

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

Sviluppo di sistemi fotocatalitici
per l'ossidazione selettiva
di 5-idrossimetilfurfurale

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alessandro Allegri

RELATORE

Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORI

Dott. Danilo Bonincontro

Dott.ssa Simona Ortelli

Parole Chiave

Valorizzazione di biomasse

Ossidazione fotocatalitica di HMF

TiO₂ in microemulsione a fase inversa

Spray-freeze drying

Nanocompositi

Nanoparticelle di Au e Au₃Cu₁ supportate

Indice

Scopo della tesi	1
1. Introduzione	4
1.1. Le bioraffinerie	5
1.2. Molecole piattaforma derivanti delle biomasse	6
1.3. Sintesi dell'HMF	8
1.4. Applicazioni sintetiche dell'HMF	11
1.4.1. Ossidazione selettiva del gruppo aldeidico ed alcolico.....	12
1.4.2. Ossidazione selettiva del gruppo aldeidico	13
1.4.3. Ossidazione selettiva del gruppo alcolico	14
1.4.4. Ossidazione dell'anello furanico.....	14
1.4.5. Riduzione dell'anello furanico e/o del gruppo aldeidico	14
1.4.6. Riduzione del gruppo aldeidico e alcolico	15
1.4.7. Trasformazioni del gruppo aldeidico ed alcolico.....	16
1.4.8. Trasformazioni dell'anello furanico.....	16
1.5. Ossidazione fotocatalitica	17
1.3.1. Cenni storici.....	17
1.3.2. Lo stato dell'arte	18
1.3.3. Meccanismo fotocatalitico.....	21
1.4. Bibliografia.....	25
2. Materiali e metodi.....	31

2.1. Materie prime utilizzate	31
2.2. Sintesi del diossido di titanio.....	32
2.3. Spray-Freeze Drying.....	33
2.4. Sintesi delle nanoparticelle metalliche.....	35
2.5. Test fotocatalitici	36
2.6. Spettroscopia UV-Visibile in riflettanza diffusa (DRS)	37
2.7. Analisi BET	38
2.8. Diffrazione a raggi X.....	38
2.9. HPLC	40
2.10. Dynamic Light Scattering ed Electrophoretic Light Scattering	42
2.11. Microscopia elettronica	43
2.11.1. Microscopia elettronica a scansione (SEM)	43
2.11.2. Microscopia elettronica a trasmissione (TEM).....	44
2.12. Bibliografia.....	45
3. Risultati e discussione.....	46
3.1. Introduzione.....	46
3.2. Titania	47
3.2.1. Caratterizzazione dei diversi diossidi di titanio	47
3.2.2. Valutazione dell'attività fotocatalitica	50
3.2.3. Studio del meccanismo di reazione.....	56
3.2.4. Effetto della fase cristallina sulla titania preparata per microemulsione	61
3.3. Effetto della metodologia di preparazione della polvere - Spray-Freeze-Drying	63

3.3.1. Caratterizzazione del campione spray-freeze dried	63
3.3.2. Valutazione dell'attività fotocatalitica del campione spray-freeze dried.....	67
3.4. Effetto dell'aggiunta di un secondo componente	68
3.4.1. Preparazione dei campioni compositi	68
3.4.2. Caratterizzazione dei materiali compositi	71
3.4.3. Valutazione dell'attività fotocatalitica dei materiali compositi.....	77
3.5. Effetto della decorazione con nanoparticelle metalliche	79
3.5.1. Caratterizzazione dei campioni decorati	79
3.5.2. Valutazione dell'attività fotocatalitica dei campioni decorati	84
3.5.3. Studio del meccanismo.....	85
3.6. Bibliografia.....	88
4. Conclusioni	89

Scopo della tesi

Il grande tema che negli ultimi anni coinvolge ed accomuna tutto il mondo, con interesse e risonanza sempre crescenti, 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 rinnovabili.[1]

In questo ambito [2] l'utilizzo di biomasse è di crescente interesse per la loro abbondanza e ubiquità abbinata al fatto che possono essere convertite in una grande varietà di prodotti, dai combustibili a molecole piattaforma per la sintesi di prodotti chimici.[3]

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 furani. [4] Tale molecola può essere ottenuta tramite disidratazione di zuccheri esosi, e possiede elevate potenzialità; è infatti considerata un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di combustibili alternativi e prodotti, quali farmaci, 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.

