento termico di calcinazione a 300 °C, poiché i catalizzatori finiti verranno trattati a questa temperatura.

E’ noto infatti come questa sia la temperatura ottimale per rimuovere l’organico presente sulle nanoparticelle, senza favorirne un eccessivo accrescimento¹⁸.

Inoltre i risultati ottenuti sono stati confrontati con i valori riportati in Tabella 5-2 per quanto concerne l’ossido di cerio mesoporoso.

Campione	A_{sup} (m^2/g)
CeO ₂ commerciale ess. 120 °C	53
CeO ₂ commerciale calc. 300 °C	66
CeO ₂ _a	121
CeO ₂ _b	113
CeO ₂ _c	103
CeO ₂ _d	126

Tabella 5-3 Valori di area superficiale del CeO₂ commerciale, confrontati con quelli relativi ai supporti di CeO₂ mesoporoso.

Come si può notare dai dati in Tabella 5-3, il supporto di CeO₂ presenta un'area superficiale di 53 m²/g; dopo la calcinazione a 300 °C questo valore è più elevato (66 m²/g).

Questo tipo di trattamento termico porta ad una lieve modificazione dell'area superficiale, dovuta probabilmente all'eliminazione di parte delle sostanze utilizzate in fase di sintesi dell'ossido di cerio commerciale.

Inoltre i supporti commerciali, l'uno essiccato a 120 °C, l'altro calcinato a 300 °C, presentano un'area superficiale notevolmente inferiore rispetto a quelli mesoporosi; questo aspetto è dovuto alla presenza in questi ultimi di canali che si formano grazie all'utilizzo di agenti templanti, che poi vengono rimossi¹.

5.3.2 Analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD)

La caratterizzazione strutturale mediante Diffrazione a Raggi X ad alto angolo è stata eseguita sul campione di CeO₂ commerciale, sia essiccato a 120 °C che calcinato a 300 °C.

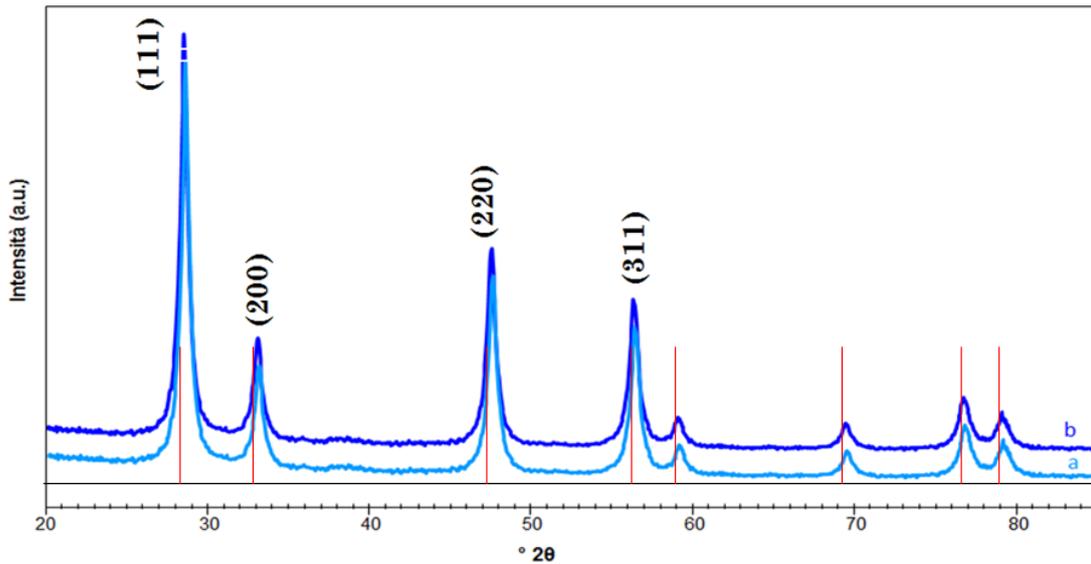


Figura 5-10 Diffrattogrammi WA XRD dei supporti commerciali di CeO_2 : a – essiccato a 120 °C; b – calcinato a 300 °C.

Nel diffrattogramma in Figura 5-10 sono presenti i riflessi piuttosto allargati, indici della natura nanocristallina del campione, caratteristici della struttura dell'ossido di cerio; in particolare i quattro riflessi più intensi, presenti a $28,6^\circ 2\theta$, $33,1^\circ 2\theta$, $47,5^\circ 2\theta$ e $56,4^\circ 2\theta$, corrispondono ai piani cristallini indicati dagli indici di Miller rispettivamente (111), (200), (220) e (311)¹⁹.

Confrontando il diffrattogramma riportato in Figura 5-3 con quelli in Figura 5-10, è possibile osservare come siano presenti gli stessi riflessi, caratteristici dell'ossido di cerio¹⁹.

5.3.3 Analisi di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR)

I profili di riduzione in programmata di temperatura (TPR), riportati in Figura 5-11, sono stati acquisiti sia per il supporto commerciale calcinato a 300 °C che per quello essiccato. Per quanto riguarda i campioni mesoporosi è stato analizzato il supporto CeO_2 _b, in quanto quest'ultimo risulta essere migliore rispetto agli altri campioni, poiché presenta una bassa quantità di SiO_2 ed è stato ottenuto attraverso un numero inferiore di trattamenti di lisciviazione con NaOH rispetto al campione CeO_2 _c.

E' noto che l'ossido di cerio, indipendentemente dalla sua morfologia, presenti due stadi di riduzione: l'uno nell'intervallo di temperatura compreso tra 250 e 550 °C e l'altro tra 550 e 850 °C¹⁶. Mentre il primo è attribuibile alla presenza di specie riducibili in

superficie al materiale, il secondo è dovuto a specie di bulk, presenti nella parte più interna del CeO₂.

Prima di eseguire le analisi, è stato effettuato un pretrattamento in atmosfera ossidante (5% O₂/He), al fine di avere la presenza solamente della specie Ce⁴⁺, in quanto è comune trovare l'ossido di cerio in parte ridotto come ioni Ce³⁺ anche in atmosfera inerte, essendo il potenziale standard di riduzione del cerio +1,61 V²⁰.

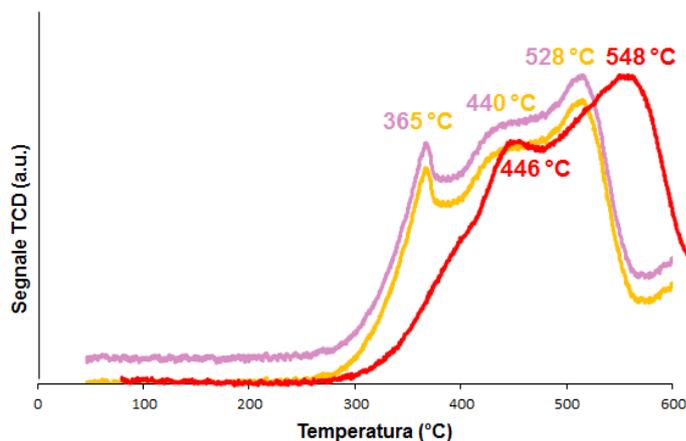


Figura 5-11 Profili di riduzione dei supporti: – CeO₂ commerciale essiccato a 120 °C; – CeO₂ commerciale calcinato a 300 °C e – CeO₂_b.

In Figura 5-11 è riportato il picco di riduzione tra 300 e 550 °C del campione mesoporoso; data la larghezza del profilo, è possibile pensare che nel campione siano presenti siti differenti di specie riducibili.

Come riportato in letteratura²¹, intorno a 400-550 °C avviene la riduzione degli ioni Ce⁴⁺ e la rimozione di una piccola quantità di O₂, entrambi presenti sulla superficie dell'ossido di cerio.

E' infatti nota da molti anni l'elevata capacità del CeO₂ di immagazzinare O₂^{22,23}, importante soprattutto nei processi di ossidazione, nei quali i catalizzatori sono sottoposti a cambiamenti continui della composizione del gas. Tale fenomeno risulta particolarmente pronunciato in presenza di metalli nobili, quali oro e rame^{24,25}.

Per quanto concerne i profili di riduzione del supporto di CeO₂ commerciale, essiccato a 120 °C e calcinato a 300 °C, mostrati in Figura 5-11, è stato eseguito un pretrattamento in atmosfera ossidante nelle stesse condizioni del sistema mesoporoso.

Come si può notare, i picchi di riduzione dei campioni commerciali sottoposti ad essiccamento e calcinazione sono perfettamente sovrapponibili tra loro, in perfetto

accordo con quanto riportato in letteratura²⁶. Occorre sottolineare che sono anche abbastanza simili ai profili dei supporti mesoporosi, infatti la riduzione del campione commerciale inizia intorno alla temperatura di 300 °C e presenta un massimo a 400-550 °C, dovuto alla riduzione degli ioni Ce^{4+} e di piccole quantità di O_2 , entrambi presenti sulla superficie dell'ossido di cerio^{26,16,27}.

Le leggere differenze di temperatura, alla quale avvengono le riduzioni delle diverse specie presenti nei supporti di CeO_2 sia commerciale che mesoporoso, potrebbero essere imputabili alla differente morfologia che li contraddistingue.

Il picco di riduzione a 365 °C, presente solamente nel campione di CeO_2 commerciale, potrebbe invece essere attribuibile ad alcune specie riducibili utilizzate in fase di sintesi del campione.

Osservando il grafico, si nota come in base all'area sottesa dal picco, sia nel caso del campione mesoporoso che per quello calcinato, le moli di Ce^{4+} ridotte a Ce^{3+} siano pressoché identiche.

5.4 Preparazione dei catalizzatori di Au supportati su CeO_2

La preparazione dei catalizzatori su entrambi i tipi di supporto è stata eseguita mediante impregnazione di una sospensione di nanoparticelle di oro preformate.

Una volta sintetizzati i supporti come indicato in precedenza, si è proceduto alla preparazione dei catalizzatori, mediante il metodo dell'incipient wetness impregnation; la fase attiva è stata sempre caricata con una percentuale dell'1,5% in peso di metallo totale. Per la preparazione dei catalizzatori è stata utilizzata una sospensione di nanoparticelle di oro, ottenuta mediante una procedura già ottimizzata in prove precedenti²⁸.

La sintesi delle nanoparticelle di oro è stata eseguita in acqua a 95 °C, sfruttando come riducente il glucosio e come stabilizzante il polivinilpirrolidone, rappresentato in Figura 5-12, in presenza di NaOH.

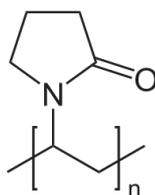


Figura 5-12 Rappresentazione della molecola del polivinilpirrolidone (PVP).

Il glucosio ha il compito di ridurre i cationi metallici del sale precursore (HAuCl_4), mentre il PVP, adsorbendosi sulla superficie, incrementa il contributo delle forze steriche, aumentando il fattore di repulsione entropica²⁹ e porta così ad una stabilizzazione delle nanoparticelle formate, evitandone l'aggregazione.

Inoltre l'aggiunta di NaOH facilita invece l'ossidazione del glucosio, aumentandone il potere riducente.

La sospensione di nanoparticelle così ottenuta è stata dapprima caratterizzata mediante la tecnica DLS (Figura 5-13), al fine di verificare che il diametro idrodinamico medio risultasse piuttosto esiguo, ovvero intorno a 21 nm, e la rispettiva gaussiana presentasse un andamento monomodale ($\text{PDI} \leq 0,2$).

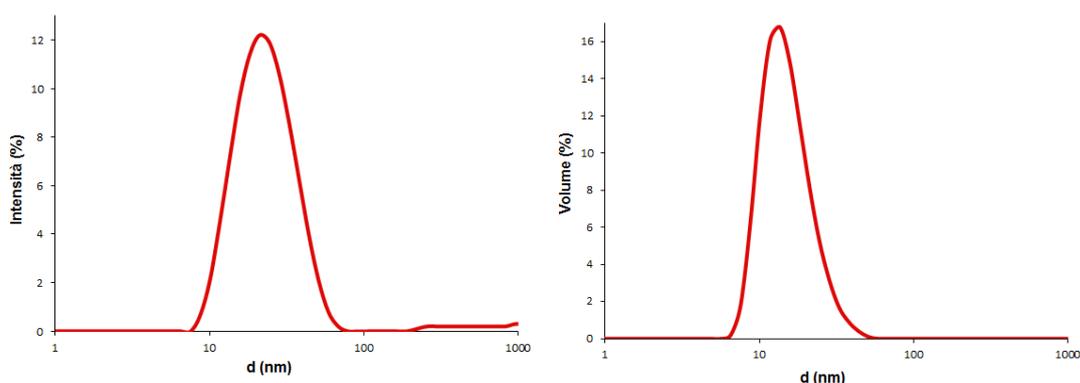


Figura 5-13 Diametro idrodinamico medio delle nanoparticelle di oro della sospensione sintetizzata, valutato mediante analisi DLS.

In seguito è stata eseguita un'analisi XRF mediante la quale non è stata riscontrata la presenza di Au^{3+} nelle acque madri delle sospensioni, filtrate in centrifuga con filtri millipore; ciò significa che in tutte le sintesi è stata ottenuta la totale riduzione dei precursori in nanoparticelle metalliche.

Infine è stata eseguita anche una caratterizzazione ai raggi X per verificare la dimensione effettiva dei cristalliti. Si riportano in Tabella 5-4 i dati ottenuti dalle analisi DLS e XRD.

Campione	I d_{medio} (nm)	V d_{medio} (nm)	d_{XRD} (nm)
Sospensione nanoparticellare di Au	21,3	16,0	5,0

Tabella 5-4 Diametro medio delle nanoparticelle di oro sintetizzate calcolato mediante DLS (valori in intensità e volume) e XRD.

Una volta verificata la formazione di nanoparticelle di piccole dimensioni, la sospensione è stata concentrata con filtri Millipore da 50 KDa (dimensioni: 7-10 nm) ed impregnata sul supporto.

Tutti i catalizzatori preparati sono riportati in Tabella 5-5.

Dopo l'impregnazione i campioni sono stati posti in stufa a 120 °C per un'intera notte ed una modesta quantità di ognuno di essi è stata anche calcinata a 300 °C in aria statica per tre ore, al fine di poter studiare e confrontare le differenze in termini di attività catalitica dei sistemi sottoposti ai due differenti trattamenti termici (essiccamento a 120 °C e calcinazione a 300 °C).

Catalizzatore	Supporto	% _{wt} metallo totale (Au)
Au-CeO ₂ commerciale	CeO ₂ commerciale	1,5
Au-CeO ₂ _a	CeO ₂ mesoporoso (rimozione del templante: caso a)	
Au-CeO ₂ _b	CeO ₂ mesoporoso (rimozione del templante: caso b)	
Au-CeO ₂ _c	CeO ₂ mesoporoso (rimozione del templante: caso c)	
Au-CeO ₂ _d	CeO ₂ mesoporoso (rimozione del templante: caso d)	

Tabella 5-5 Nome e composizione dei diversi catalizzatori preparati.

5.5 Caratterizzazione dei catalizzatori di Au supportati su CeO₂ mesoporoso e commerciale

Sui catalizzatori supportati su CeO₂ commerciale e mesoporoso, sia essiccati a 120 °C che calcinati a 300 °C, sono state eseguite diverse caratterizzazioni, quali:

- misure porosimetriche,
- analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD),
- analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM),

- analisi di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR).

5.5.1 Misure porosimetriche

In Tabella 5-6 sono riportati i valori di area superficiale dei catalizzatori Au-CeO₂ commerciali e mesoporosi, essiccati a 120 °C e calcinati a 300 °C, confrontati con i rispettivi supporti di CeO₂, anch'essi sia essiccati che calcinati.

Campione	A _{sup} (m ² /g)
CeO ₂ _a	121
Au-CeO ₂ _a ess. 120 °C	110
Au-CeO ₂ _a calc. 300 °C	113
CeO ₂ _b	113
Au-CeO ₂ _b calc. 300 °C	108
CeO ₂ commerciale ess. 120 °C	53
Au-CeO ₂ commerciale ess. 120 °C	53
CeO ₂ commerciale calc. 300 °C	66
Au-CeO ₂ commerciale calc. 300 °C	60

Tabella 5-6 Confronto dei valori di area superficiale dei supporti di CeO₂ mesoporoso e commerciale, dei catalizzatori Au-CeO₂ mesoporoso e Au-CeO₂ commerciale.

Dopo l'impregnazione della fase attiva di oro sul supporto commerciale non si verifica alcuna variazione sostanziale dell'area superficiale (catalizzatore essiccato a 120 °C).

Nel sistema commerciale calcinato a 300 °C si osserva un aumento dell'area superficiale rispetto all'essiccato, imputabile al rilascio di sostanze residue di sintesi dell'ossido, dal momento che si ottiene lo stesso andamento anche calcinando il solo supporto.

I campioni mesoporosi mostrano una leggera diminuzione dell'area superficiale dopo la deposizione del metallo; dal momento che anche il catalizzatore essiccato a 120 °C mostra tale andamento, si può supporre che questo fenomeno sia dovuto alla presenza di SiO₂, residuo dell'agente templante solido utilizzato nella sintesi del supporto mesoporoso. L'ossido di silicio, essendo presente soprattutto nel campione CeO₂_a, potrebbe portare ad una marcata aggregazione delle particelle di oro disperse sul supporto e quindi ad una diminuzione dell'area superficiale¹⁴.

Come detto in precedenza, i valori di area superficiale dei catalizzatori supportati su CeO_2 commerciale sono notevolmente inferiori rispetto a quelli dei catalizzatori supportati su CeO_2 mesoporoso, a dimostrazione delle elevate potenzialità di questi ultimi. A titolo di esempio in Figura 5-14 è riportata l'isoterma di adsorbimento e desorbimento di N_2 del supporto mesoporoso CeO_2_b e del rispettivo catalizzatore Au-CeO_2_b .

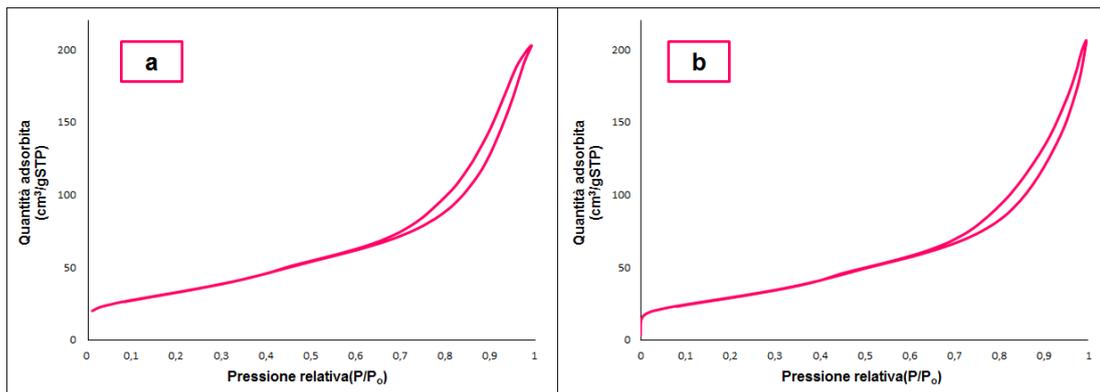


Figura 5-14 Isotherme di adsorbimento e desorbimento di N_2 dei sistemi: a - CeO_2_b ; b - Au-CeO_2_b calcinato a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

In Figura 5-14 si nota che la quantità di N_2 adsorbita ha un valore più elevato per il supporto rispetto al catalizzatore.

Il valore di volume dei pori ottenuto dall'analisi porosimetrica (Figura 5-15) per il campione Au-CeO_2_b è di $0,319\text{ cm}^3/\text{g}$, pressoché identico al dato ottenuto per il solo supporto di CeO_2 mesoporoso ($0,318\text{ cm}^3/\text{g}$).

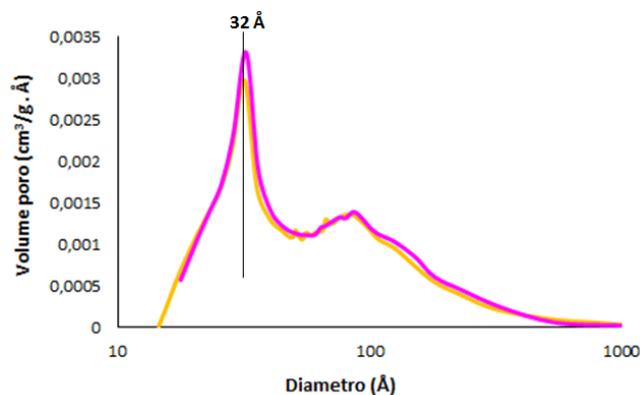


Figura 5-15 Distribuzione dei pori nei sistemi: – CeO_2_b , – Au-CeO_2_b calcinato a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Dalla Figura 5-15 si può notare che la deposizione del metallo non ha portato a rilevanti variazioni nella curva di distribuzione delle dimensioni dei pori del catalizzatore Au-CeO₂ rispetto a quella del relativo supporto.