Quest'ultimo prodotto, l'FDCA, può essere prodotto mediante ossidazione dell'HMF ma i processi attualmente utilizzati prevedono l'uso di catalizzatori omogenei ed eterogenei in condizioni di alta pressione o temperatura.

Lo sviluppo di un processo di ossidazione fotocatalitica dell'HMF, in condizioni di pressione e temperatura ambiente, potrebbe essere di estremo interesse per l'ottenimento di prodotti chimici da questa molecola piattaforma.

In generale, in passato, le reazioni fotocatalitiche, sono state applicate con successo a trasformazioni non selettive, come la decomposizione di inquinanti in aria ed acqua.[5]

Recentemente, però, diversi studi hanno dimostrato la possibilità di disegnare sistemi fotocatalitici in grado di attivare selettivamente le reazioni volute, evidenziando le opportunità ottenibili dallo studio approfondito di questi processi. [6]

I materiali più studiati dal punto di vista fotocatalitico sono i sistemi a base di TiO₂. [7] Questo ossido mostra infatti interessanti proprietà di stabilità chimica, bassa tossicità e basso costo. L'attività del sistema può essere modulata grazie a diverse metodologie di preparazione ed all'inserimento di nanoparticelle o miscelazione con altri ossidi.

Lo scopo di questa tesi è stato, quindi, quello di studiare tecniche di sintesi e preparazione di fotocatalizzatori a base di diossido di titanio, decorati con nanoparticelle metalliche e non, e di studiarne le prestazioni nell'ossidazione dell'HMF.

In dettaglio, il lavoro svolto può essere così riassunto:

- Sintesi di TiO_2 mediante microemulsione.
- Caratterizzazione del diossido di titanio sintetizzato tramite DRS, XRD e BET, e confronto con campioni di TiO_2 commerciale (Millenium DT51 ed Evonik P25)
- Valutazione dell'attività di ossidazione fotocatalitica in fase acquosa, in un simulatore solare, del materiale sintetizzato e confronto con i sistemi commerciali,
- Indagine sul meccanismo di ossidazione fotocatalitica promosso dai tre tipi di titania tramite l'uso di scavengers di specie attive.
- Studio dell'influenza della metodologia di preparazione del fotocatalizzatore, utilizzando la tecnica dello spray-freeze drying per ottenere una polvere ad alta area superficiale e bassa densità.
- Studio dell'effetto dell'aggiunta di un secondo componente al sistema fotocatalitico, sviluppando nanocompositi tramite aggiunta di una seconda polvere nanodispersa (SiO_2 e/o CeO_2) nel processo di spray-freeze drying.
- Studio dell'effetto della decorazione dei fotocatalizzatori con nanoparticelle metalliche di Au o di Au/Cu.
- Indagine sul meccanismo di ossidazione fotocatalitica promosso dai catalizzatori decorati con nanoparticelle metalliche tramite l'uso di scavengers di specie attive.

- [1] P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, 2000.
- [2] R. J. Van Putten, J. C. Van Der Waal, E. De Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, and J. G. De Vries, "Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 3, pp. 1499–1597, 2013.
- [3] D. M. Alonso, J. Q. Bond, and J. A. Dumesic, "Catalytic conversion of biomass to biofuels," *Green Chem.*, vol. 12, no. 9, pp. 1493–1513, 2010.
- [4] A. Corma Canos, S. Iborra, and A. Velty, "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2411–2502, 2007.
- [5] M. Pelaez *et al.*, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012.
- [6] I. Krivtsov *et al.*, "Selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural to 2,5-furandicarboxyaldehyde in aqueous suspension of g-C₃N₄," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 204, pp. 430–439, 2017.
- [7] V. Augugliaro *et al.*, "Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in aqueous suspension of home prepared titanium dioxide. 2. Intrinsic and surface features of catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 349, no. 1–2, pp. 189–197, 2008.

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 si intende “uno sviluppo che risponde alle necessità del presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare le proprie esigenze, permettendo di migliorare la qualità della vita senza eccedere la capacità di carico degli ecosistemi alla base” (Brundtland, World Commission on Environment and Development, 1987). L'applicazione di questo concetto al settore chimico porta alla chimica sostenibile, la quale ha come obiettivo la minimizzazione dell'impatto ambientale, riducendo la produzione di rifiuti, evitando l'utilizzo di sostanze pericolose e soprattutto utilizzando fonti rinnovabili. [1] L'utilizzo di fonti rinnovabili per la produzione di elettricità e calore è già comune e in continua espansione in tutto il mondo, con impianti idroelettrici, eolici, solari e fotovoltaici costruiti ogni anno. Per la produzione di carburanti e prodotti chimici in maniera sostenibile, è necessario trovare alternative al petrolio; la scelta ricade sulle biomasse, una fonte rinnovabile di carbonio presente su tutto il pianeta.