L'assenza di un significativo spostamento del massimo del primo picco a valori più bassi (come atteso in conseguenza della presenza all'interno dei pori di particelle di Au di dimensioni confrontabili con il loro diametro) sembra indicare che le nanoparticelle d'oro siano disperse all'interno dei mesopori più larghi.

5.5.2 Analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD)

In Figura 5-16, Figura 5-17 e Figura 5-18 sono riportati i diffrattogrammi XRD dei catalizzatori commerciali e mesoporosi presi in esame, sia essiccati a 120 °C che calcinati a 300 °C.

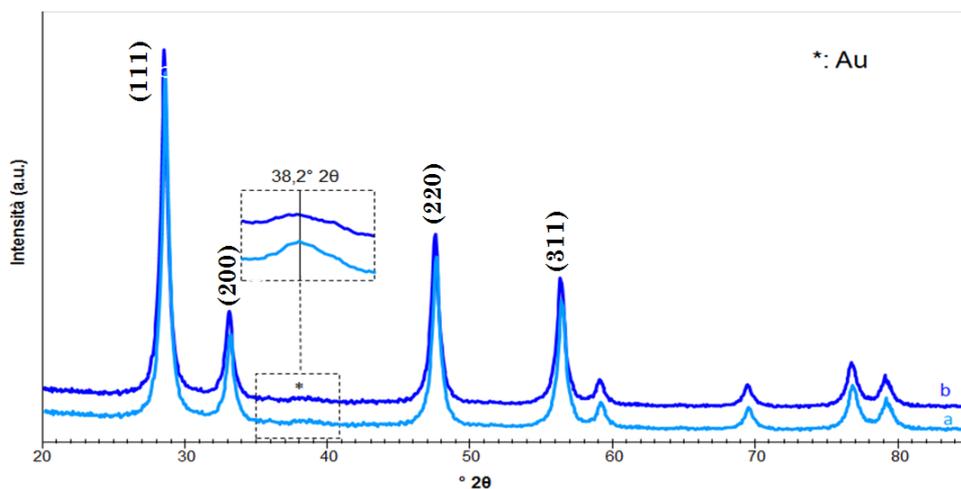


Figura 5-16 Diffrattogrammi WA XRD dei catalizzatori supportati su CeO₂ commerciale:
a – Au-CeO₂ essiccato a 120 °C; b – Au-CeO₂ calcinato a 300 °C.

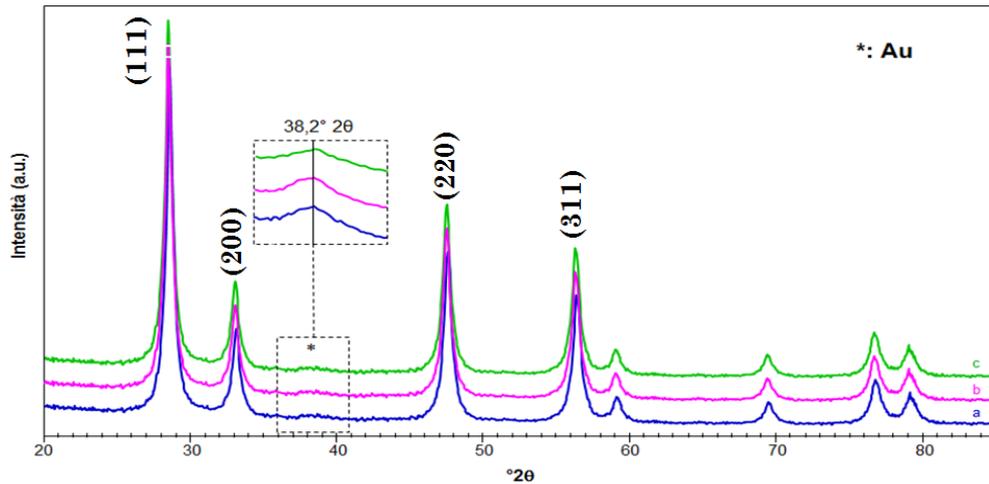


Figura 5-17 Diffratogrammi WA XRD dei catalizzatori essiccati a 120 °C, supportati su CeO₂ mesoporoso: a – Au-CeO₂_a; b – Au-CeO₂_b; c – Au-CeO₂_d.

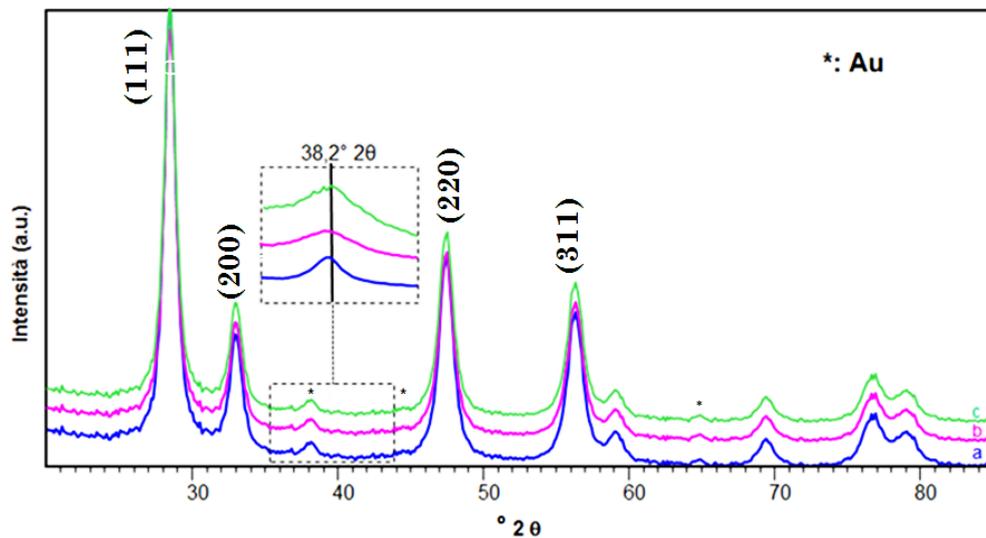


Figura 5-18 Diffratogrammi WA XRD dei catalizzatori calcinati a 300 °C, supportati su CeO₂ mesoporoso: a – Au-CeO₂_a; b – Au-CeO₂_b; c – Au-CeO₂_d.

Nei diffratogrammi dei differenti catalizzatori sono presenti i quattro riflessi più intensi caratteristici della struttura dell'ossido di cerio, rispettivamente a 28,6 °2θ; 33,1 °2θ; 47,5 °2θ e 56,4 °2θ, come già osservato per l'analisi del solo supporto¹⁹.

I riflessi più intensi, appartenenti all'oro a 38,2 °2θ e 44,3 °2θ, non sono invece particolarmente visibili, probabilmente sia a causa del basso contenuto di metallo (1,5%_{wt}), sia per la dimensione ridotta dei cristalliti.

E' stato quindi necessario effettuare le analisi con un maggior tempo di acquisizione nella zona compresa tra 34 e 46 °2θ, in cui a 38,2 °2θ cade il riflesso dell'oro (111) con intensità relativa del 100%.

Mediante l'equazione di Scherrer è stato possibile stimare le dimensioni dei cristalliti dei catalizzatori commerciali e mesoporosi (Tabella 5-7).

I riflessi risultano piuttosto allargati, indice delle piccole dimensioni dei cristalliti; occorre però evidenziare che la calcinazione a 300 °C provoca un aumento significativo delle dimensioni, soprattutto nel caso di alcuni dei catalizzatori preparati utilizzando supporti mesoporosi.

A tal proposito in Figura 5-18 si nota la comparsa anche del secondo riflesso più intenso dell'oro a 44,3 °2θ nel caso dei catalizzatori calcinati a 300 °C, cosa che non accade con il sistema essiccato.

Campione	d (nm)
Au-CeO ₂ commerciale ess. 120 °C	6
Au-CeO ₂ commerciale calc. 300 °C	7
Au-CeO ₂ _a ess. 120 °C	8
Au-CeO ₂ _a calc. 300 °C	14
Au-CeO ₂ _b ess. 120 °C	8
Au-CeO ₂ _b calc. 300 °C	8
Au-CeO ₂ _d ess. 120 °C	7
Au-CeO ₂ _d calc. 300 °C	9

Tabella 5-7 Diametro medio dei cristalliti dei catalizzatori di Au-CeO₂ mesoporoso e di Au-CeO₂ commerciale, calcolati mediante l'equazione di Scherrer.

In particolare, per quanto concerne il catalizzatore Au-CeO₂ commerciale calcinato a 300 °C, la dimensione dei cristalliti aumenta solo leggermente rispetto a quello essiccato a 120 °C.

Per i sistemi mesoporosi, invece, il diametro medio dei cristalliti più elevato si evidenzia nei catalizzatori Au-CeO₂ preparati utilizzando i supporti CeO₂_a e CeO₂_d. Ciò è imputabile alla presenza di SiO₂ residuo in questi ultimi, il che, come riportato in letteratura, sfavorisce una buona dispersione di oro e provoca l'aggregazione delle nanoparticelle del metallo¹⁴ nel corso dei trattamenti termici.

A conferma di quanto appena citato, il catalizzatore Au-CeO₂_b, che contiene una %_{wt} residua di SiO₂ dopo il trattamento di lisciviazione piuttosto esigua, mostra una crescita dei cristalliti ridotta rispetto ai campioni Au-CeO₂_a e Au-CeO₂_d.

5.5.3 Analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM)

Sui catalizzatori di Au-CeO₂ commerciali e mesoporosi, sia essiccati a 120 °C che calcinati a 300 °C, sono state eseguite le analisi TEM illustrate in Figura 5-19, Figura 5-20, Figura 5-22, Figura 5-23 e in Figura 5-28, che mostrano per tutti i campioni la formazione di particelle sferiche della fase attiva sui cristalliti del supporto di CeO₂.

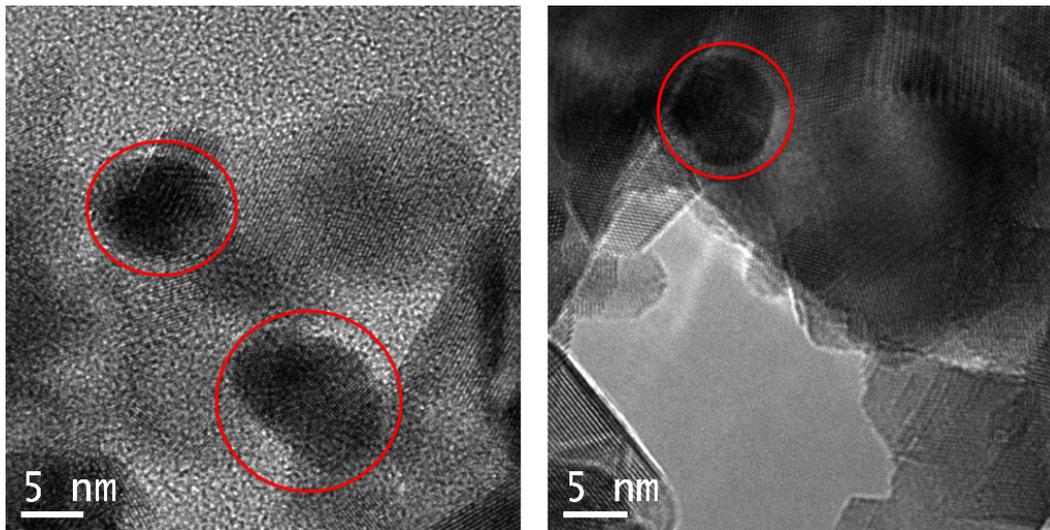


Figura 5-19 Immagini TEM ad alta risoluzione di nanoparticelle di oro del catalizzatore, supportato su CeO₂ commerciale, essiccato a 120 °C.

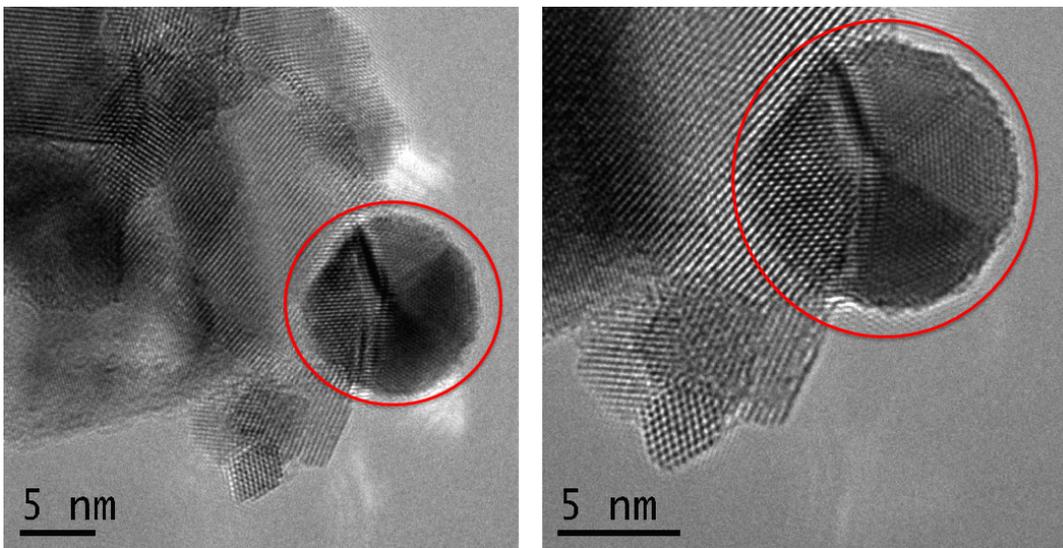


Figura 5-20 Immagini TEM ad alta risoluzione di nanoparticelle di oro del catalizzatore, supportato su CeO₂ commerciale, calcinato a 300 °C.

Nonostante la difficoltà di distinguere, mediante analisi HRTEM, le particelle di Au dal supporto di CeO₂, a causa della presenza di particelle di dimensioni paragonabili a quelle

dell’Au e con peso atomico simile, è stato possibile individuare le particelle della fase attiva di dimensioni medie intorno a 5,1 nm per il campione essiccato a 120 °C (Figura 5-21, a) e intorno a 7,2 nm per il calcinato a 300 °C (Figura 5-21, b).

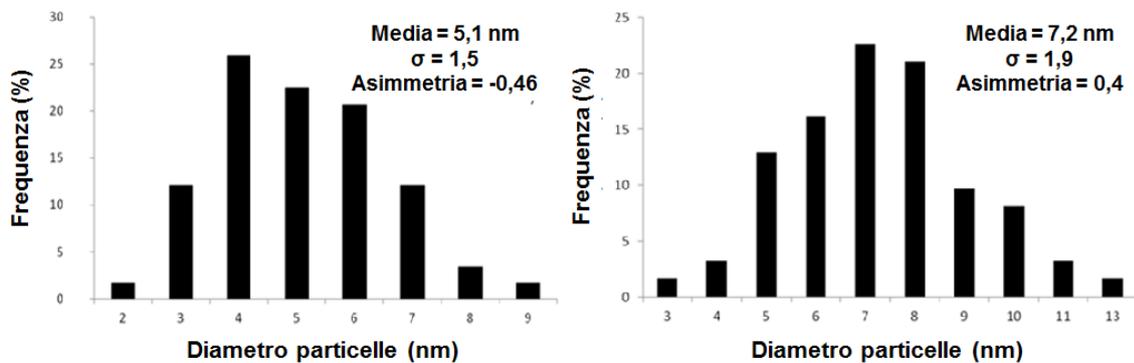


Figura 5-21 Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di Au, ottenuta mediante analisi HRTEM, per i campioni supportati su CeO₂ commerciale: a - Au-CeO₂ essiccato a 120 °C e b - Au-CeO₂ calcinato a 300 °C.

I valori ottenuti mediante l’analisi HRTEM confermano le dimensioni stimate dall’analisi XRD.

L’analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM) è stata eseguita anche sul campione mesoporoso più interessante, ovvero il campione Au-CeO₂_b sia essiccato a 120 °C (Figura 5-22) che calcinato a 300 °C (Figura 5-23). Quest’ultimo è stato confrontato con il catalizzatore Au-CeO₂_a, anch’esso calcinato alla stessa temperatura (Figura 5-24).

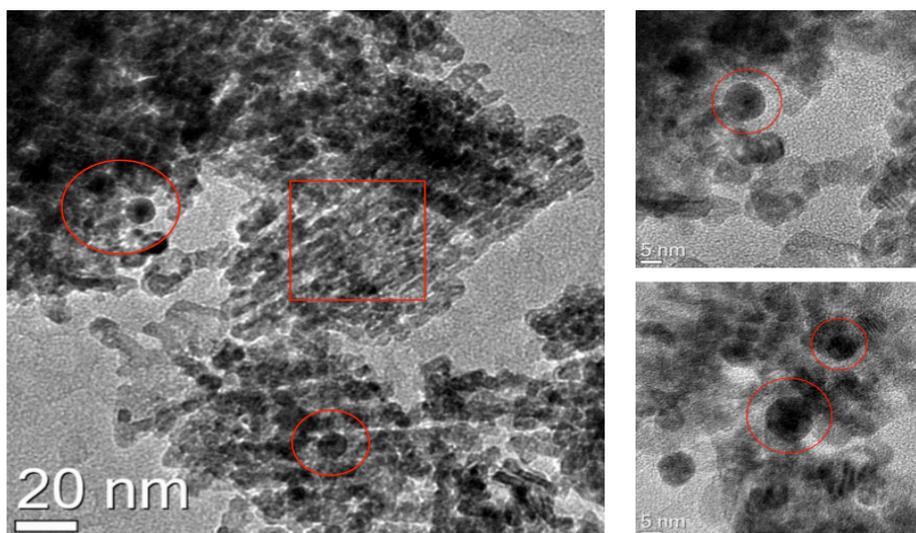


Figura 5-22 Immagini TEM ad alta risoluzione di nanoparticelle di oro del catalizzatore Au-CeO₂_b essiccato a 120 °C.

Il catalizzatore Au-CeO₂_b essiccato a 120 °C mostra la conservazione della classica struttura mesoporosa e dei canali anche dopo la deposizione della fase attiva, evidenziando la stessa morfologia del supporto mesoporoso (CeO₂_b).

Inoltre sono mostrate nelle immagini TEM ad alta risoluzione le nanoparticelle di oro con dimensioni intorno a 8 nm, dato che conferma i valori calcolati con l'equazione di Scherrer, mediante l'analisi XRD.

La Figura 5-23 evidenzia che anche il catalizzatore Au-CeO₂_b calcinato a 300 °C presenta la struttura mesoporosa ed i canali indici della conservazione della morfologia anche dopo il trattamento ad alta temperatura.

Le dimensioni delle nanoparticelle di oro sono risultate anche per questo sistema intorno a 8 nm, in accordo con il valore calcolato mediante l'analisi XRD.

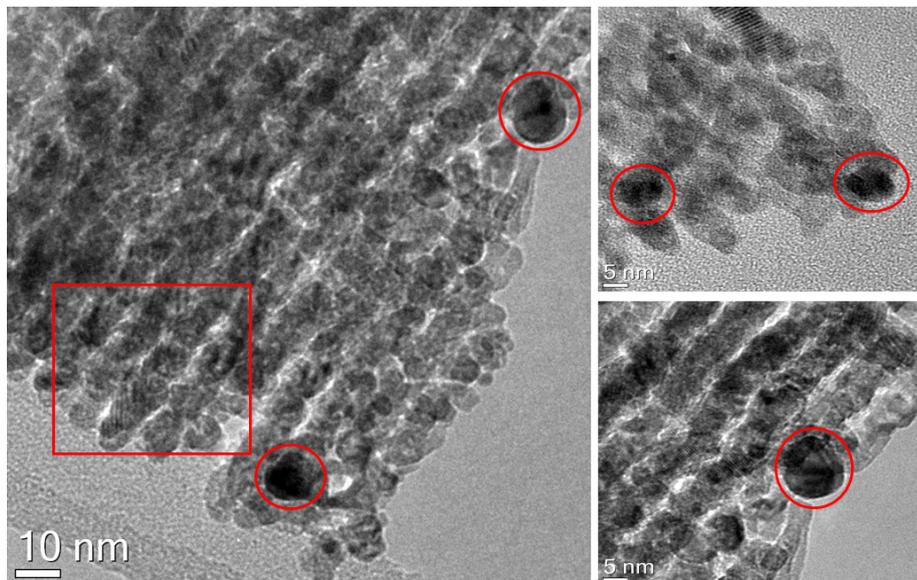


Figura 5-23 Immagini TEM ad alta risoluzione di nanoparticelle di oro del catalizzatore Au-CeO₂_b calcinato a 300 °C.

Occorre inoltre soffermare l'attenzione sulla presenza di aggregati del metallo di circa 10 nm nel campione essiccato e di 12 nm in quello calcinato. Ciò sostiene l'ipotesi formulata in precedenza, ovvero che la presenza dell'ossido di silicio in alcune zone del campione provoca una leggera aggregazione delle particelle di oro.

Il sistema Au-CeO₂_b è stato confrontato con il catalizzatore Au-CeO₂_a calcinato a 300 °C (Figura 5-24), che mostra la presenza di particelle di oro di 14 nm, in accordo con le dimensioni stimate mediante l'equazione di Scherrer dall'analisi XRD.

La formazione di aggregati del metallo, già osservata per il campione Au-CeO₂_b, è ancora più evidente nel caso del sistema Au-CeO₂_a, poiché è presente in quest'ultimo una maggiore quantità di SiO₂; le dimensioni di tali aggregati passano infatti da 10-12 nm a 17-18 nm.

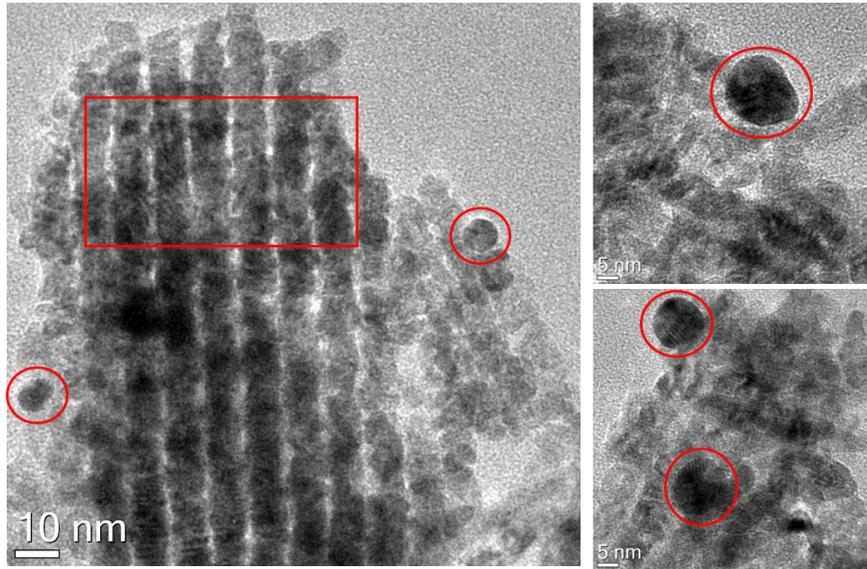


Figura 5-24 Immagini TEM ad alta risoluzione di nanoparticelle di oro del catalizzatore Au-CeO₂_a calcinato a 300 °C.

Sul campione Au-CeO₂_a calcinato è stata inoltre eseguita un'analisi STEM (Figura 5-26) al fine di evidenziare la presenza dell'ossido di silicio, seppur distribuito in tutto il campione, in maggiore quantità vicino alle nanoparticelle di oro di dimensioni più elevate, confermando così la formazione di aggregati a causa della presenza di SiO₂.

La Figura 5-25 mostra analisi STEM effettuate su una particella di dimensioni ridotte (8 nm) del campione Au-CeO₂_a.

Essendo la riga K del silicio molto vicina a quella M dell'oro, il software rileva la presenza di Si anche dove in realtà si trova la particella del metallo.

Confrontando la mappa dell'oro e del silicio si nota comunque come quest'ultimo sia presente in tutta la porzione di campione analizzata, con una % atomica attorno alla particella di 7 %.

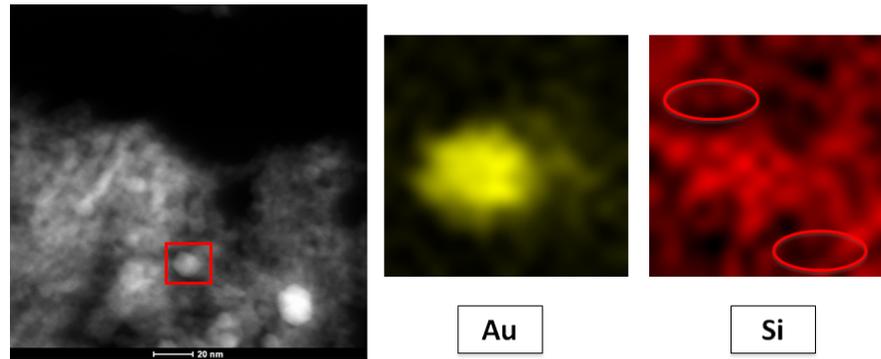


Figura 5-25 Immagini STEM di una particella di oro (8 nm) del campione Au-CeO₂_a calcinato a 300 °C.

Analizzando in Figura 5-26 la mappa relativa ad un aggregato (20 nm) del campione Au-CeO₂_a, si nota come il segnale del silicio sia più concentrato nelle vicinanze della particella di oro; è presente infatti in questa zona con una % atomica di 24.

Tale valore risulta superiore rispetto a quello ottenuto per la particella di dimensioni ridotte (8 nm) a conferma dell'ipotesi precedentemente formulata, ovvero che la presenza di SiO₂ induce una leggera aggregazione delle nanoparticelle del metallo sul supporto.

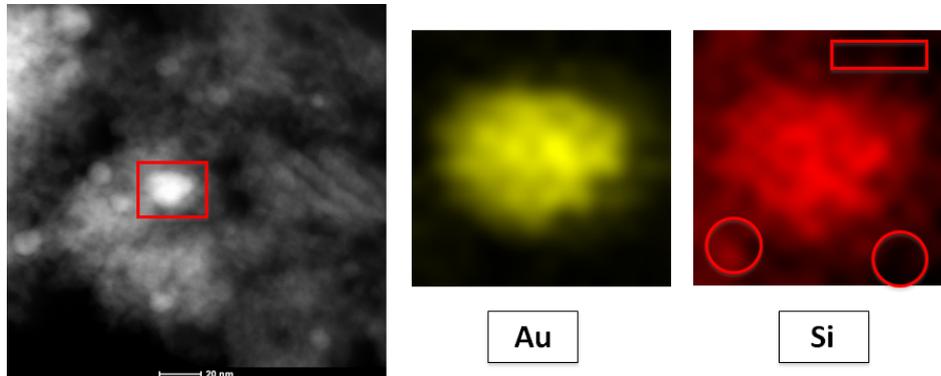


Figura 5-26 Immagini STEM di un aggregato di oro del campione Au-CeO₂_a calcinato a 300 °C.

Campione	Dimensione delle nanoparticelle di Au (nm)
Au-CeO ₂ commerciale ess. 120 °C	5,1
Au-CeO ₂ commerciale calc. 300 °C	7,2
Au-CeO ₂ _b ess. 120 °C	8,0
Au-CeO ₂ _b calc. 300 °C	8,0 (10-12)
Au-CeO ₂ _a calc. 300 °C	14 (17-18)

Tabella 5-8 Dimensioni delle nanoparticelle di oro, ottenute mediante analisi HRTEM, per i catalizzatori supportati su CeO₂ commerciale e mesoporoso, sia essiccati che calcinati.

In Tabella 5-8 sono riportati i valori relativi alle dimensioni delle nanoparticelle di oro, ottenute mediante analisi HRTEM, per i catalizzatori supportati su CeO₂ sia commerciale che mesoporoso (Au-CeO₂_a e Au-CeO₂_b).

Le particelle con dimensioni più elevate sono presenti nei campioni supportati su CeO₂ mesoporoso, in accordo con i dati ottenuti dall'analisi XRD; ciò è imputabile alla presenza di SiO₂, dovuta alla non completa eliminazione dell'agente templante utilizzato durante la sintesi del supporto.

5.5.4 Analisi di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR)

In letteratura viene ampiamente descritta la proprietà dei metalli nobili di migliorare significativamente la capacità d'immagazzinamento dell'ossigeno degli ossidi riducibili, come ad esempio CeO₂^{30,31,32,33,34}.

In particolare l'oro favorisce la riduzione degli ioni Ce⁴⁺ a Ce³⁺ superficiali del supporto. Questo è evidente nei profili di riduzione in programmata di temperatura (TPR) per i catalizzatori di Au-CeO₂ commerciale (Figura 5-27 e Figura 5-28) e mesoporoso (Figura 5-29 e Figura 5-30).

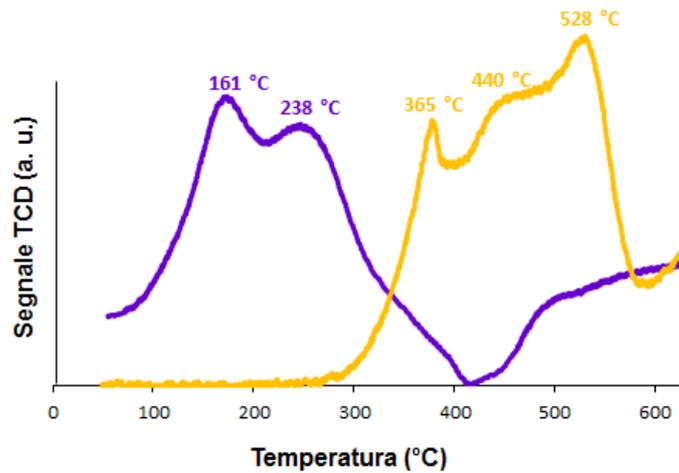


Figura 5-27 Profili di riduzione dei sistemi commerciali essiccati a 120 °C: – CeO₂ e – Au-CeO₂.

Per il catalizzatore commerciale essiccato a 120 °C (Figura 5-27) la riduzione inizia intorno alla temperatura di 100 °C.

Si può notare inoltre la presenza di due massimi, rispettivamente a 161 °C e 238 °C, temperature perfettamente confrontabili con quelle ottenute da studi precedenti¹⁸ compiuti sul sistema Au-CeO₂ commerciale, calcinato a 200 °C.

Dal momento che l'eliminazione dell'organico residuo di sintesi della sospensione nanoparticellare avviene ad una temperatura intorno a 300 °C, è necessario però tener conto del fatto che i picchi rappresentati in Figura 5-27 sono dovuti in parte anche all'eliminazione dell'organico residuo della sintesi, oltre che alla riduzione degli ioni Ce⁴⁺ presenti sulla superficie del supporto.

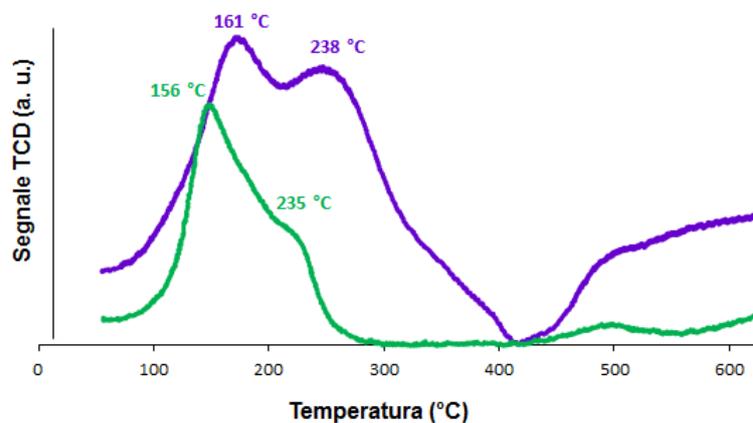


Figura 5-28 Profili di riduzione dei sistemi commerciali: – Au-CeO₂ calcinato a 300 °C, – Au-CeO₂ essiccato a 120 °C.

Dal momento che il trattamento termico di calcinazione permette la rimozione dell'organico residuo di sintesi della sospensione del metallo, l'analisi del campione calcinato a 300 °C permette una migliore comprensione del sistema, poichè tali picchi sono attribuibili solamente alla riduzione delle specie di Ce^{4+} 25,26.

Per entrambi i campioni presenti in Figura 5-28 è possibile notare come il processo di riduzione inizi circa a 100°C. Tuttavia questi hanno una diversa temperatura del massimo del picco principale; il catalizzatore calcinato inizia a ridursi prima di quello essiccato (156°C e 161°C rispettivamente). Questo comportamento può essere dovuto al fatto che il catalizzatore calcinato è privo dello stabilizzante organico e l'oro può interagire meglio con il supporto, abbassando la temperatura di riduzione dei siti Ce^{4+} limitrofi. Anche la temperatura di riduzione del secondo picco presente nel grafico è inferiore nel sistema calcinato, confermando l'ipotesi precedente.

Inoltre il secondo picco presente nel sistema essiccato è più intenso e più allargato rispetto a quello relativo al sistema calcinato. Questo è dovuto ad un rilascio di sostanze dalla decomposizione del polivinilpirrolidone (PVP), residuo di sintesi della sospensione nanoparticellare.

Il confronto tra i profili di riduzione in programmata di temperatura (TPR) per i catalizzatori mesoporosi Au-CeO₂_a e Au-CeO₂_b, sia essiccati a 120 °C che calcinati a 300 °C, sono invece mostrati in Figura 5-29 ed in Figura 5-30.

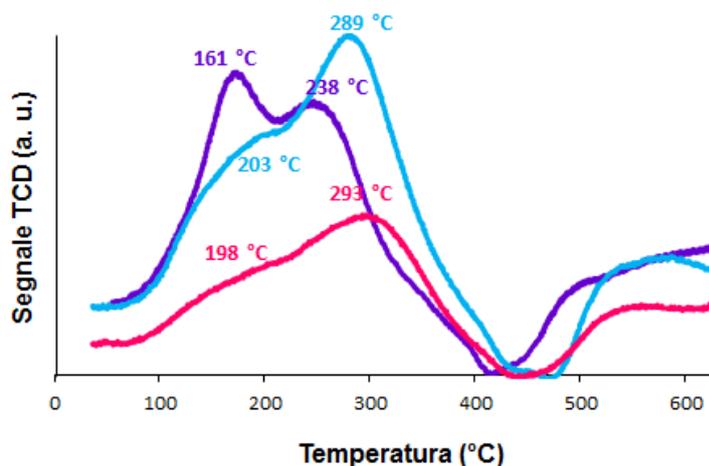


Figura 5-29 Profili di riduzione dei catalizzatori essiccati a 120 °C: – Au-CeO₂_a; – Au-CeO₂_b; – Au-CeO₂ commerciale.

Per i catalizzatori mesoporosi essiccati a 120 °C (Figura 5-29) la riduzione comincia intorno a 100 °C, temperatura comparabile con quella d’inizio riduzione del catalizzatore commerciale essiccato.

Si può notare inoltre la presenza di due massimi, intorno rispettivamente a 200 °C e 290 °C; anche in questo caso, come per il campione commerciale, i due picchi citati potrebbero essere attribuiti alla riduzione dell’organico residuo, oltre che a quella di specie differenti di Ce^{4+} .

I picchi più intensi sono spostati a basse temperature rispetto al solo supporto senza fase attiva, come accade con i sistemi commerciali.

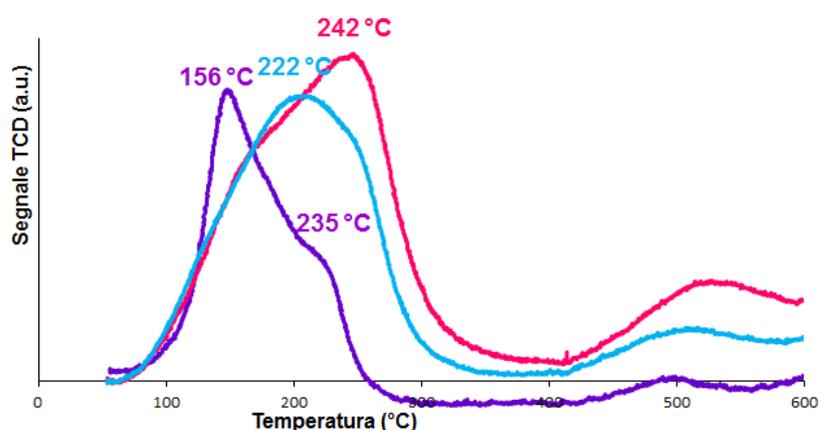


Figura 5-30 Profili di riduzione dei catalizzatori calcinati a 300 °C: – Au-CeO₂_a; – Au-CeO₂_b; – Au-CeO₂ commerciale.

Per entrambi i catalizzatori calcinati a 300 °C, Au-CeO₂_a e Au-CeO₂_b (Figura 5-30) è presente un picco piuttosto allargato nel range di temperatura di quelli essiccati, dovuto alla riduzione di specie differenti di ioni cerio (IV).

Anche in questo caso i picchi più intensi sono spostati a basse temperature rispetto al solo supporto senza fase attiva, secondo quanto sopra citato.

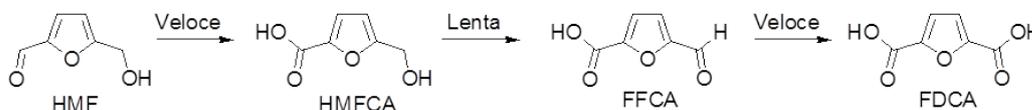
Se si confrontano i campioni Au-CeO₂_a e Au-CeO₂_b con i catalizzatori commerciali, sia calcinati che essiccati, si nota che nei primi due sistemi citati il picco di riduzione è spostato a temperature più elevate. Questo è imputabile al fatto che la dispersione della fase attiva depositata non è comparabile nei due campioni; ciò induce una differente interazione tra il supporto e l’oro, che porta ad uno spostamento del picco di riduzione.

Inoltre la presenza di una esigua quantità di ossido di silicio potrebbe ostacolare l'interazione dell'oro con il supporto, permettendo la riduzione dei siti Ce^{4+} solo a più alta temperatura.

Inoltre occorre sottolineare che i profili di riduzione dei catalizzatori essiccati a 120 °C sia commerciali che mesoporosi, assumono valori negativi intorno alla temperatura di 420 °C; ciò potrebbe essere dovuto alla decomposizione del polivinilpirrolidone (PVP) utilizzato come stabilizzante nella sintesi delle sospensioni nanoparticellari.

5.6 Test catalitici: confronto tra i catalizzatori di Au-CeO₂ per l'ossidazione del HMF a FDCA

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per la reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), secondo lo schema di reazione generalmente proposto in letteratura³⁵ (Schema 5-1).



Schema 5-1 Reazione di ossidazione del HMF a FDCA³⁵.

In questo schema di reazione l'ossidazione avviene attraverso la formazione di due intermedi: l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCFA) e l'acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA).

La velocità di reazione per la formazione del primo intermedio risulta elevata, mentre lo stadio lento del processo sembra essere la sintesi del secondo intermedio, che poi si converte velocemente a FDCA.

5.6.1 Confronto dell'attività catalitica di sistemi a base di Au supportati su CeO₂ mesoporoso e commerciale

In questa parte del lavoro di tesi è stata studiata l'attività catalitica dei sistemi supportati su ossido di cerio mesoporoso, confrontandola con quella dei sistemi supportati su ossido di cerio commerciale.

Ogni prova è stata condotta con le seguenti condizioni di reazione, ottimizzate durante un lavoro di tesi precedente³⁶:

- H₂O: 25,5 mL;
- HMF: 0,25 g;
- catalizzatore: HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare);
- NaOH/HMF: 4/1;
- pressione di O₂: 10 bar;
- temperatura: 70 °C;
- tempo: 240 minuti.

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

Si riportano in Tabella 5-9, Figura 5-31 e Figura 5-32 le rese molarie di HMFCa, FDCA e di eventuali sottoprodotti per i catalizzatori supportati su ossido di cerio commerciale e mesoporoso.

La presenza di sottoprodotti di degradazione è stata stimata sulla base del bilancio al carbonio.

Catalizzatore	Resa HMFCa (mol%)	Resa FDCA (mol%)	Resa sottoprodotti (mol%)
Au-CeO ₂ commerciale ess. 120°C	54	46	0
Au-CeO ₂ commerciale calc. 300°C	10	90	0
Au-CeO ₂ _a ess. 120°C	63	37	0
Au-CeO ₂ _a calc. 300°C	40	0	60
Au-CeO ₂ _b ess. 120°C	44	47	9
Au-CeO ₂ _b calc. 300°C	0	93	7
Au-CeO ₂ _c ess. 120°C	0	0	100
Au-CeO ₂ _c calc. 300°C	0	0	100
Au-CeO ₂ _d ess. 120°C	38	51	11
Au-CeO ₂ _d calc. 300°C	49	42	9

Tabella 5-9 Rese molarie in HMFCa, FDCA e sottoprodotti per i catalizzatori supportati su CeO₂ commerciale e mesoporoso.