L'utilizzo di biomasse per la produzione di carburanti e prodotti chimici è di grande interesse per diversi motivi: la fonte è rinnovabile, quasi ubiquitaria, e il suo utilizzo permette di ridurre notevolmente le emissioni di CO₂ in atmosfera, dato che l'anidride carbonica sviluppata nel processo di lavorazione delle biomasse viene reintegrata nel ciclo produttivo per la crescita delle piante. [2]

Gli aspetti negativi associati all'utilizzo delle biomasse come fonte per la produzione su larga scala sono due: anzitutto, la loro produzione è intrinsecamente stagionale, quindi con variazioni nella disponibilità e nella composizione; in secondo luogo, l'utilizzo di zucchero, amidi e oli vegetali per la produzione va evitata in quanto entrerebbe in competizione con il mercato alimentare. Queste problematiche hanno diretto la ricerca verso la valorizzazione di prodotti di scarto, come la lignocellulosa derivante dai residui della lavorazione del legno.[3]

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

1.1. Le bioraffinerie

Lo sviluppo della bioraffineria prevede due obiettivi strategici: in primo luogo un'evoluzione dall'utilizzo del petrolio come materia prima verso fonti rinnovabili, e successivamente la creazione di una solida industria al pari di quella petrolchimica. 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 trasporti. Occorre però considerare che il carburante ha un basso valore aggiunto, perciò il ritorno economico non è significativo ed ostacola la realizzazione del secondo obiettivo.[4] 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 chimici molto redditizi.[3]

In Figura 1.1 viene riportato uno schema semplificato delle operazioni compiute in bioraffineria: partendo da carboidrati, lignocellulosa e scarti vegetali, è possibile ottenere combustibili attraverso processi di gasificazione, pirolisi e fermentazione, ma anche molecole piattaforma.