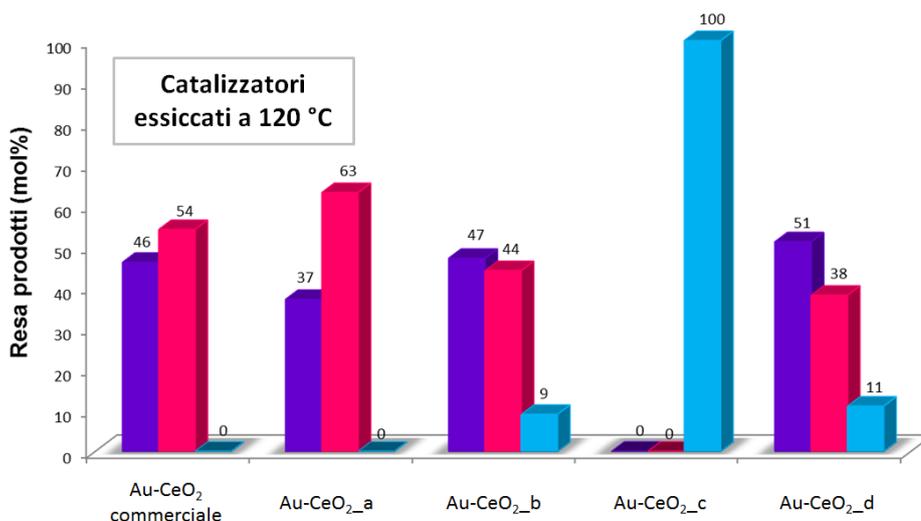


Figura 5-31 Rese molari in HMFCA, FDCA e sottoprodotti per i catalizzatori supportati su CeO₂ commerciale e mesoporoso essiccati a 120 °C.

Legenda: ■ HMFCA; ■ FDCA; ■ Sottoprodotti.

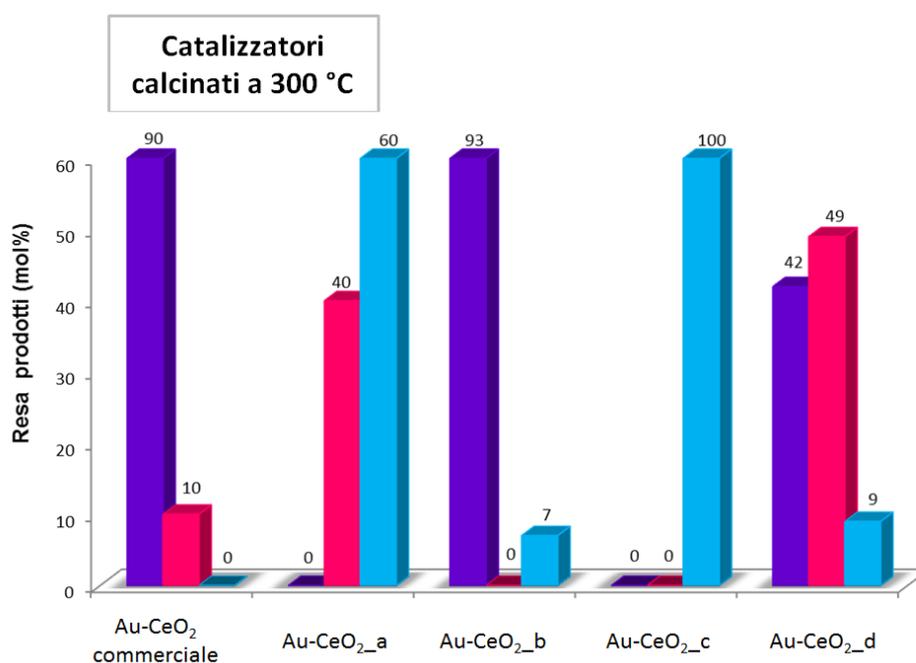


Figura 5-32 Rese molari in HMFCA, FDCA e sottoprodotti per i catalizzatori supportati su CeO₂ commerciale e mesoporoso calcinati a 300 °C.

Legenda: ■ HMFCA; ■ FDCA; ■ Sottoprodotti.

Il catalizzatore Au-CeO₂_b è il più attivo cataliticamente rispetto agli altri sistemi mesoporosi e per questo motivo è stato utilizzato, come si nota in Figura 5-35 e Figura 5-36, per eseguire alcuni studi di stabilità, mediante prove di riutilizzo.

Le migliori prestazioni sono dovute, oltre all'esigua quantità di SiO₂ presente, alle ridotte dimensioni dei cristalliti sia per il catalizzatore essiccato a 120 °C che per quello calcinato a 300 °C, identificate mediante analisi XRD e HRTEM.

Anche per questo catalizzatore si nota dalla distribuzione dimensionale, ottenuta mediante analisi HRTEM, la presenza di una piccolissima percentuale di nanoparticelle di oro aggregate, con dimensioni intorno a 10-12 nm nelle zone in cui è presente SiO₂.

Le dimensioni dei cristalliti rimangono pressoché inalterate dopo la calcinazione a 300 °C, per questo motivo il catalizzatore risulta essere ancora molto attivo.

Inoltre questo trattamento termico favorisce il processo di eliminazione dello stabilizzante organico, residuo della sintesi delle sospensioni presente attorno alle nanoparticelle, migliorando l'interazione tra queste ultime ed il supporto e liberando la fase attiva, ulteriore fattore che garantisce elevate prestazioni del sistema mesoporoso.

Questo fenomeno si riscontra però solamente se non si verifica un accrescimento delle dimensioni delle particelle della fase attiva, come in questo caso.

Al contrario, il catalizzatore Au-CeO_{2_c} è il meno interessante dal punto di vista dell'attività catalitica, perciò su quest'ultimo non sono stati effettuati particolari studi dell'andamento dell'attività nel tempo, né caratterizzazioni.

In generale i differenti comportamenti catalitici dei vari catalizzatori di ossido di cerio mesoporoso possono essere imputati all'ineguale quantità di SiO₂ presente; l'analisi XRF mostra, infatti, una ridotta %_{wt} di SiO₂ per il catalizzatore Au-CeO_{2_b}, che manifesta effettivamente le migliori prestazioni catalitiche.

L'ossido di silicio favorisce la crescita delle particelle di fase attiva a lui vicine¹⁴, in particolare con i sistemi calcinati a 300 °C, come indicato dalla distribuzione dimensionale ottenuta mediante analisi HRTEM e XRD e soprattutto si frappone tra la fase attiva ed il supporto, riducendo l'efficienza di questi sistemi nell'ossidazione del HMF.

E' nota in letteratura la capacità del CeO₂ di ridursi liberando ossigeno e creando vacanze superficiali. Queste specie di ossigeno sono in grado di stabilizzare l'oro con una parziale carica positiva, che incrementa l'attività catalitica del sistema.

L'effetto di stabilizzazione è tanto più elevato quanto maggiore è l'interazione Au-CeO₂ e quindi quanto più l'oro è privo di PVP e SiO₂^{37,38}.

Quello che appare strano è che l'ossido di silicio sia presente in basse quantità anche nel catalizzatore che porta a una resa molare del 100% di sottoprodotti (Au-CeO_{2_c}). Questo

fenomeno potrebbe essere spiegato ipotizzando che l'impiego di ben sei lisciviazioni con NaOH per rimuovere l'agente templante, utilizzato durante la sintesi del supporto, apporti particolari modifiche a quest'ultimo.

Le prestazioni catalitiche del catalizzatore Au-CeO₂_d essiccato a 120 °C sono molto simili a quelle del sistema Au-CeO₂_b essiccato a 120 °C, infatti, nonostante la maggiore quantità di SiO₂ presente, quest'ultimo si potrebbe posizionare in particolari zone che non ostacolano in modo molto marcato l'interazione tra la fase attiva ed il supporto per il catalizzatore Au-CeO₂_d.

Tuttavia si riscontra un peggioramento dell'attività catalitica, calcinando tale sistema a 300 °C, quando con il catalizzatore Au-CeO₂_b era stato osservato un miglioramento apportato con il trattamento termico del sistema.

Dal momento che le dimensioni dei cristalliti, calcolate mediante l'equazione di Scherrer, risultano pressoché identiche per i due campioni, si può supporre che nonostante la calcinazione rimuova l'organico attorno alle nanoparticelle liberando il sito attivo, l'interazione tra l'oro ed il supporto sia impedita dalla maggiore quantità di SiO₂.

Inoltre calcinando tale sistema si osserva un leggero aumento delle dimensioni dei cristalliti, stimato mediante l'equazione di Scherrer, rispetto a quello essiccato a 120 °C; tale fenomeno favorisce la riduzione dell'attività catalitica.

L'elevata quantità di SiO₂ rende anche il campione Au-CeO₂_a poco attivo e si osserva un'ulteriore perdita di attività dopo la calcinazione.

5.6.2 Studio dell'andamento di reazione nel tempo del catalizzatore Au-CeO₂_b essiccato a 120 °C

Il catalizzatore Au-CeO₂_b è risultato il più attivo dal punto di vista catalitico, per questo motivo è stato utilizzato per studiare l'effetto del tempo di reazione sull'ossidazione del HMF a FDCA.

Si riportano in Figura 5-33 le rese molari di FDCA, HMFCA ed eventuali sottoprodotti per il catalizzatore essiccato a 120 °C.

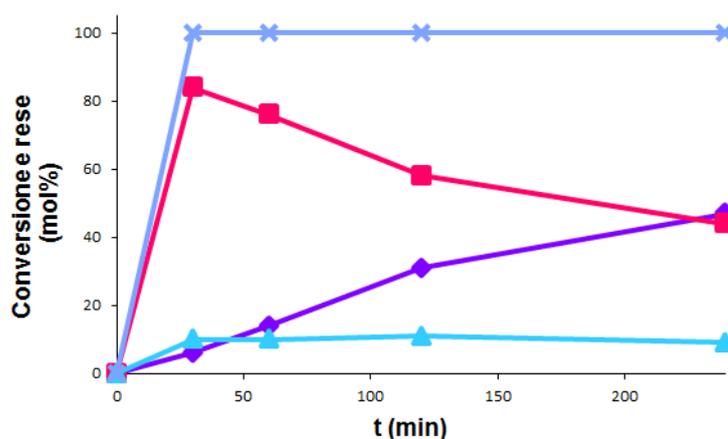


Figura 5-33 Effetto del tempo sulla reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore Au-CeO₂_b essiccato a 120 °C. Condizioni di reazione: 70 °C, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 4/1. Le rese molari sono espresse in condizioni di conversione completa del HMF. Legenda: ■ FDCA; ■ HMFCFA; ▲ Sottoprodotti; ■ Conversione.

L'andamento delle rese molari dei prodotti in funzione del tempo mostra come il meccanismo di ossidazione del HMF sia quello riportato in letteratura³⁵: la reazione avviene attraverso la formazione dell'intermedio HMFCFA, derivato dall'ossidazione del gruppo aldeidico.

Già dopo 30 minuti di reazione si nota la completa conversione del HMF con produzione di HMFCFA.

Si può affermare che il sistema Au-CeO₂_b risulta piuttosto efficace nell'ossidazione del gruppo alcolico ad aldeide, stadio lento della reazione di ossidazione del HMF a FDCA; la resa molare di FDCA infatti cresce continuamente con un andamento quasi esponenziale fino a diventare il prodotto principale.

Occorre sottolineare anche il fatto che il catalizzatore Au-CeO₂_b, seppure più attivo rispetto agli altri sistemi mesoporosi, porta alla formazione di circa un 10% molare di sottoprodotti, ovvero di oligomeri, la cui plausibile struttura è riportata in Figura 5-34 e la cui formazione è imputabile all'attacco nucleofilo dell'alcolato, che si viene a formare in ambiente basico, alla molecola di reagente.

Il dimero così prodotto, avendo un atomo di 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 le specie oligomeriche.

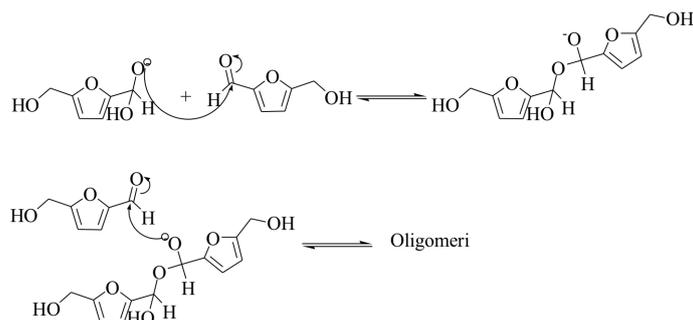


Figura 5-34 Attacco nucleofilo dell'alcolato al carbonile del HMF, con formazione di oligomeri.

La formazione di sottoprodotti durante la reazione di ossidazione del HMF può essere imputabile alla presenza di SiO_2 , che impedisce a questo catalizzatore di possedere un'attività catalitica ottimale come quella del sistema commerciale, con il quale la formazione di sottoprodotti è nulla.

5.6.3 Studio della stabilità del catalizzatore Au-CeO₂_b essiccato a 120 °C e calcinato a 300 °C

Per verificare la stabilità del catalizzatore Au-CeO₂_b nelle condizioni di reazione, sono stati effettuati diversi studi di riutilizzo, recuperando il catalizzatore per centrifugazione, una volta terminata la reazione e caricandolo nuovamente in autoclave dopo un'essiccazione in stufa a 120 °C per tutta la notte.

In particolare sono stati eseguiti studi di riuso per il catalizzatore Au-CeO₂_b, essiccato a 120 °C (Figura 5-35) e calcinato a 300 °C (Figura 5-36).

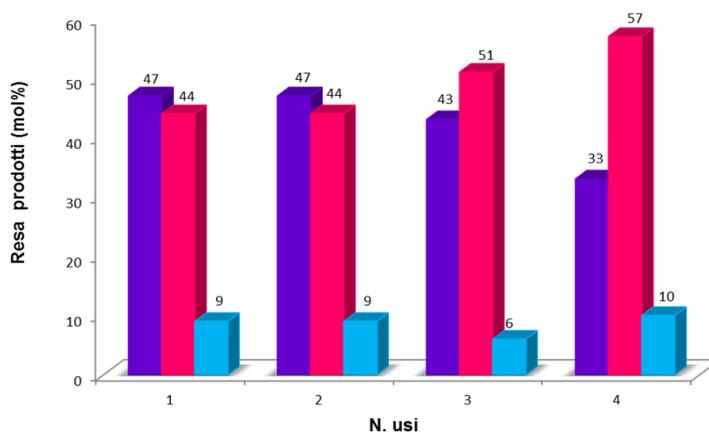


Figura 5-35 Studio di stabilità per la reazione di ossidazione dell'HMF con il catalizzatore Au-CeO₂_b essiccato a 120 °C. Condizioni di reazione: 70 °C, 240 minuti, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 4/1. Le rese molari sono espresse in condizioni di conversione completa del HMF.

Legenda: ■ HMFCA; ■ FDCA; ■ Sottoprodotti.

Il catalizzatore essiccato risulta molto stabile; infatti si verifica un decremento della stabilità solo dopo il quarto utilizzo (Figura 5-35).

Questo fenomeno, grazie a studi precedenti³⁶, è stato imputato al fatto che le condizioni di recupero del catalizzatore al termine della reazione (centrifugazione ed essiccamento a 120 °C), potrebbero promuovere l'ossidazione del supporto e di conseguenza la mobilità dell'ossigeno superficiale del CeO₂.

Per verificare la presenza di siti ossidabili, contenenti quindi Ce³⁺, è stato effettuato un TPO (ossidazione in programmata di temperatura) sul supporto tal quale, che mostra l'effettiva ossidazione del CeO₂ 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.

Questo dato sembra indicare che l'elevata stabilità mantenuta nelle varie prove di riutilizzo dei catalizzatori supportati su CeO₂ sia dovuta principalmente ad un effetto di ossidazione del supporto, che avviene con facilità in condizioni blande (120°C in aria).

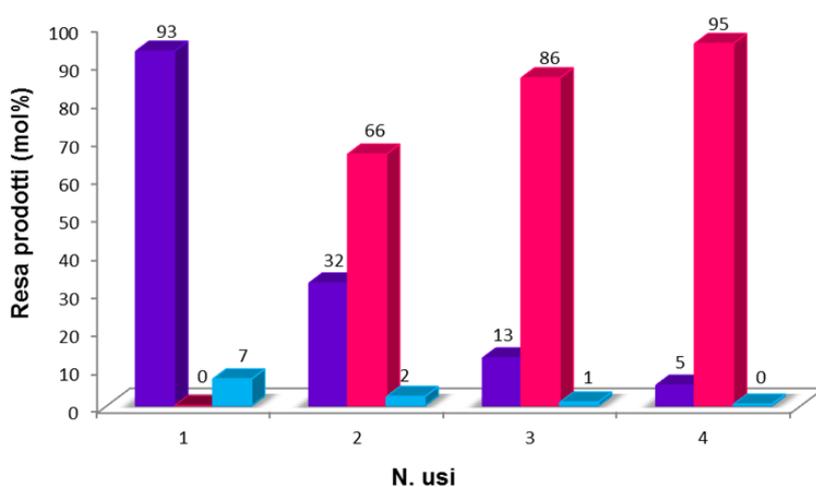


Figura 5-36 Studio di stabilità per la reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore Au-CeO₂_b calcinato a 300 °C. Condizioni di reazione 70 °C, 240 minuti, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 4/1. Le rese molari sono espresse in condizioni di conversione completa del HMF. Legenda: ■ HMFCa; ■ FDCA; ■ Sottoprodotti.

Al contrario di quanto accade con il catalizzatore essiccato, quello calcinato sembra avere minore stabilità, poiché si disattiva dal secondo utilizzo (Figura 5-36).

Al quarto uso questo sistema mostra una resa in FDCA decisamente inferiore rispetto a quella relativa al primo utilizzo; questi dati sono in accordo con gli studi di stabilità compiuti sui catalizzatori Au-CeO₂ e riportati in letteratura³⁹.

5.7 Studio dell'effetto della fase attiva

Al fine di studiare l'influenza della fase attiva nel meccanismo di reazione di ossidazione del HMF a FDCA sono state preparate nanoparticelle bimetalliche a base di oro e di palladio in forma di lega e di *core-shell*.

Per entrambe le differenti tipologie sono state preparate nanoparticelle Pd₁Au₆ con un rapporto molare Pd:Au 1:6, poiché studi precedenti⁴⁰ hanno dimostrato che questa composizione è la più attiva per la reazione in esame.

Questi sistemi sono poi stati confrontati con il sistema monometallico di riferimento, quello a base di oro (Figura 5-37); lo studio dell'andamento del tempo sulla reazione di ossidazione del HMF con il campione omogeneo monometallico di Pd non è stato riportato, in quanto tale catalizzatore precipita durante la reazione.

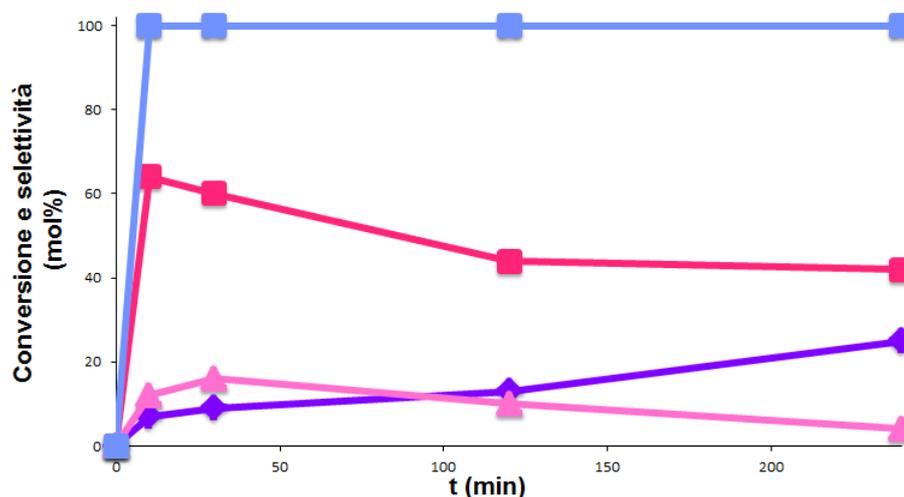


Figura 5-37 Effetto del tempo sulla reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore omogeneo monometallico di Au. Condizioni di reazione: 70 °C, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 2/1. Le rese molari sono espresse in condizioni di conversione completa del HMF.

Legenda: ■ Conversione; ◆ FDCA; ■ HMFA; ▲ FFCA.

5.8 Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle bimetalliche di oro e palladio

La procedura sintetica utilizzata per la preparazione delle nanoparticelle bimetalliche è la stessa descritta nel paragrafo 4.3.

Per la sintesi dei sistemi misti Au/Pd la quantità di reagenti aggiunti nell'ambiente di reazione è funzione delle moli di oro e di palladio presenti, secondo i rapporti molari riportati in Tabella 5-10.

I rapporti molari dei reagenti per le sospensioni bimetalliche sono calcolati secondo la media pesata tra i rapporti ottimizzati, per la sintesi delle nanoparticelle monometalliche di oro e palladio, in lavori di tesi precedenti^{36,40}.

La concentrazione molare del metallo (somma di oro e palladio) è sempre stata mantenuta costante e pari ad un valore di $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Sospensione	%mol [Pd ²⁺]	%mol [Au ³⁺]	[PVP]/ [Pd ²⁺]+[Au ³⁺]	[NaOH]/ [Pd ²⁺]+[Au ³⁺]	[glucosio]/ [Pd ²⁺]+[Au ³⁺]
Pd	100	0	5,50	8,00	2,00
Pd ₁ Au ₆	14	86	3,14	8,00	2,00
Au	0	100	2,75	8,00	2,00

Tabella 5-10 Composizione molare dei reagenti utilizzati nelle varie sintesi.

Per quanto riguarda i sistemi misti, sono state preparate sia nanoparticelle in lega omogenea che in forma di *core-shell* (Au@Pd e Pd@Au).

Per ottenere la lega dei due metalli si è proceduto come nel caso dell'oro, preparando una soluzione acquosa dei due precursori metallici da aggiungere nell'ambiente riducente quando il sistema ha raggiunto la temperatura desiderata. Per quanto riguarda la preparazione dei sistemi *core-shell*, è stata studiata un'altra procedura sintetica.

Tale procedura di sintesi prevede di partire dalla formazione delle nanoparticelle monometalliche (di oro o palladio); queste sono state utilizzate come nucleo di geminazione, formando il *core*. A queste, dopo 2,5 minuti, è stata aggiunta la soluzione del precursore dell'altro metallo, che accresce su di esse con tempo di reazione sempre pari a 2,5 minuti. In Figura 5-38 si mostra lo schema della procedura di sintesi.

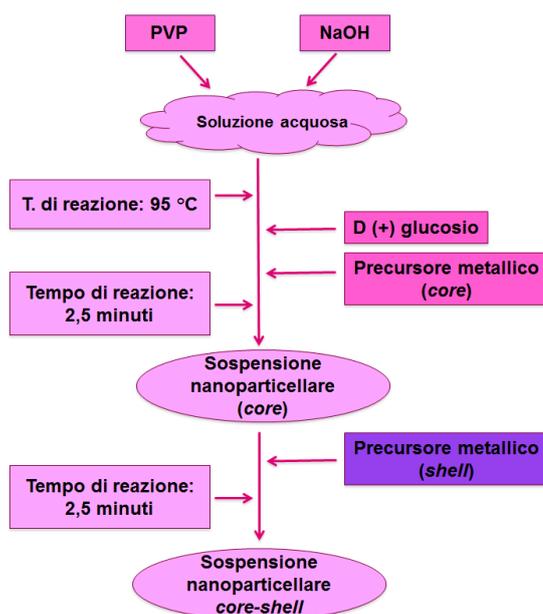


Figura 5-38 Procedura utilizzata per le sintesi bimetalliche *core-shell*.

Tutte le sospensioni bimetalliche (sia *core-shell* che lega) sono state preparate con un rapporto molare tra i due metalli Pd/Au pari a 1:6.

Una volta sintetizzate, le sospensioni sono state filtrate in centrifuga con filtri millipore e le acque madri ottenute sono state sottoposte ad analisi XRF per controllarne la resa di reazione. Da queste analisi non è stata riscontrata la presenza di Pd²⁺ e Au³⁺ perciò, in tutte le sintesi, è stata ottenuta la totale conversione dei precursori in nanoparticelle metalliche. Inoltre sono state condotte ulteriori analisi di caratterizzazione (DLS, XRD e HRTEM), riportate di seguito.

5.8.1 Analisi mediante Dynamic Light Scattering

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

In Tabella 5-11 è riportato il diametro medio calcolato sulla base dell'intensità (largamente influenzato dalle particelle di dimensioni elevate) e del volume.

Oltre a questo, con questa tecnica è possibile valutare il PDI (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. In Tabella 5-11 sono

riportati i diametri medi valutati sulla base dell'intensità e del volume, ottenuti per tutte le sospensioni sintetizzate con i relativi PDI e le percentuali dei picchi.

Sospensione	I d_{medio} (nm)	V d_{medio} (nm)	PdI
Pd	12 (79%); 198 (21%)	8	0,32
Pd ₁ Au ₆	21	13	0,18
Au ₆ @Pd ₁	24	19	0,25
Pd ₁ @Au ₆	18	12	0,29
Au	21	16	0,20

Tabella 5-11 Diametro idrodinamico medio, espresso in volume ed in intensità e relativo PDI delle sospensioni sintetizzate.

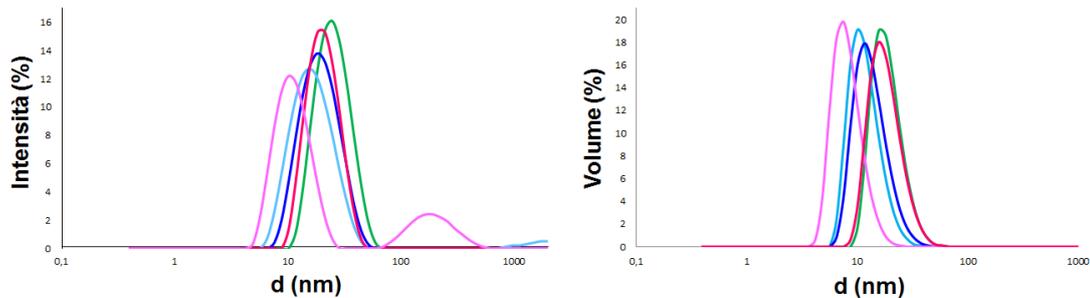


Figura 5-39 Diametro idrodinamico medio delle nanoparticelle di Au, Pd, Au/Pd lega e Au/Pd *core-shell* delle sospensioni sintetizzate, valutato mediante analisi DLS.

Legenda: – Au; – Pd; – Au₆@Pd₁; – Pd₁@Au₆; – Pd₁Au₆.

Dalla Tabella 5-11 si nota che la sospensione monometallica di palladio è quella che presenta le minori dimensioni e la relativa gaussiana mostra un andamento bimodale.

Per quanto concerne invece le sospensioni *core-shell*, quelle con il Pd *core* e l' Au *shell* presentano un diametro idrodinamico simile a quello della lega Pd₁Au₆.

Tali dimensioni risultano però inferiori rispetto a quelle del sistema Au₆@Pd₁ poiché l'utilizzo del palladio come seme di nucleazione porta all'ottenimento di particelle di ridotte dimensioni.

L'indice di polidispersità (PdI) risulta comunque piuttosto ridotto per tutte le sospensioni sintetizzate, a parte per quelle di solo palladio il cui valore è superiore a 0,2, indicando la formazione di sospensioni bimodali del metallo.

5.8.2 Analisi mediante Diffrazione ai Raggi X

E' stata effettuata un'analisi XRD su tutte le sospensioni sintetizzate per osservare il tipo di fasi presenti e stimare la grandezza media dei cristalliti che si sono venuti a formare mediante l'equazione di Scherrer.

In Figura 5-40 sono riportati tutti i diffrattogrammi ottenuti ed in Tabella 5-12, le dimensioni dei cristalliti, calcolate da questi.

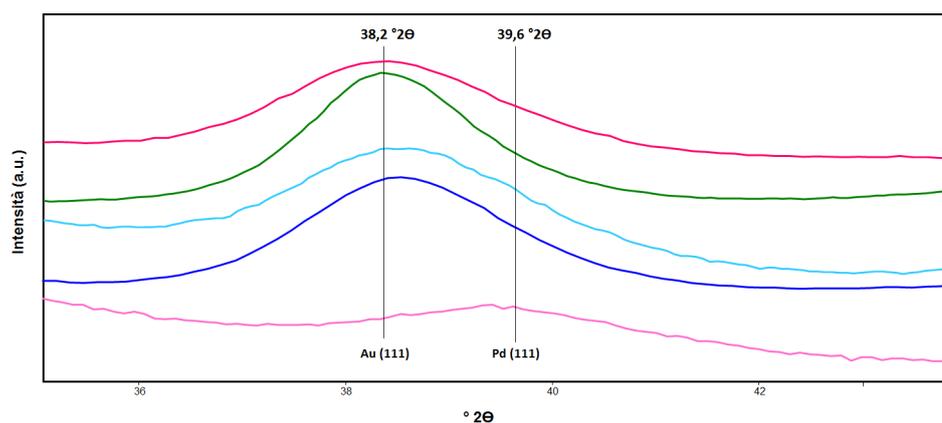


Figura 5-40 Diffrattogrammi delle sospensioni sintetizzate.

Legenda: – Au; – Pd; – Au₆@Pd₁; – Pd₁@Au₆; – Pd₁Au₆.

Sospensione	Dimensione dei cristalliti (nm)
Pd	4
Pd ₁ Au ₆	5
Au ₆ @Pd ₁	6
Pd ₁ @Au ₆	5
Au	5

Tabella 5-12 Dimensione dei cristalliti per le varie sospensioni nanoparticellari sintetizzate.

Si può notare che per tutti i campioni, il riflesso studiato risulta a bassa intensità, indicando che le nanoparticelle metalliche sono molto piccole e vi è un progressivo allargamento di tale riflesso con il campione di solo palladio.

Le particelle bimetalliche, stimate con l'equazione di Scherrer, avendo un elevato contenuto di oro, hanno dimensioni paragonabili a quest'ultimo.

Per quanto concerne le sospensioni *core-shell*, si può notare che i cristalliti costituiti dall'Au *core* sono più grandi di quelli con il Pd *core*. Inoltre il massimo riflesso, relativo

al piano (111), si sposta da $38,2^\circ 2\theta$ verso $39,6^\circ 2\theta$, passando dal sistema $\text{Au}_6@\text{Pd}_1$ a quello $\text{Pd}_1@\text{Au}_6$, in quanto l'analisi XRD risente in modo marcato del metallo che costituisce il *core*⁴¹. La lega Pd_1Au_6 invece presenta, come atteso, un riflesso più spostato verso $38,2^\circ 2\theta$ a causa dell'elevata quantità di Au presente.

5.8.3 Analisi mediante microscopia in trasmissione (HRTEM)

E' stata eseguita un'analisi al microscopio elettronico HRTEM delle sospensioni monometalliche (Pd e Au) e bimetalliche (Pd_1Au_6 , $\text{Pd}@\text{Au}$ e $\text{Au}@\text{Pd}$).

Mediante questa tecnica è stato inoltre possibile compiere un'analisi statistica dalla quale è stata ricavata la dimensione media delle nanoparticelle che sono state sintetizzate.

Di seguito sono riportate alcune immagini ottenute per le differenti sospensioni sintetizzate e le rispettive distribuzioni delle dimensioni calcolate con l'analisi statistica (Figura 5-41, Figura 5-42, Figura 5-43, Figura 5-45). E' stata inoltre eseguita un'analisi EDS e STEM al fine di confermare l'avvenuta formazione di sistemi *core-shell* (Figura 5-44, Figura 5-46).

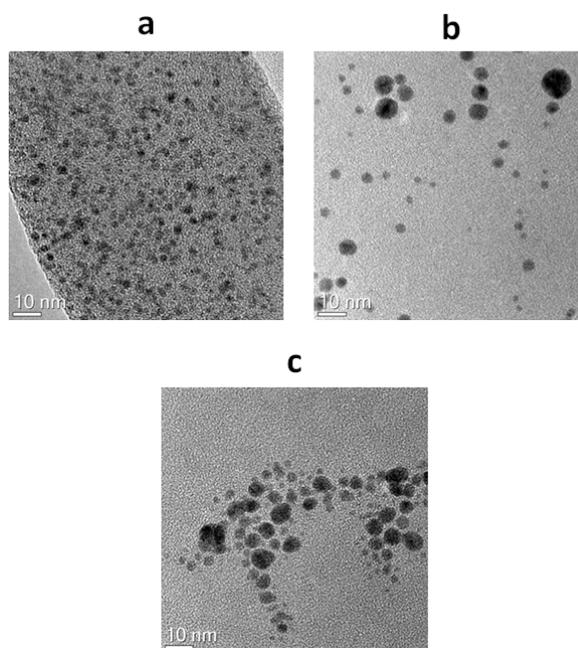


Figura 5-41 Immagini HRTEM delle sospensioni nanometriche di: a – Pd; b – Au; c – Pd_1Au_6 .

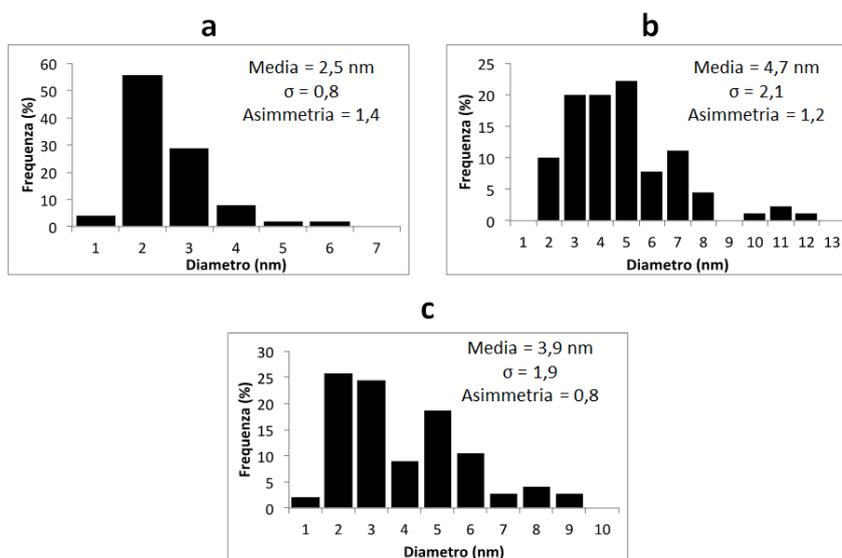


Figura 5-42 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle di: a – Pd; b – Au; c – Pd₁Au₆.

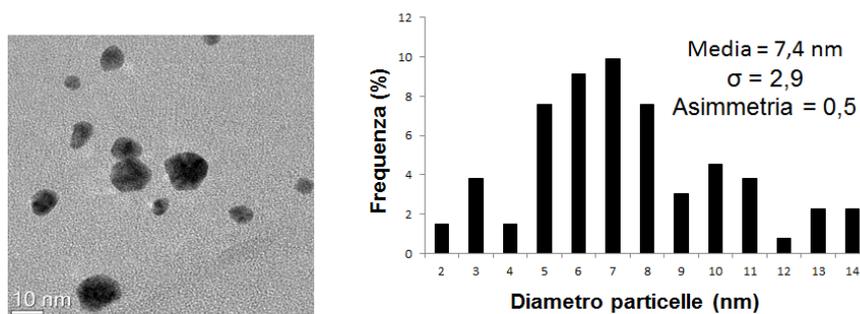


Figura 5-43 Immagine HRTEM della sospensione nanometrica di Au₆@Pd₁ e relativa distribuzione statistica delle dimensioni delle particelle.

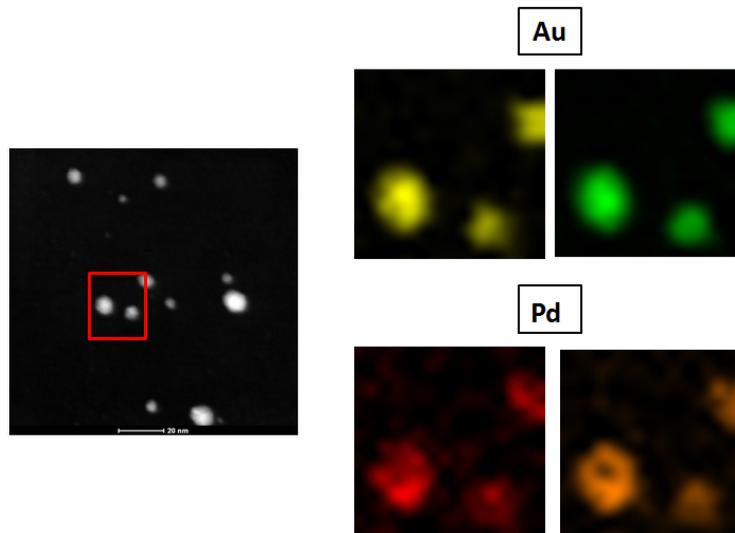
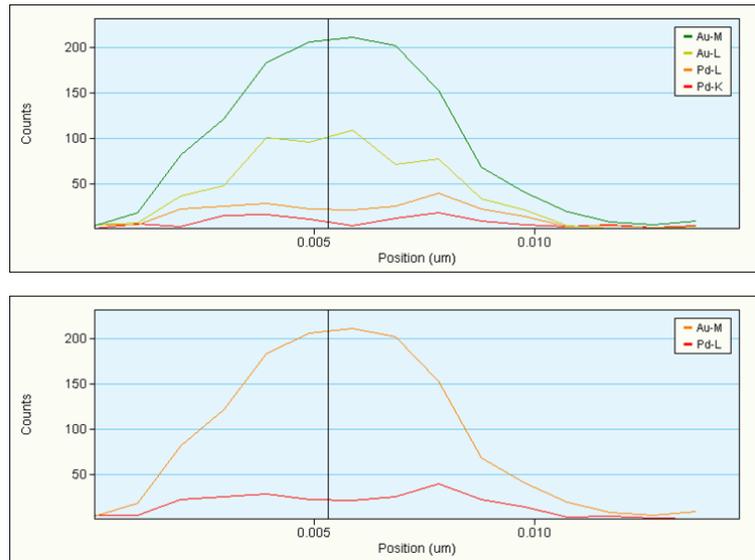


Figura 5-44 Immagini EDS e STEM del campione Au₆@Pd₁.

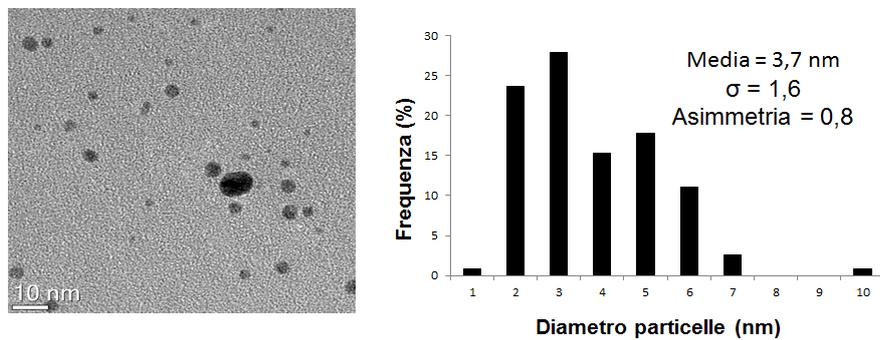


Figura 5-45 Immagine HRTEM della sospensione nanometrica di Pd₁@Au₆ e relativa distribuzione statistica delle dimensioni delle particelle.

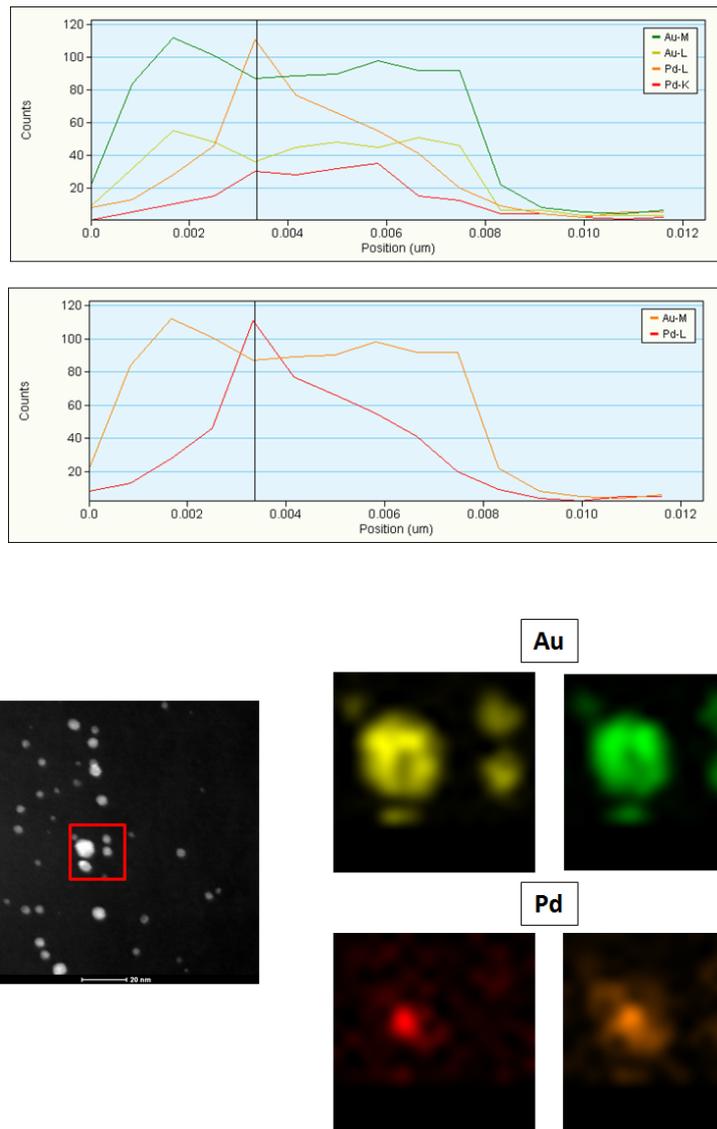


Figura 5-46 Immagini EDS e STEM del campione Pd₁@Au₆.