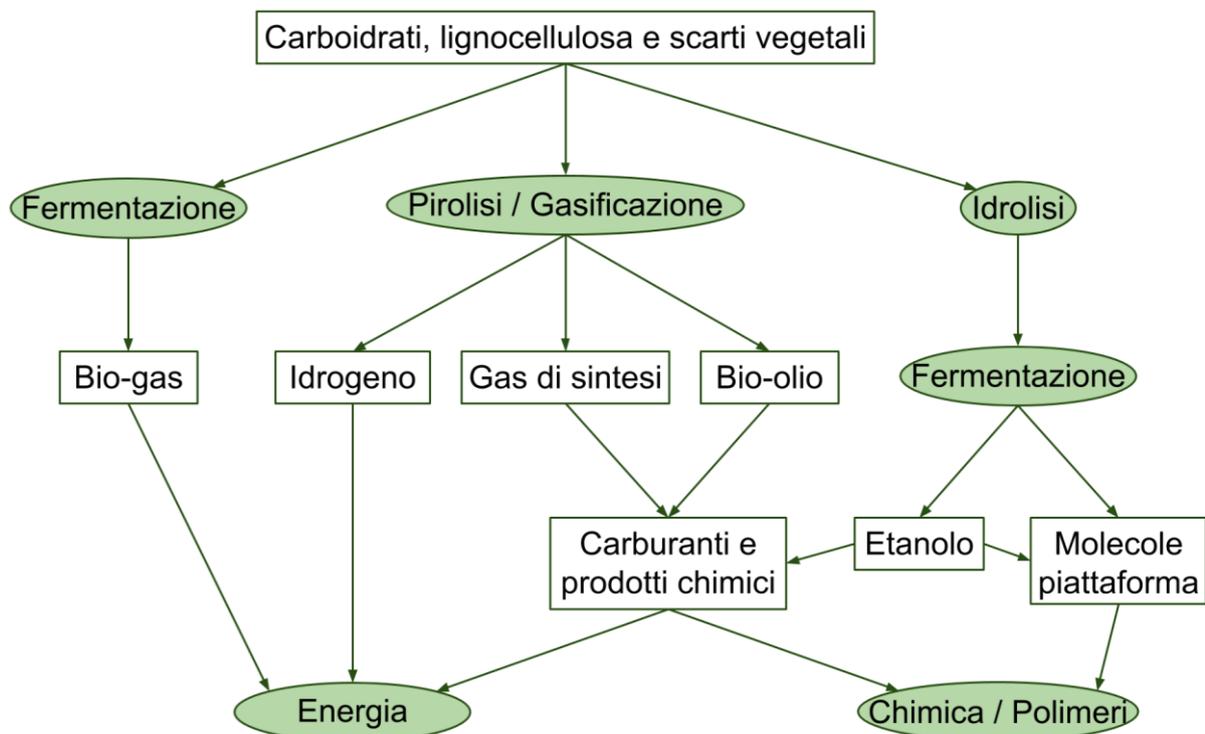


Figura 1.1. Schema dei processi di lavorazione delle biomasse in una bioraffineria.

1.2. Molecole piattaforma derivanti dalle biomasse

Il primo step del processo è la bioconversione delle biomasse in prodotti di interesse. Questi prodotti, successivamente impiegati nei vari processi di bioraffineria, possono essere riuniti nei seguenti gruppi: polisaccaridi, lignina, oli vegetali, zuccheri, terpeni, acidi carbossilici, glicerolo e furani.[5]

Di tutti questi prodotti, i furani occupano una posizione di particolare interesse, in quanto possono essere integrati all'interno di processi industriali già esistenti.

Il capostipite dei furani derivanti da biomasse è la furfurale, con una produzione di quasi 300000 tonnellate annue; si ottiene dallo xilosio presente nel mais, nell'avena e nella canna da zucchero tramite un processo di depolimerizzazione idrolitica utilizzando acido solforico come catalizzatore acido omogeneo. [6] Attualmente, i processi industriali di sintesi della furfurale arrivano a rese fino al 55%, ma la sua tendenza a formare resine durante la purificazione abbassa questo valore. Recentemente, l'obiettivo della ricerca in proposito è quello di sviluppare catalizzatori eterogenei in grado di competere con i processi attualmente utilizzati. Sono stati ottenuti buoni risultati utilizzando un catalizzatore acido di ZrO_2 , che porta ad una selettività verso furfurale del 45% ed una conversione del 95%.[7] La furfurale viene utilizzata come solvente o come precursore dell'alcol furfurilico e del THF. Questi processi vengono schematizzati in Figura 1.2