Dall'analisi EDS del campione Au₆@Pd₁ (Figura 5-44) si nota un leggero incremento del segnale dell'Au ed un abbassamento di quello del Pd nel *core* della particella in esame, indice della formazione di un sistema *core-shell*. Tale struttura non è però ben chiara, come evidenziato anche dall'analisi STEM, poiché la ridotta quantità di Pd non garantisce il completo ricoprimento delle particelle di oro *core*.

Per il sistema Pd₁@Au₆ (Figura 5-46) invece si nota chiaramente che il palladio è concentrato in un'area più interna rispetto all'oro, che forma uno *shell* ben definito attorno al Pd *core*; ciò conferma, per questo campione, la formazione del *core-shell* desiderato.

Per un miglior confronto i risultati delle analisi statistiche sono riportati tutti in Tabella 5-13. Da qui è possibile osservare che, come era già stato riscontrato dalle analisi XRD e

DLS, le dimensioni delle nanoparticelle di Pd si discostano maggiormente da quelle delle sospensioni bimetalliche e tutti i valori ottenuti sono perfettamente in linea con quelli ricavati in precedenza dai diffrattogrammi tramite l'equazione di Scherrer. Tuttavia tutte le particelle sintetizzate sono di piccole dimensioni.

Si riporta in Tabella 5-13 un confronto delle dimensioni delle particelle ottenute tramite l'utilizzo di diverse tecniche.

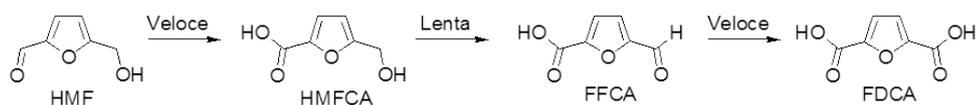
Sospensione	Dimensione media (nm)	d _{XRD} (nm)
Pd	2,5	4
Pd ₁ Au ₆	3,9	5
Au ₆ @Pd ₁	7,4	6
Pd ₁ @Au ₆	3,7	5
Au	4,7	5

Tabella 5-13 Distribuzione delle dimensioni della fase attiva metallica ottenuta mediante HRTEM e XRD.

5.9 Studio del meccanismo di reazione

Lo Schema 5-2 riporta il meccanismo di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), che viene generalmente proposto in letteratura⁴².

La reazione prevede un'ossidazione veloce del HMF a HMFCa, che si accumula nel mezzo di reazione; quest'ultima molecola viene successivamente ossidata ad acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA), che si converte rapidamente al diacido (FDCA).



Schema 5-2 Schema di reazione di ossidazione del HMF a FDCA⁴².

E' noto in letteratura che il meccanismo di reazione sopra descritto si abbia utilizzando catalizzatori monometallici di oro o bimetallici di oro/rame⁴².

Da studi compiuti durante un lavoro di tesi precedente⁴⁰ sull'attività catalitica di sistemi Au/Pd supportati su TiO₂ in funzione del contenuto di oro e palladio, a 70 °C, 10 bar di O₂ e con 2 equivalenti di NaOH, è stata evidenziata la presenza di un effetto sinergico tra i due metalli per composizioni ad alto contenuto di Au. Si è arrivati ad ottenere l'84% di resa in FDCA per il sistema Pd₁Au₆-TiO₂ (Pd: 8%_{wt} e Au: 92%_{wt}). Tale sinergia è stata imputata al tipo di fase attiva formata, infatti i migliori catalizzatori bimetallici sono risultati quelli formati da una lega Au/Pd.

Calcinando il catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ (Figura 5-48), è stato osservato un peggioramento dell'attività catalitica ed un meccanismo di reazione differente rispetto a quello essiccato a 120 °C (Figura 5-47).

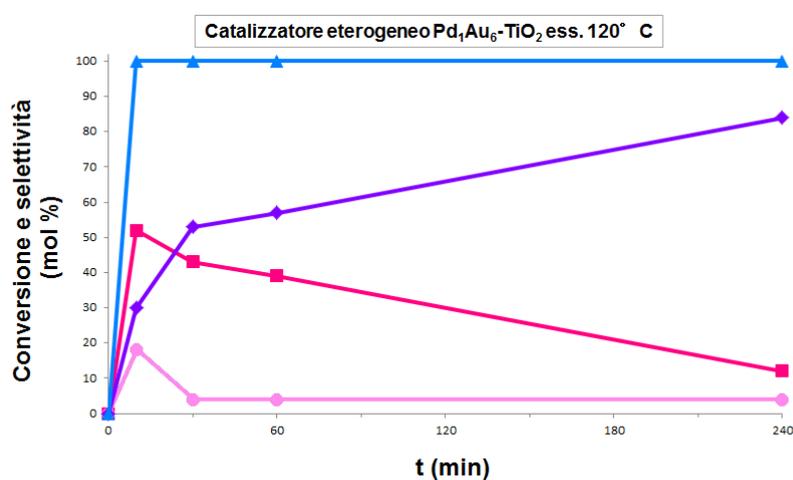


Figura 5-47 Effetto del tempo sulla reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ essiccato a 120 °C. Condizioni di reazione: 70 °C, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 2/1.

Legenda: ■ Conversione; ◆ FDCA; ■ HMFA; ■ FFCA.

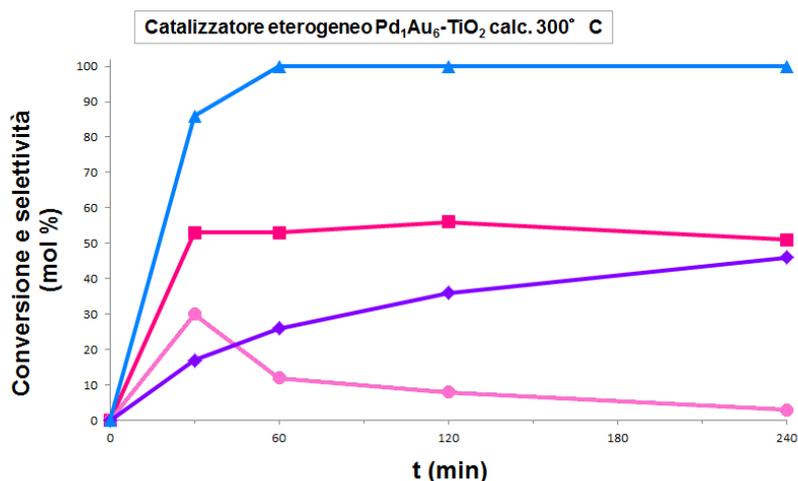


Figura 5-48 Effetto del tempo sulla reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ calcinato a 300 °C. Condizioni di reazione: 70 °C, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 2/1.

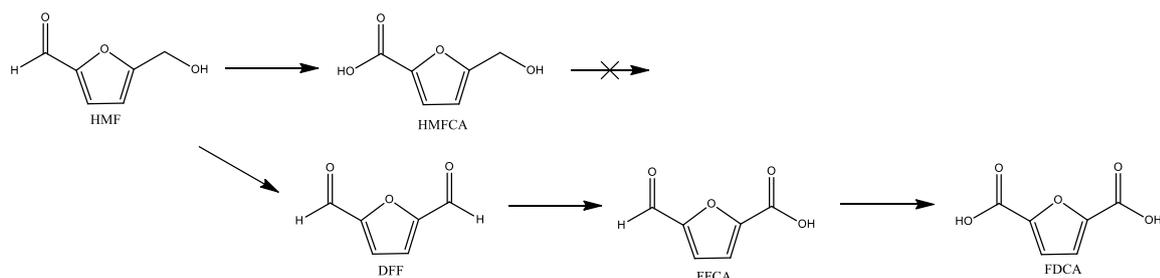
Legenda: ■ Conversione; ◆ FDCA; ■ HMFCA; ● FFCA.

Infatti il catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ essiccato a 120 °C mostra un'elevata attività portando, dopo soli 10 minuti di reazione, ad una conversione completa dell'HMF. Inoltre dagli andamenti delle selettività nei diversi prodotti si può affermare che sia l'HMFCA che l'FFCA sono due intermedi di reazione che danno come prodotto finale l'FDCA, in accordo con il meccanismo generalmente proposto in letteratura⁴².

L'andamento delle selettività dei vari prodotti per il sistema calcinato a 300 °C suggerisce invece un meccanismo di reazione completamente diverso da quello rappresentato nello Schema 5-2.

Dai dati ottenuti (Figura 5-48) risulta infatti difficile affermare che l'FFCA formato sia consecutivo al HMFCA; sembrerebbe infatti che l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCA), una volta formato, non continui a reagire ma si stabilizzi una volta che la conversione dell'HMF è quasi completa. Ciò potrebbe essere imputabile al fatto che il sistema non è in grado di favorire l'ulteriore ossidazione del gruppo alcolico del HMFCA (stadio lento della reazione), come accade per il sistema monometallico a base di solo palladio⁴⁰.

L'andamento della resa dell'acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA) presenta invece un massimo a bassissimi tempi di reazione ed un progressivo calo della sua concentrazione anch'esso fino alla completa conversione dell'HMF. Questi risultati suggeriscono quindi che il diacido (FDCA), che viene prodotto, derivi da una via diversa, che non passa per la formazione del HMFCA.



Schema 5-3 Ipotesi di meccanismo di reazione di ossidazione dell’HMF con il catalizzatore $\text{Pd}_1\text{Au}_6\text{-TiO}_2$ calcinato a 300°C .

Lo Schema 5-3 indica quindi che sul sistema Pd/Au calcinato a 300°C la conversione del reagente può prendere due vie differenti:

1. ossidazione del gruppo aldeidico a formare HMFCFA, che però rimane inalterato nell’ambiente di reazione sul catalizzatore calcinato.
2. Ossidazione del gruppo alcolico a formare il 2,5-diformilfurano (DFF) che invece reagisce molto velocemente a dare FFCA ed in seguito FDCA.

Le due vie di reazione ipotizzate per il catalizzatore $\text{Pd}_1\text{Au}_6\text{-TiO}_2$ calcinato a 300°C sembrerebbero entrambe favorite nello stesso modo in quanto, in termini di selettività, dopo 8 ore di reazione l’HMFCFA raggiunge circa il 50% ed il restante 50% è ripartito tra FFCA ($\approx 10\%$) e FDCA ($\approx 40\%$).

Per avere la conferma che l’HMFCFA con questo sistema non reagisca e che il percorso dell’ossidazione passante per la DFF sia effettivamente possibile sono stati eseguiti vari test catalitici sul catalizzatore $\text{Pd}_1\text{Au}_6\text{-TiO}_2$ calcinato, utilizzando come reagenti di partenza degli standard dei vari intermedi di reazione (

Entry	Reagenti	Conv. (% mol)	Resa FDCA (mol %)	Resa HMFCFA (mol %)	Resa FFCA (mol %)	Resa HMF (%mol)	Resa BHMF (mol %)	Resa DFF (mol %)	Resa “altro” (mol %)
1	HMF (atm. N_2)	57	0	0	0	-	0	0	57
2	HMFCFA ⁴⁰	3	0	-	0	0	0	0	3
3	DFF	96	1	1	88	6	0	-	0
4	DFF (atm. N_2)	55	0	1	22	14	0	-	18
5	FFCA	11	1	0	-	0	0	0	10
6	FFCA + HMF	-11 FFCA; 47 HMF	6	26	11	-	1	0	3
7	BHMF ⁴⁰	70	2	20	9	34	-	2	3

Tabella 5-14).

La prima prova è stata condotta in atmosfera inerte, partendo da HMF; i dati ottenuti mostrano come si abbia un'elevata conversione del substrato dovuta a fenomeni di degradazione, tipicamente presenti in ambiente basico ed in assenza di una reazione catalizzata. Pertanto si conferma che la reazione di formazione dell'intermedio HMFCFA avviene solo in presenza di ossigeno e di un catalizzatore attivo. In seguito sono state condotte due reazioni utilizzando HMFCFA come reagente di partenza.

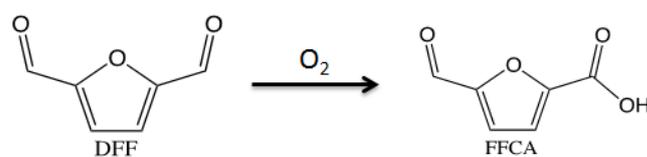
Ciò che emerge da queste prove è che l'HMFCFA rimane praticamente inalterato nell'ambiente di reazione anche dopo 4 ore, confermando quanto appena detto osservando l'andamento delle selettività in funzione del tempo (entrata 2 e 3).

Entry	Reagenti	Conv. (% mol)	Resa	Resa	Resa	Resa	Resa	Resa	Resa
			FDCA (mol %)	HMFCA (mol %)	FFCA (mol %)	HMF (%mol)	BHMF (mol %)	DFE (mol %)	“altro” (mol %)
1	HMF (atm. N ₂)	57	0	0	0	-	0	0	57
2	HMFCA ⁴⁰	3	0	-	0	0	0	0	3
3	DFE	96	1	1	88	6	0	-	0
4	DFE (atm. N ₂)	55	0	1	22	14	0	-	18
5	FFCA	11	1	0	-	0	0	0	10
6	FFCA + HMF	-11 FFCA; 47 HMF	6	26	11	-	1	0	3
7	BHMF ⁴⁰	70	2	20	9	34	-	2	3

Tabella 5-14 Test catalitici effettuati con il catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ calcinato a 300°C. Condizioni di reazione: 70 °C, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 2/1. Le reazioni sono state condotte a pressione di 10 bar O₂ per 30 minuti, se non diversamente indicato. I prodotti di degradazione sono indicati come “altro”.

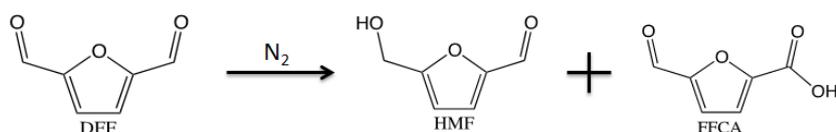
Per verificare che l'FFCA derivi dall'ossidazione della DFE è stato utilizzato il 2,5-diformilfurano (DFE) come reagente di reazione.

L'ossidazione della DFE mostra, dopo soli 30 minuti, una conversione completa, ottenendo principalmente il prodotto di ossidazione di uno dei due gruppi aldeidici (FFCA), dimostrando come sia possibile che la reazione proceda attraverso questo intermedio (Schema 5-4).



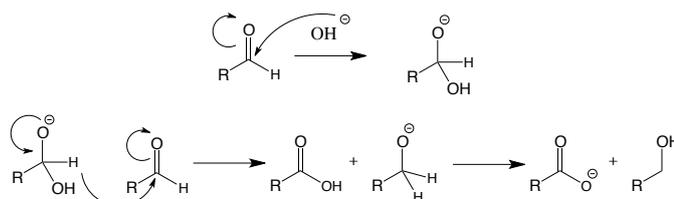
Schema 5-4 Reazione di ossidazione del 2,5-diformilfurano (DFE).

La stessa reazione con DFE in atmosfera inerte porta invece all'ottenimento di HMF e FFCA (Schema 5-5).



Schema 5-5 Meccanismo di reazione del 2,5-diformilfurano (DFE) in atmosfera inerte.

Un modo per spiegare quest'ultimo particolare meccanismo è che avvenga la cosiddetta reazione di Cannizzaro, cioè una reazione di dismutazione tra aldeidi senza idrogeni in posizione α al gruppo carbonile in ambiente basico, il cui meccanismo è riportato nello Schema 5-6. Tuttavia, in condizioni ossidanti, risulta favorita l'ossidazione anche se si nota la formazione di piccole quantità del prodotto di dismutazione, HMF.



Schema 5-6 Meccanismo della reazione di Cannizzaro.

È importante sottolineare che, in base al meccanismo ipotizzato, dovrebbe essere presente nella miscela di reazione anche la DFF; in realtà tale molecola non è stata rivelata, se non in condizioni estremamente blande (25 °C, 10 bar di O₂ e 1 equivalente di NaOH). La spiegazione di ciò può consistere nell'elevata reattività del diformilfurano (DFF) che, una volta formato, viene ossidato immediatamente a FFCA.

E' stata inoltre studiata la reattività dell'intermedio FFCA; caricandolo da solo come reagente in autoclave, è stato osservato che anche dopo 30 minuti (vedi

Entry	Reagenti	Conv. (% mol)	Resa FDCA (mol %)	Resa HMFCa (mol %)	Resa FFCA (mol %)	Resa HMF (%mol)	Resa BHMF (mol %)	Resa DFF (mol %)	Resa "altro" (mol %)
1	HMF (atm. N ₂)	57	0	0	0	-	0	0	57
2	HMFCa ⁴⁰	3	0	-	0	0	0	0	3
3	DFF	96	1	1	88	6	0	-	0
4	DFF (atm. N ₂)	55	0	1	22	14	0	-	18
5	FFCA	11	1	0	-	0	0	0	10
6	FFCA + HMF	-11 FFCA; 47 HMF	6	26	11	-	1	0	3
7	BHMF ⁴⁰	70	2	20	9	34	-	2	3

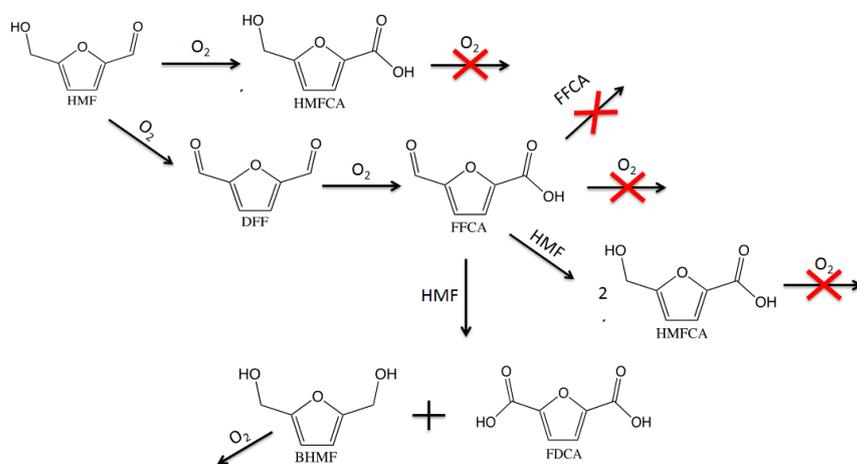
Tabella 5-14, entrata 6), la sua conversione risulta nulla.

Dato che l'FFCA non viene ossidato e non reagisce con se stesso per dare la reazione di Cannizzaro, si è ipotizzato che tale molecola possa reagire con l'HMF non ancora convertito per ottenere il prodotto desiderato FDCA.

Questo potrebbe spiegare perché questo prodotto rimanga sempre presente nell'ambiente di reazione anche se in piccole quantità e la sua selettività non sia mai pari a zero.

E' quindi possibile che l'FFCA si converta solo in presenza del HMF. Infatti dai grafici riportati in Figura 5-49 si nota come la sua selettività diminuisca solo fino a che la conversione del HMF non è completa.

Per verificare questa ipotesi è stata caricata in autoclave una soluzione di FFCA e HMF in rapporto equimolare ma, essendo l'FFCA sia il reagente che il prodotto della reazione di ossidazione del HMF, è difficile capire quante moli di questa molecola sono state convertite (entrata 7). Il nuovo meccanismo di reazione ipotizzato è riportato nello Schema 5-7.



Schema 5-7 Ipotesi di meccanismo di reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂ calcinato a 300°C.

In questo modo l'HMF verrebbe ossidato secondo le due vie descritte in precedenza a dare HMFCFA, che non prosegue alcuna reazione, o DFF che viene ossidato a FFCA. Quest'ultima molecola, non potendo effettuare una reazione di Cannizzaro con un'altra uguale a se stessa o essere ossidata direttamente ad FDCA, reagirebbe con l'HMF non convertito, per dare una reazione di Cannizzaro, che porta alla formazione di HMFCFA o FDCA e BHMF. Quest'ultimo prodotto non è stato osservato nell'ambiente di reazione probabilmente perché viene immediatamente ossidato (entrata 8).

Il differente meccanismo di reazione, che presentano i sistemi bimetallici calcinati rispetto a quelli essiccati, può essere imputabile ad una segregazione del palladio verso la superficie del catalizzatore durante il trattamento termico di calcinazione^{43,44}. Per confermare tale ipotesi si è pensato di sintetizzare sospensioni *core-shell* Au@Pd e Pd@Au e di studiarne il meccanismo di reazione, caricandole direttamente in autoclave

senza supportarle, confrontando poi il valore ottenuto con quello relativo al sistema misto Pd/Au in lega.