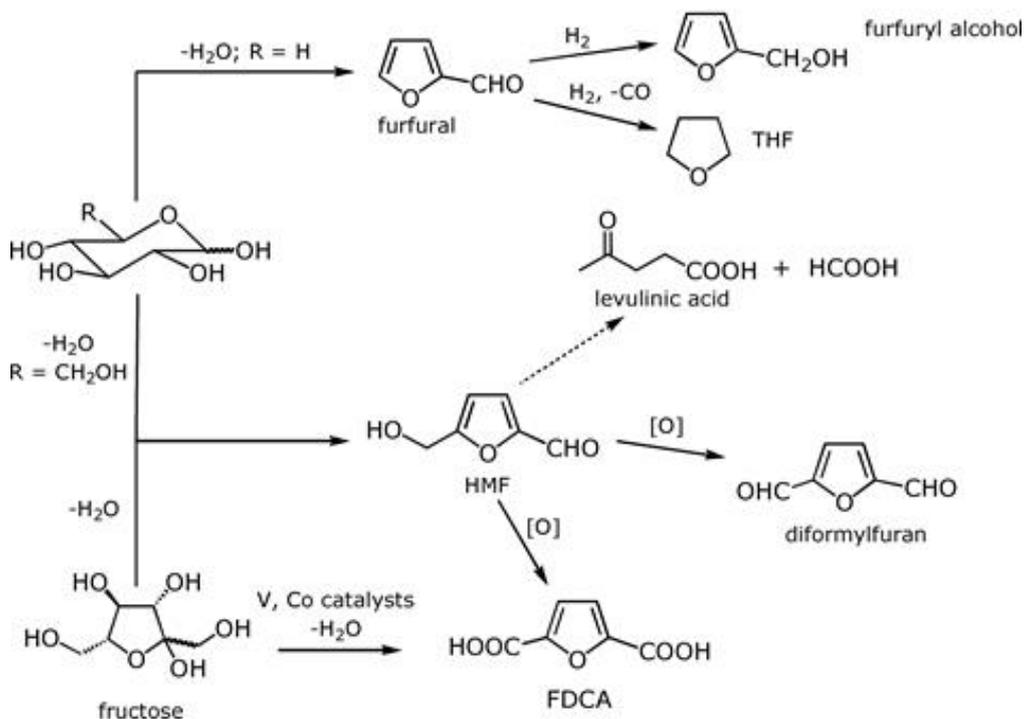


Figura 1.2. Sintesi e trasformazioni dei furani derivanti da biomasse (HMF e furfurale).

Un altro importante membro della famiglia dei furani è la 5-idrossimetilfurfurale (HMF), la cui struttura è rappresentata in Figura 1.3. L'HMF è un intermedio chiave in bioraffineria per la sintesi di prodotti chimici e biocombustibili. Come la furfurale deriva dalla disidratazione di zuccheri pentosi, l'HMF deriva dalla disidratazione di zuccheri esosi, in particolare dal fruttosio per la sua tendenza a ciclizzare in un anello a 5 atomi (forma detta, appunto, furanosica).[8]

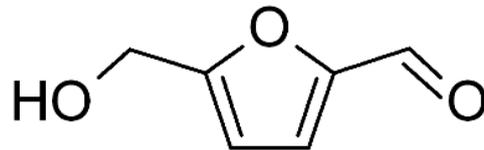


Figura 1.3. 5-idrossimetilfurfurale (HMF)

L'HMF sta suscitando sempre più interesse nel mondo della ricerca come molecola piattaforma. Le molecole piattaforma sono sostanze, tradizionalmente derivanti dalla lavorazione del petrolio, che possono essere trasformate in una vasta gamma di prodotti, e che quindi fungono da prodotto intermedio in molte lavorazioni. Lo sviluppo di un processo di produzione di molecole piattaforma come l'HMF da fonti rinnovabili è un obiettivo di grande interesse, poiché utilizzare queste molecole permette la realizzazione di prodotti bio-based, biodegradabili, biocompatibili e potenzialmente a basso impatto ambientale.[1]

L'HMF presenta grandi potenzialità come molecola piattaforma in quanto l'anello furanico e le due funzionalità presenti in posizione 2 e 5 rendono possibile una vasta gamma di trasformazioni, e la realizzazione di altrettanti prodotti chimici diversi. Alcune di queste trasformazioni vengono riportate in Figura 1.4.