Occorre innanzitutto evidenziare che l'attività catalitica dei sistemi omogenei misti di Pd₁Au₆ è paragonabile a quella dei catalizzatori eterogenei Pd₁Au₆-TiO₂ essiccati a 120 °C, come si nota in Figura 5-49. Questi sistemi sono in grado di convertire il gruppo alcolico del HMFCA.

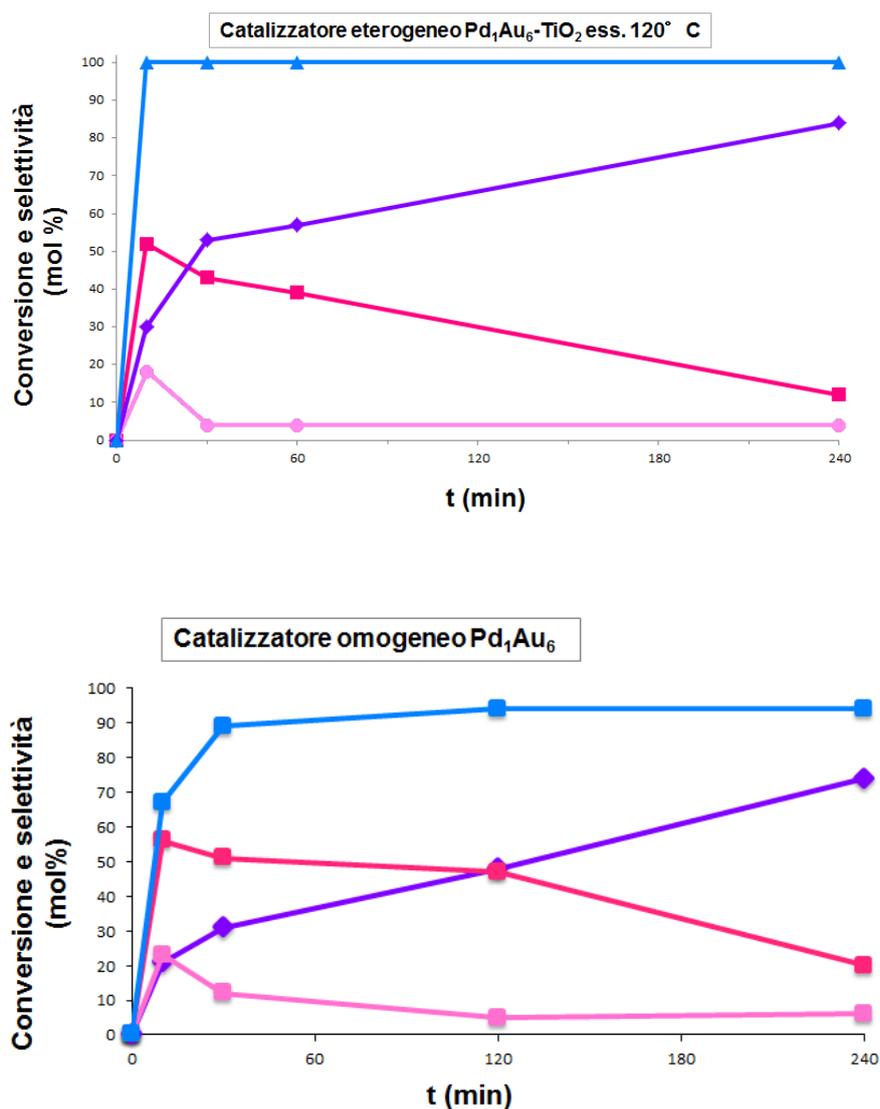


Figura 5-49 Effetto del tempo sulla reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore eterogeneo Pd₁Au₆-TiO₂ essiccato a 120 °C e omogeneo Pd₁Au₆. Condizioni di reazione: 70 °C, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 2/1.
 Legenda: ■ Conversione; ◆ FDCA; ■ HMFCAs; ■ FFCA.

Il sistema misto Pd₁Au₆ non solo mostra un andamento simile a quello del catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ essiccato ma anche al *core-shell* Pd@Au (Figura 5-49 e Figura 5-50).

Il sistema con Au nel guscio esterno si comporta come l'oro monometallico, seguendo il meccanismo di reazione generalmente proposto in letteratura⁴² (Schema 5-2), come si può notare in Figura 5-50.

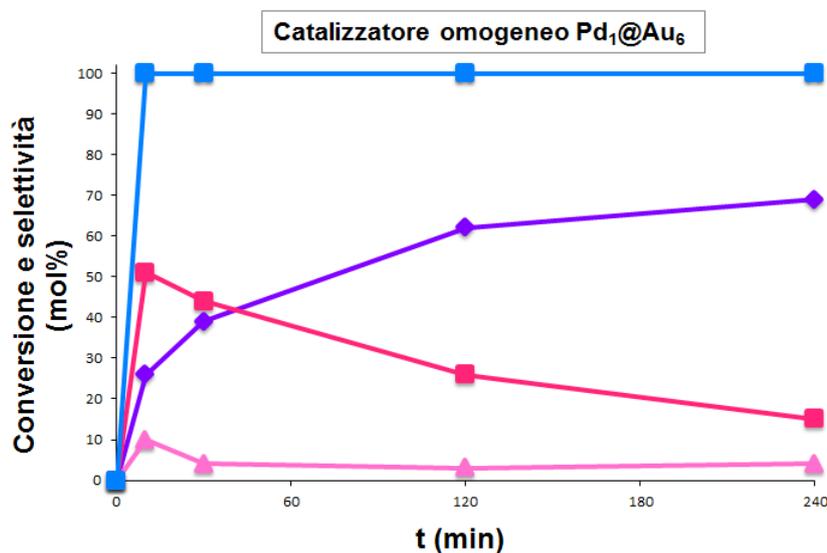


Figura 5-50 Effetto del tempo sulla reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore omogeneo *core-shell* Pd@Au. Condizioni di reazione: 70 °C, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 2/1.

Legenda: ■ Conversione; ◆ FDCA; ■ HMFCAs; ▲ FFCA.

Se però si confrontano questi dati con il sistema Au₆@Pd₁, si osserva come l'HMFCAs non si converte, proprio come accade con il Pd-TiO₂ monometallico e con il catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ calcinato a 300°C (Figura 5-48).

Dato che il sistema eterogeneo calcinato mostra un'attività catalitica simile a quella del *core-shell* Au@Pd, possiamo affermare che l'incapacità di convertire il gruppo alcolico del HMFCAs si verifica in presenza di Pd superficiale. Come si nota in Figura 5-51, il meccanismo di ossidazione del HMF a FDCA è quello rappresentato nello Schema 5-7, nettamente differente rispetto a quello tipico dell'oro; l'HMFCAs, infatti, rimane inalterato nell'ambiente di reazione.

Il diverso meccanismo di reazione per i sistemi calcinati è quindi dato dalla segregazione del Pd sulla superficie della particella.

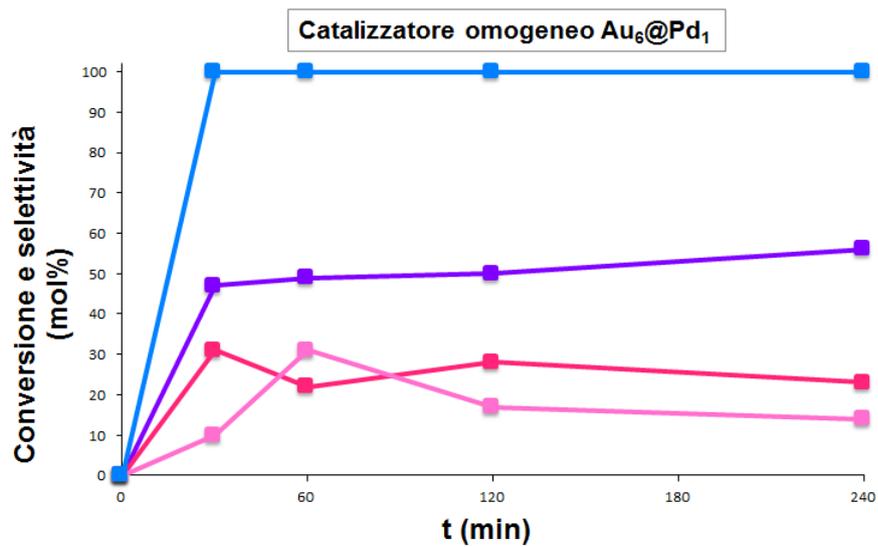


Figura 5-51 Effetto del tempo sulla reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore omogeneo *core-shell* Au@Pd. Condizioni di reazione: 70 °C, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 2/1.

Legenda: ■ Conversione; ■ FDCA; ■ HMFCFA; ■ FFCA.

- ¹ S.R. Wang, J. Zhang, J.Q. Jiang, R. Liu, B.L. Zhu, M.J. Xu, Y. Wang, J.L. Cao, M.Y. Li, Z.Y. Yuan, S.M. Zhang, W.P. Huang and S.H. Wu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 123, 349.
- ² N.C. Strandwitz and G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 4577.
- ³ X.S. Huang, H. Sun, L.C. Wang, Y.M. Liu, K.N. Fan and Y. Cao, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 90, 224.
- ⁴ C.E. Hoppe, M. Lazzari, I. Pardinias-Blanco and M.A. Lopez-Quintela, *Langmuir*, **2006**, 22, 7027.
- ⁵ M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Bardi and A. Barzanti, PCT/EP2010/052534/**2010**.
- ⁶ Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z.Y. Li and Y. Xia, *Langmuir* **2006**, 22, 8563.
- ⁷ J. Liu, G. Qin, P. Raveendran and Y. Ikushima, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2131.
- ⁸ B. Liu and R.T. Baker, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 5200.
- ⁹ F.B. Gu, Z.H. Wang, D.M. Han, C. Shi and G.S. Guo, *Mater. Sci. Eng.*, **2007**, 139, 62.
- ¹⁰ A. Aranda, B. Puertolas, B. Solsona, S. Agouram, R. Murillo, A.M. Mastral, S.H. Taylor and T. Garcia, *Catal. Lett.*, **2010**, 134, 110.
- ¹¹ M. Lundberg, B. Skarman and L.R. Wallenberg, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, 69, 187.
- ¹² L. Cao, M. Lu and H.L. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, 87.
- ¹³ W. Xing, F. Li, Z. Yan and G.Q. Lu, *J. Power Sources*, **2004**, 134, 324.
- ¹⁴ F. Castillo, E. De la Rosa and E. Pérez, *Eur. Phys. J. B*, **2011**, 63, 301.
- ¹⁵ M. Zheng, J. Cao, S. Liao, J. Liu, H. Chen, Y. Zhao, W. Dai, G. Ji, J. Cao and J. Tao, *J. Phys. Chem.*, **2009**, 113, 3887.
- ¹⁶ H. Zhang, L. Zhang, J. Deng, Y. Liu, H. Jiang, F. Shi, K. Ji and H. Dai, *Elverier*, **2011**, 32, 842.
- ¹⁷ D.M. Lyons, K.M. Ryan and M.A. Morris, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1207.
- ¹⁸ L. Minelli, “Ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale con catalizzatori Au/Cu supportati su CeO₂”, *Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale*, **A.A. 2011-2012**, Università degli studi di Bologna.
- ¹⁹ Riferimento JCPDS, scheda 34-394.
- ²⁰ S. Scirè, P.M. Riccobene and C. Crisafulli, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, 101, 109.
- ²¹ H.S. Yao and Y.F.Y. Yao, *J. Catal.*, **1984**, 86, 254.
- ²² E. Rocchini, M. Vicario, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti and A. Trovatielli, *J. Catal.*, **2002**, 211, 407.
- ²³ F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, Y. Nagai, H. Sobukawa, H. Shinjoh, M. Sugiura, C. Descorme and D. Duprez, *Catal. Today*, **2004**, 93, 827.
- ²⁴ L. Llieva, G. Pantaleo, L. Ivanov, A. Maximova, R. Zanella, Z. Kaszur, A.M. Venezia, D. Andreeva, *Catal. Today*, **2010**, 158, 44.
- ²⁵ O.H. Laguna, F. Romero Sarria, M.A. Centeno and J.A. Odriozola, *J. Catal.*, **2010**, 276, 360.
- ²⁶ J. Da Silva Lima Fonseca, H. Sousa Ferriera, N. Bion, L. Pirault-Roy, M. Do Carmo Rangel, D. Duprez and F. Epron, *Catal. Today*, **2012**, 180, 34.
- ²⁷ Y.J. Zhang, L. Zhang, J.G. Deng, H.X. Dai and H. He, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2181.

- ²⁸ 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.
- ²⁹ Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z.-Y. Li and Y. Xia, *Langmuir*, **2006**, *22*, 8563.
- ³⁰ S. Kacimi, J. Barbier Jr, R. Taha and D. Duprez, *Catal. Lett.*, **1993**, *22*, 343.
- ³¹ E. Rocchini, M. Vicario, J. Llorca, C. De Leitenburg, G. Dolcetti and A. Trovarelli, *J. Catal.*, **2002**, *211*, 407.
- ³² F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, Y. Nagai, H. Sobukawa, H. Shinjoh, M. Sugiura, C. Descorme and D. Duprez, *Catal. Today*, **2004**, *93*, 827.
- ³³ L. Llieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, A. Maximova, R. Zanella, Z. Kaszukur, A.M. Venezia and D. Andreeva, *Catal. Today*, **2010**, *158*, 44.
- ³⁴ O.H. Laguna, F. Romero Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *J. Catal*, **2010**, *276*, 360.
- ³⁵ 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, *Green Chem.*, **2011**, *13*, 2091.
- ³⁶ A. Lolli, “Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l’ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale”, *Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale*, A.A. **2010-2011**, Università degli studi di Bologna.
- 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 O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Sus. Chem.*, **2009**, *2*, 1138.
- ⁴⁰ L. Utili, “Ossidazione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale con sistemi Pd/Au supportati su TiO₂”, *Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale*, A.A. **2012-2013**, Università degli studi di Bologna.
- ⁴¹ W. Zhou and J.Y. Lee, *Elsevier*, **2007**, *9*, 1725.
- ⁴² 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, *Green Chem.*, **2011**, *13*, 2091.
- ⁴³ B.N. Wanjala, J. Lou, B. Fang, D. Mott and C.J. Zhong, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 4012.
- ⁴⁴ A.A. Herzing, A.F. Carley, J.K. Edwards, G.J. Hutchings and C.J. Kiely, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 1492.

CONCLUSIONI

Il lavoro svolto nel corso della tesi ha comportato lo studio di due problematiche fondamentali per la preparazione di catalizzatori metallici attivi e selettivi nella reazione di ossidazione del HMF a FDCA:

- 1) lo studio dell'effetto della morfologia del supporto,
- 2) lo studio dell'effetto del tipo di specie attiva metallica.

In particolare la prima parte del lavoro ha comportato la sintesi di catalizzatori supportati su CeO_2 mesoporoso, ottenuto mediante il metodo del "hard template", che prevede l'utilizzo di un agente templante solido (SiO_2 SBA-15); quest'ultimo permette un notevole controllo della morfologia del sistema sintetizzato (Figura 1). L'uso di tali materiali come supporti per i catalizzatori dovrebbe permettere la valutazione dell'effetto dell'esposizione preferenziale di specifici piani cristallini sull'attività catalitica.

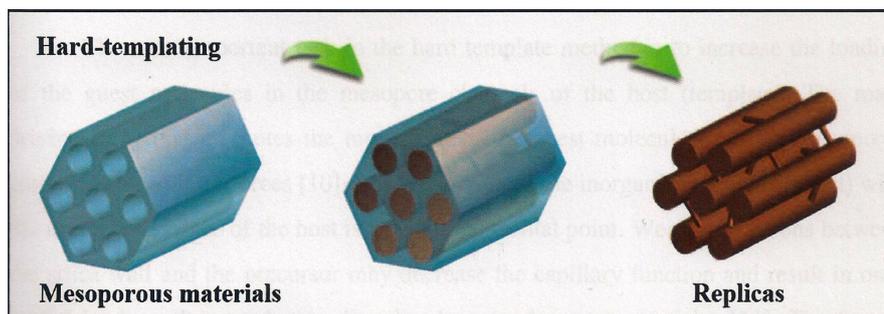


Figura 1 Rappresentazione schematica del concetto di hard template³⁵.

I supporti mesoporosi preparati sono stati utilizzati quali supporti per nanoparticelle preformate di oro ed in seguito confrontati con sistemi analoghi ottenuti utilizzando CeO_2 commerciale.

Data l'importanza dell'ottenimento di un ossido di cerio mesoporoso privo di SiO_2 , possibile residuo dell'agente templante solido, che può favorire l'aggregazione delle nanoparticelle di oro, sono state studiate diverse metodologie di rimozione del templante. In particolare sono stati modificati sia il numero di trattamenti di lisciviazione con NaOH che la temperatura di calcinazione per i vari campioni.

I risultati ottenuti indicano che i supporti mesoporosi sintetizzati sono una replica della SBA-15 utilizzata come agente templante e presentano una struttura con area superficiale e dimensione dei pori notevolmente più elevate di quelle dei supporti commerciali.

La temperatura di calcinazione (500 °C vs. 450 °C) e l'alto numero di lisciviazioni con NaOH portano però ad un parziale collasso della struttura; tale fenomeno comporta la presenza di zone di disordine strutturale, come mostrato dalle immagini HRTEM.

Nonostante ciò, si osserva la formazione di canali con una scanalatura di tipo "pseudo-esagonale", in accordo con l'analisi XRD a basso angolo.

L'analisi morfologica e porosimetrica ha mostrato che le particelle di oro depositate sui supporti mesoporosi non compromettono la morfologia dei supporti ma sembrano essere presenti prevalentemente all'interno dei mesopori più larghi.

Le dimensioni dei cristalliti di Au, però, risultano particolarmente elevate, se confrontate con quelle dei catalizzatori supportati su CeO₂ commerciale, a causa della presenza residua di SiO₂, che risulta essere molto difficile da eliminare completamente.

Le dimensioni delle particelle, la presenza dello stabilizzante organico e di altre sostanze, come l'ossido di silicio, che ostacolano l'interazione dell'oro con l'ossido di cerio, influenzano in modo marcato l'attività catalitica; a tal proposito sono state confrontate le attività catalitiche dei catalizzatori Au-CeO₂ mesoporoso e Au-CeO₂ commerciale nella reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) al corrispondente diacido, l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

Il catalizzatore mesoporoso con caratteristiche migliori, il campione Au-CeO₂_b (CeO₂ ottenuto con due processi completi di lisciviazione e calcinazione a 500 °C), sia essiccato a 120 °C che calcinato a 300 °C, ha mostrato un'ottima attività catalitica, simile a quella del sistema Au-CeO₂ commerciale (Figura 2 e Figura 3). Questo comportamento sembra legato alla presenza di un'esigua quantità di SiO₂ e conseguenti ridotte dimensioni dei cristalliti di oro.

Gli altri catalizzatori mesoporosi (Au-CeO₂_a, Au-CeO₂_c e Au-CeO₂_d) portano invece, come si nota in Figura 2 e Figura 3, ad un'attività catalitica nettamente peggiore probabilmente a causa della quantità di SiO₂ ancora presente sul supporto ed al collasso della struttura porosa.

Occorre sottolineare anche il fatto che per tutti i sistemi mesoporosi studiati si nota la formazione di una certa quantità di sottoprodotti, dovuti alla degradazione del HMF.

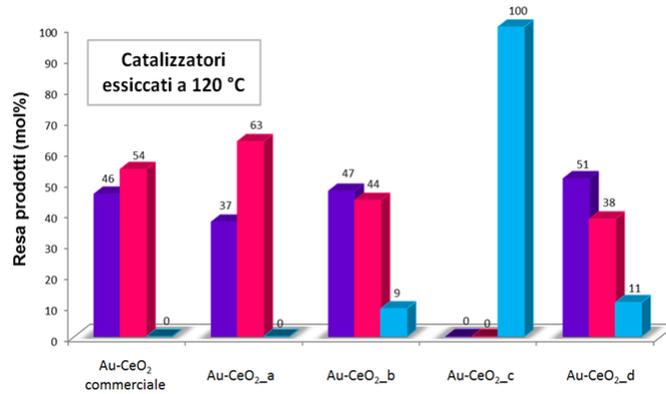


Figura 2 Rese molari in HMFCA, FDCA e sottoprodotti per i catalizzatori supportati su CeO₂ commerciale e mesoporoso essiccati a 120 °C.
 Legenda: ■ HMFCA; ■ FDCA; ■ Sottoprodotti.

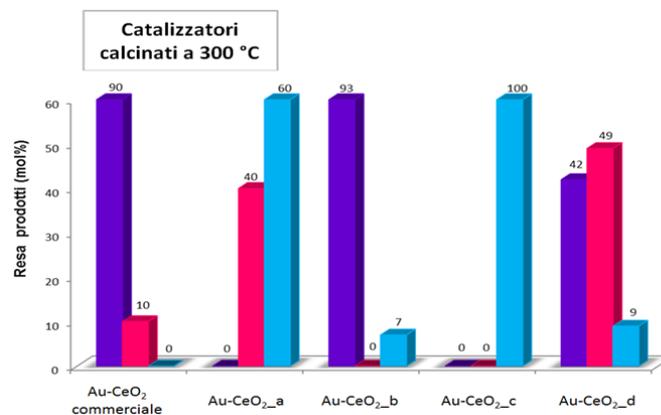


Figura 3 Rese molari in HMFCA, FDCA e sottoprodotti per i catalizzatori supportati su CeO₂ commerciale e mesoporoso calcinati a 300 °C.
 Legenda: ■ HMFCA; ■ FDCA; ■ Sottoprodotti.

Il catalizzatore mesoporoso migliore (Au-CeO₂_b) è stato utilizzato per eseguire studi di stabilità, mediante prove di riutilizzo, essendo il più attivo cataliticamente rispetto agli altri sistemi mesoporosi (Figura 4 e Figura 5).

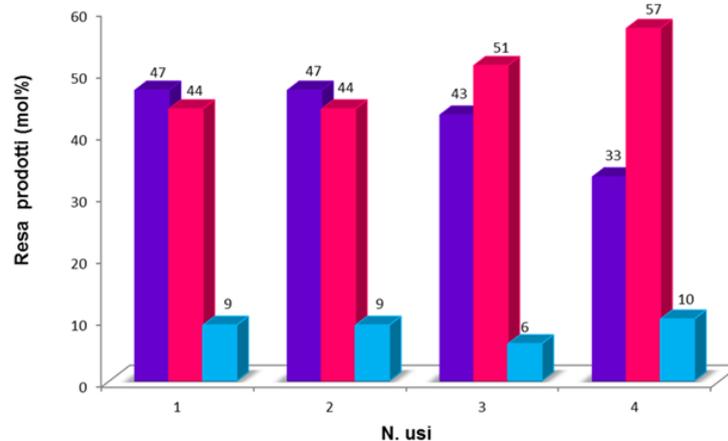


Figura 4 Studio di stabilità per la reazione di ossidazione dell'HMF con il catalizzatore Au-CeO₂_b essiccato a 120 °C. Condizioni di reazione: 70 °C, 240 minuti, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 4/1. Le rese molari sono espresse in condizioni di conversione completa del HMF.

Legenda: ■ HMFCA; ■ FDCA; ■ Sottoprodotti.

Il sistema essiccato a 120 °C risulta abbastanza stabile; infatti si verifica un decremento della formazione di FDCA solo dopo il quarto utilizzo (Figura 4).

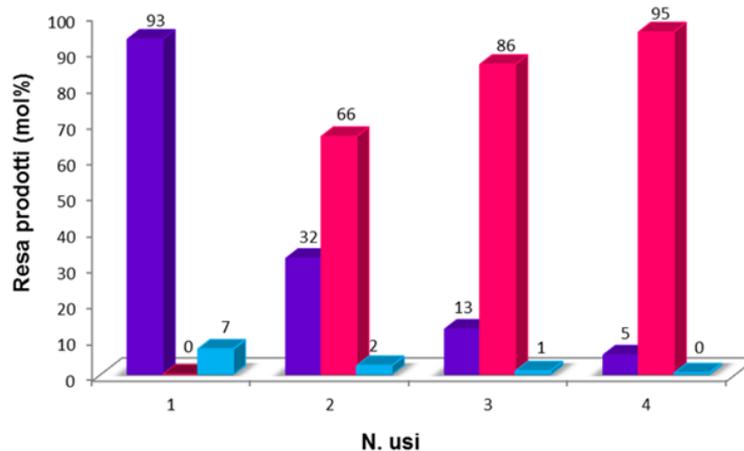


Figura 5 Studio di stabilità per la reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore Au-CeO₂_b calcinato a 300 °C. Condizioni di reazione 70 °C, 240 minuti, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 4/1. Le rese molari sono espresse in condizioni di conversione completa del HMF.

Legenda: ■ HMFCA; ■ FDCA; ■ Sottoprodotti.

Al contrario il sistema calcinato a 300 °C si disattiva già dal secondo utilizzo (Figura 5). In conclusione questa prima parte del lavoro ha mostrato come sia possibile sintetizzare CeO₂ mesoporoso mediante la metodologia “hard template”; i sistemi preparati

evidenziano elevata area superficiale e struttura regolare. Nonostante questo, la deposizione dell'oro su questi materiali è resa difficoltosa dalla presenza di SiO₂ residua dell'hard template utilizzato (SiO₂ SBA-15), che ne incrementa le dimensioni e rende meno efficiente l'interazione Au-CeO₂, fondamentale per ottenere buone prestazioni catalitiche.

La seconda parte del lavoro di tesi ha comportato lo studio dell'influenza della tipologia di fase attiva e la verifica del meccanismo di reazione dell'ossidazione mediante l'utilizzo di nanoparticelle Au/Pd a morfologia controllata (in lega o *core-shell*).

Studi compiuti durante un lavoro di tesi precedente sull'attività catalitica di sistemi Au/Pd, supportati su TiO₂ in funzione del rapporto Au/Pd hanno mostrato che l'attività catalitica dipende fortemente dalla composizione della fase attiva e che il trattamento di calcinazione a 300 °C dei sistemi misti Pd/Au più attivi porta ad un peggioramento dell'attività e ad un meccanismo di reazione differente rispetto ai sistemi essiccati a 120 °C. In Figura 6 e 7 viene riportato a titolo di esempio il comportamento catalitico del catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ essiccato a 120°C (Figura 6) e calcinato a 300°C (Figura 7).

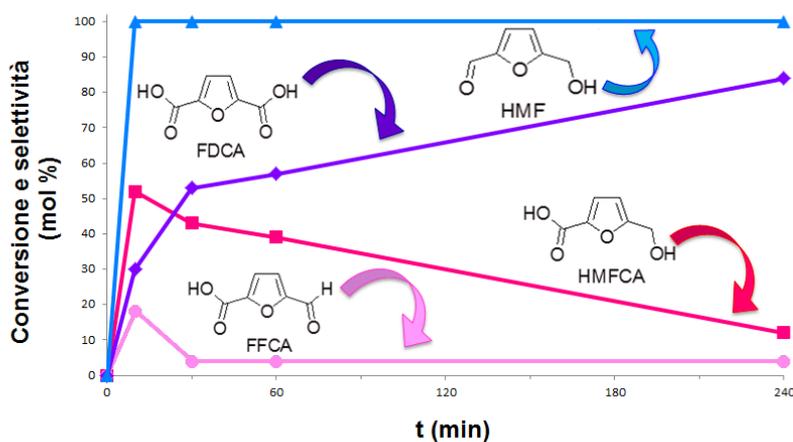


Figura 6 Effetto del tempo sulla reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ essiccato a 120 °C. Condizioni di reazione: 70 °C, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 2/1.

Legenda: ■ Conversione; ■ FDCA; ■ HMFA; ■ FFCA.

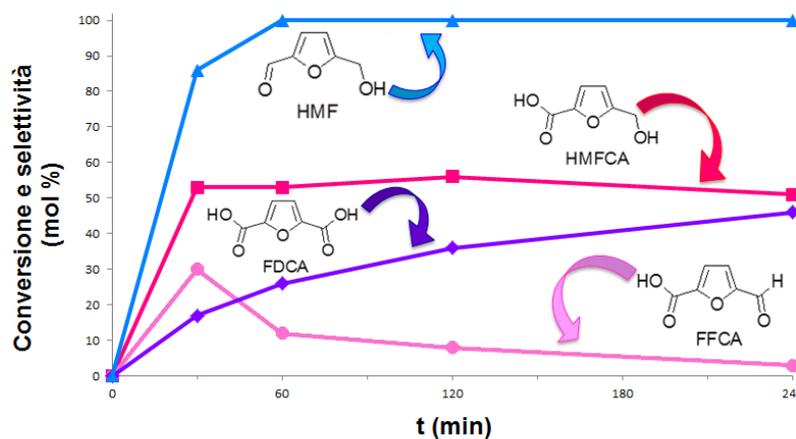
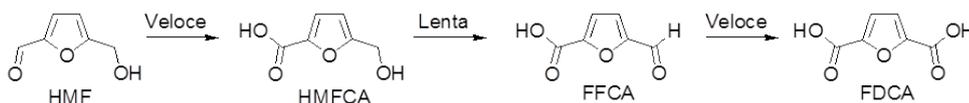


Figura 7 Effetto del tempo sulla reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ calcinato a 300 °C. Condizioni di reazione: 70 °C, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 2/1.

Legenda: ■ Conversione; ■ FDCA; ■ HMFCAs; ■ FFCA.

Questi dati mostrano che per il sistema Pd₁Au₆-TiO₂ essiccato l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCAs) e l'acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA) sono intermedi di reazione poiché la loro selettività diminuisce all'aumentare del tempo di reazione, a favore della formazione di FDCA; questo andamento delle selettività dei vari prodotti è in accordo col meccanismo di reazione solitamente riportato in letteratura ed osservato anche per i sistemi a base di Au (Schema 1).



Schema 1 Schema di reazione di ossidazione del HMF a FDCA.

Al contrario l'andamento delle selettività dei vari prodotti per il catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂, calcinato a 300 °C (Figura 7), ha suggerito un meccanismo di reazione completamente diverso da quello rappresentato nello Schema 1.

Dai dati ottenuti infatti l'FFCA formato non sembra consecutivo al HMFCAs; pare che l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCAs), una volta formato, non continui a reagire.

Il prodotto FDCA sembrerebbe quindi derivare dall'acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA), che presenta infatti un massimo a bassissimi tempi di reazione ed un progressivo calo della sua concentrazione fino alla completa conversione del HMF.

Conclusioni

Per meglio comprendere questi fenomeni e verificare in che modo la calcinazione possa modificare la fase attiva, sono state testate in ambiente di reazione nanoparticelle bimetalliche a diversa struttura. In particolare sono stati sintetizzati sistemi a base di oro e di palladio con un rapporto molare Pd:Au 1:6, sia in forma di lega che di *core-shell*.

Le analisi DLS, XRD e HRTEM hanno evidenziato la formazione di nanoparticelle monodisperse di piccole dimensioni (4-6 nm). Le analisi EDS e STEM hanno confermato la formazione della morfologia *core-shell* voluta.

Le nanoparticelle sono state caricate in autoclave mantenendo lo stesso rapporto molare HMF/metallo utilizzato con i sistemi supportati: da questi tests è stato possibile osservare che l'utilizzo di particelle metalliche *core-shell*, con stessa composizione Pd/Au delle nanoparticelle in lega ma diversa morfologia, porta ad una significativa variazione del comportamento in reazione. In effetti, mentre il sistema Pd₁/Au₆ in lega mostra attività e selettività molto simile al catalizzatore supportato essiccato, con il sistema Au₆@Pd₁ (Au core - Figura 8) si osserva come l'HMFCFA non si converta, proprio come accade con i catalizzatori calcinati a 300°C.

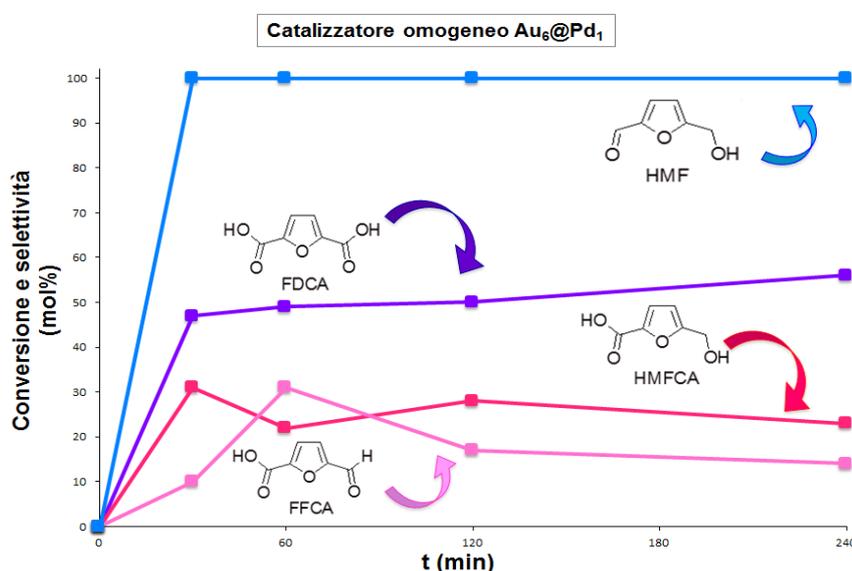


Figura 8 Effetto del tempo sulla reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore Au₆@Pd₁ *core-shell*. Condizioni di reazione: 70 °C, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 100/1 (rapporto molare), NaOH/HMF: 2/1.

Legenda: ■ Conversione; ■ FDCA; ■ HMFCFA; ■ FFCA.

Questo sembra indicare che la calcinazione porta ad una modifica della fase attiva con migrazione del Pd sulla superficie (Figura 9). La formazione di questa nuova fase modifica fortemente la reattività del sistema, rendendolo molto più simile ai catalizzatori

a base di Pd dove la formazione di FDCA sembra provenire da un meccanismo diverso da quello osservato con i catalizzatori a base di Au.

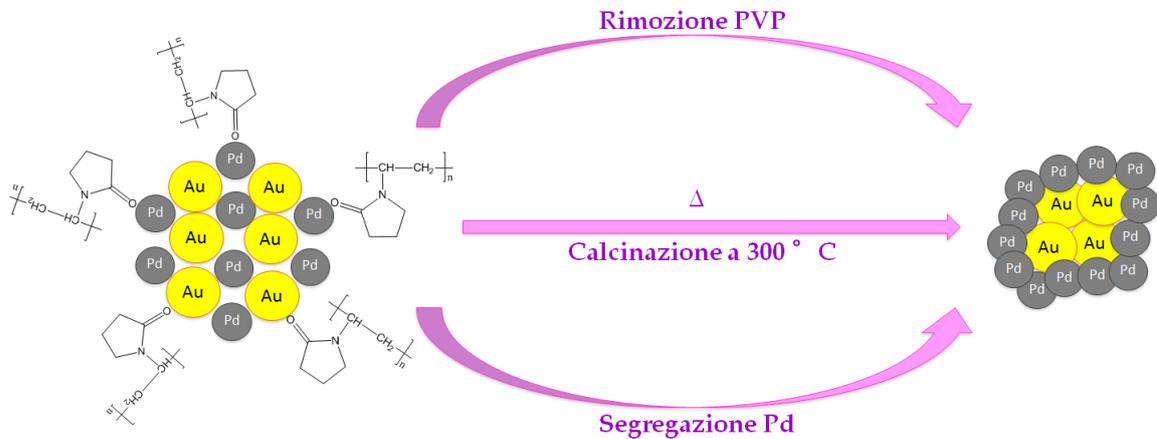


Figura 9 Rappresentazione schematica della segregazione del Pd sulla superficie per effetto della calcinazione a 300 °C del sistema Au/Pd in forma di lega.

Dal momento che per questi sistemi non è stata osservata alcuna conversione dell'intermedio HMFCFA, è stata ipotizzata la formazione di un secondo intermedio, il 2,5-diformilfurano (DFF) (come riportato nello Schema 2), ottenuto per ossidazione della funzionalità alcolica presente sul HMF. Il DFF è però stato identificato nei nostri tests solamente in condizioni estremamente blande (25 °C, 10 bar di O₂ e 1 equivalente di NaOH). La spiegazione di ciò può consistere nell'elevata reattività di questo composto che, una volta formato, viene ossidato immediatamente a FFCA.

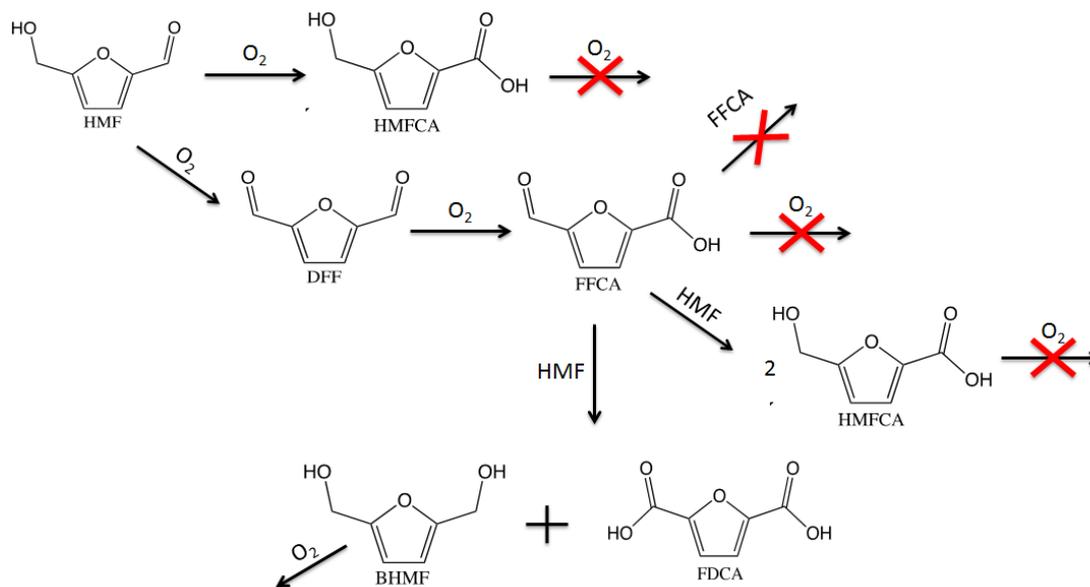
Alla luce dei risultati ottenuti è stato quindi ipotizzato un nuovo meccanismo di reazione per l'ossidazione del HMF utilizzando catalizzatori a base di Pd, riportato nello Schema 2, secondo il quale tale molecola può essere ossidata attraverso due vie differenti. Secondo questo meccanismo, nelle condizioni di ossidazione utilizzate si vengono a formare HMFCFA, che non viene però ulteriormente convertito e DFF, che viene a sua volta ossidato a FFCA.

Per dimostrare la veridicità di tali supposizioni è stato necessario effettuare alcune prove caricando in autoclave come reagenti gli intermedi di reazione. Utilizzando HMFCFA come reagente nella reazione con Pd₁Au₆-TiO₂ calcinato a 300°C, non si evidenzia nessuna conversione; al contrario utilizzando DFF come reagente ha portato principalmente alla formazione di FFCA.

L'FFCA però, se caricato in ambiente di reazione, non si ossida a FDCA né reagisce con se stesso, mediante una reazione di Cannizzaro, ovvero una reazione di dismutazione che avviene in ambiente basico e che coinvolge molecole di aldeidi prive di atomi di idrogeno in posizione α al gruppo carbonilico.

Questo porta ad ipotizzare che la formazione di FDCA nel caso di catalizzatori a base di Pd derivi dalla reazione del FFCA con l'HMF non ancora convertito; a conferma di ciò si può notare come su queste tipologie di catalizzatori la selettività del FFCA diminuisce solamente fino a che la conversione del HMF non è completa.

Per portare a FDCA, quindi l'FFCA reagirebbe con l'HMF non convertito per dare una reazione di Cannizzaro, che porta alla formazione di HMFCFA o FDCA e a BHMF. Quest'ultimo prodotto non è stato osservato nell'ambiente di reazione probabilmente perché nelle condizioni di reazione viene immediatamente ossidato a HMF.



Schema 2 Ipotesi di meccanismo di reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore $Pd_1Au_1-TiO_2$ calcinato a $300^\circ C$.

Concludendo, i dati mostrati suggeriscono che il differente meccanismo di reazione, mostrato dai sistemi bimetallici calcinati rispetto a quelli essiccati, può essere imputabile ad una segregazione del palladio verso la superficie del catalizzatore durante il trattamento termico di calcinazione.

Questi catalizzatori si dimostrano incapaci di convertire il gruppo alcolico del HMFCFA e hanno evidenziato un diverso meccanismo di reazione per la formazione del FDCA.

RINGRAZIAMENTI

Un profondo e sincero ringraziamento è rivolto a Stefania per avermi permesso di lavorare con lei ancora una volta ad un interessantissimo progetto di ricerca e soprattutto per la gradevole pazienza avuta.

Un grazie anche ad Alice per l'aiuto, il sostegno e la carica che mi ha regalato ogni mattina per tanti mesi.

Grazie ai miei compagni di corso, in particolare Grace, Ciccio, Mauri, Luca e la Mary...per avermi sopportato durante il tirocinio e nei due anni trascorsi insieme.

Grazie alla mia famiglia, per avermi dato sempre la forza di andare avanti e non mollare per raggiungere i miei obiettivi.

Grazie alle mie amiche, in particolare Aua, Gaia e Ila per esserci sempre state e per tutto quello che abbiamo condiviso in tutti questi anni di amicizia.

Grazie anche a tutti i ragazzi del laboratorio di catalisi che hanno lavorato con me per tutte le risate fatte insieme, in particolare a Dodo per la sopportazione e i sorrisi di ogni giorno.