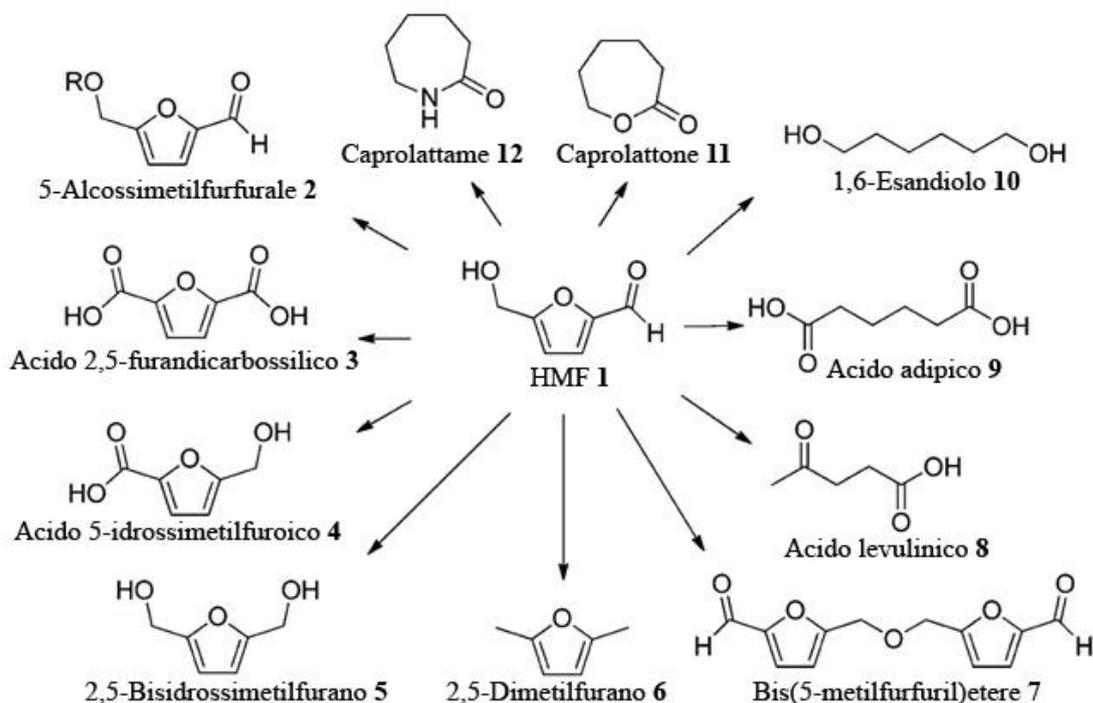


Figura 1.4. HMF come molecola piattaforma. (Adattato da *van Putten et al.*[9])

1.3. Sintesi dell'HMF

Fin dalla sua scoperta nel 1875 come intermedio nella formazione di acido levulinico a partire da zuccheri e acido solforico (Grote, Freiherrn Tollens, *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 1875, 175, 181-204), l'HMF è stata oggetto di studi, che nel 1895 hanno portato alla pubblicazione della sintesi partendo da insulina e acido ossalico (Dull, *Chem. Ztg.*, 1895, 216, 1033). Da allora, e per i motivi sopra descritti, l'interesse verso questa molecola è aumentato drasticamente, come mostrato in Figura 1.5, e ad oggi sono stati pubblicati più di 5000 articoli in merito.

Ad oggi, la sintesi dell'HMF viene condotta tramite disidratazione di zuccheri. I polisaccaridi possono essere idrolizzati a monosaccaridi, i quali vengono disidratati ad HMF. Il processo viene schematizzato in Figura 1.6.

HMF nella letteratura scientifica

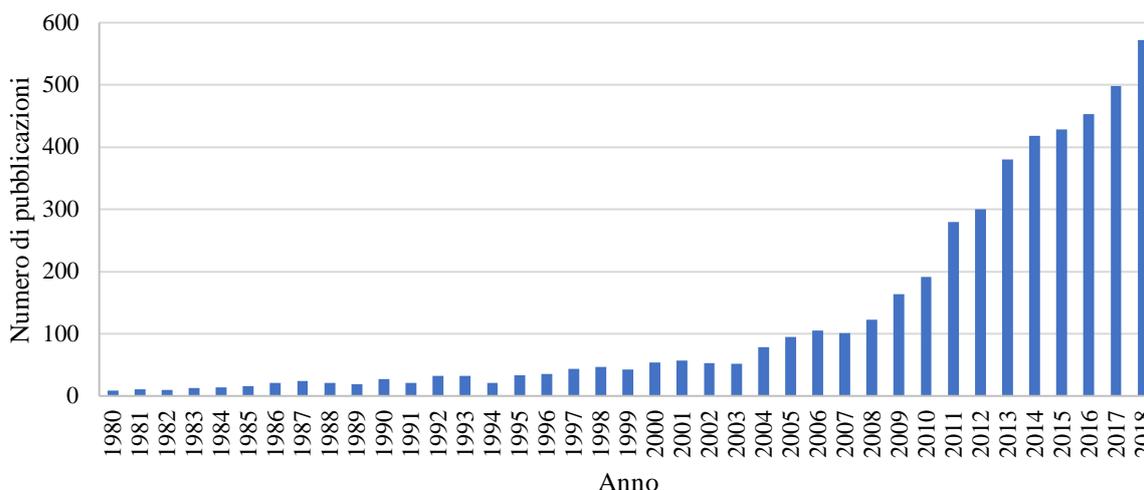


Figura 1.5. Numero di pubblicazioni scientifiche sull'HMF per anno.

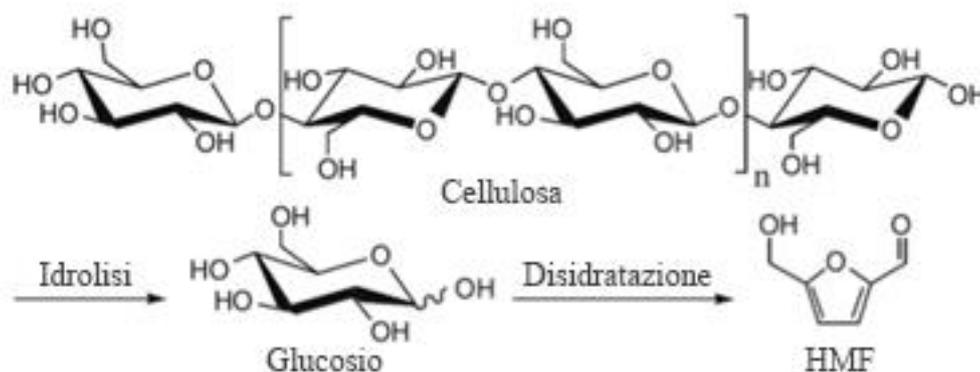


Figura 1.6. Processo di sintesi dell'HMF da cellulosa.

Il meccanismo di reazione rappresentato in Figura 1.7 mostra come la disidratazione del glucosio per dare HMF possa seguire due percorsi differenti. Nel meccanismo A, la disidratazione parte dalla forma lineare del glucosio, presente in frazione minoritaria rispetto a quella ciclica (piranosica), rendendo il primo step quello più lento del processo. Differentemente, nel percorso B la disidratazione parte dalla forma furanosica del fruttosio, presente in frazione maggioritaria (70%), rendendo il percorso più veloce. Per questo motivo, la sintesi dell'HMF viene fatta preferenzialmente a partire da fruttosio.

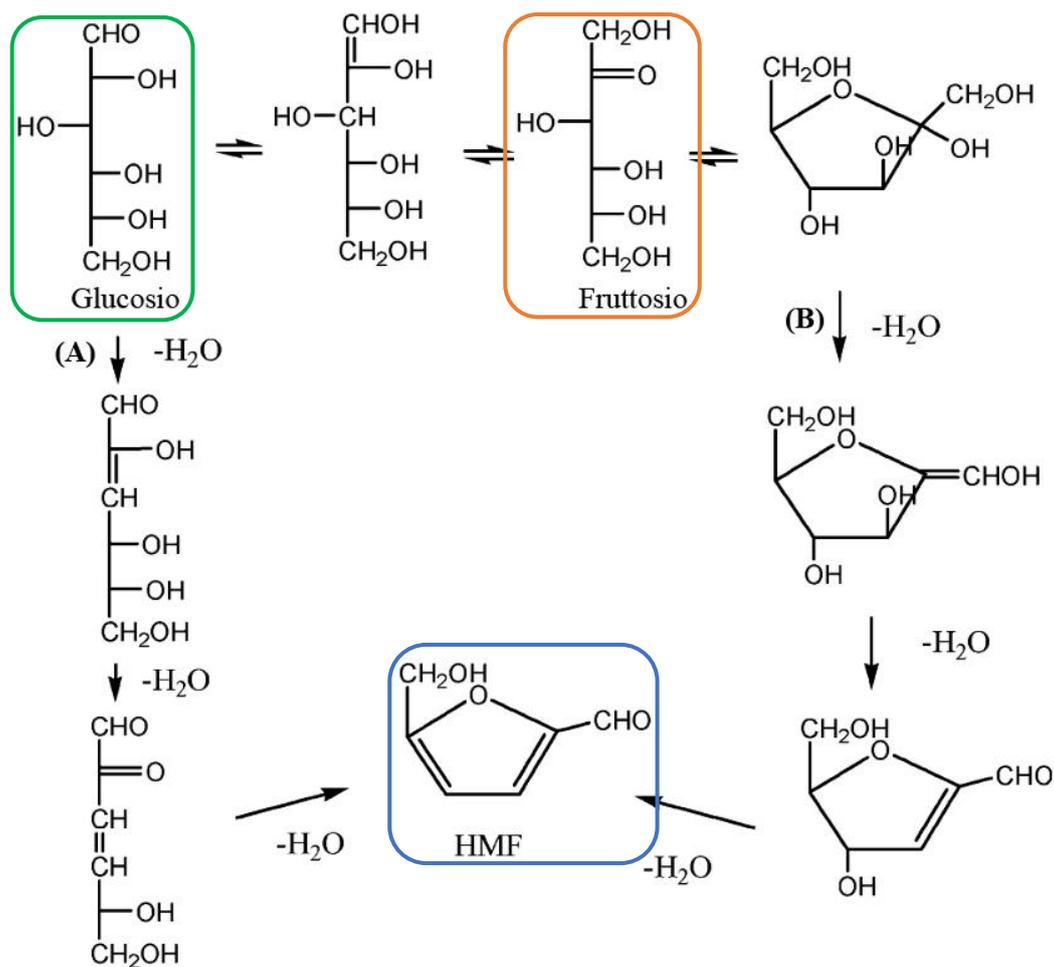


Figura 1.7. Meccanismo di reazione per la sintesi dell'HMF da glucosio (Adattato da *Climent et al.* [2])

La disidratazione dell'HMF è catalizzata da acidi, ma pH bassi favoriscono l'idratazione dell'HMF a dare acido levulinico e formico, mentre pH alti favoriscono la polimerizzazione del fruttosio, come rappresentato in Figura 1.8.

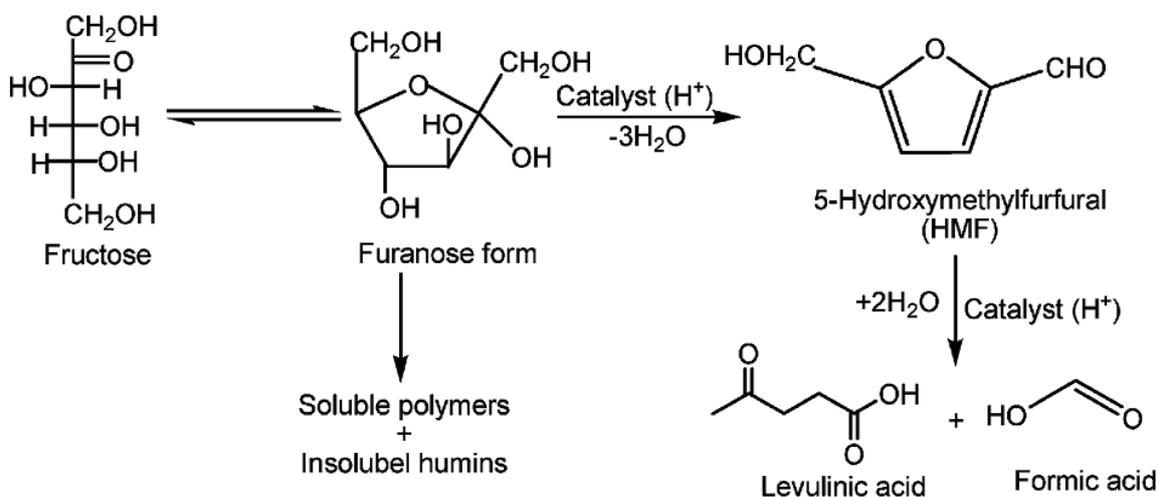


Figura 1.8. Sottoprodotti ottenibili durante la sintesi dell'HMF

Per ovviare a questo problema, la sintesi dell'HMF può essere condotta in solventi diversi dall'acqua. Alcuni, come il DMSO, sono miscibili con l'acqua, e la loro aggiunta come co-solventi è sufficiente ad aumentare la conversione del reagente e la resa in HMF. Altri, invece, sono solventi alternativi all'acqua, come metilisobutilchetone, diclorometano, tetraidrofurano e 1- e 2- butanolo. Negli ultimi anni sono stati studiati come solventi per la sintesi dell'HMF anche i liquidi ionici come [BMIM]Cl e [EMIM]Cl.

Acidi inorganici e organici possono essere utilizzati come catalizzatori omogenei per la sintesi dell'HMF. Alcuni esempi dei primi citati sono HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄. È stata inoltre studiata l'attività di acidi organici quali citrico, maleico, p-toluensolfonico e ossalico. [10]

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 comportano diversi problemi, quali la loro difficoltà di separazione dal prodotto e 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 dell'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.

Come catalizzatori eterogenei sono state studiate estensivamente le diverse zeoliti, ottenendo rese fino al 70% e una selettività superiore al 90%. [11] Sono stati inoltre studiati diversi composti dei metalli, come 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 minuti. [12]

1.4. Applicazioni sintetiche dell'HMF

Come detto in precedenza e riportato in Figura 1.4, l'HMF è una molecola di grande interesse anche in virtù dell'ampio spettro di molecole che si possono ottenere da essa. Avendo un anello

furanico, un gruppo alcolico e un gruppo aldeidico, l'HMF può essere sottoposta a ossidazione, riduzione o diverse trasformazioni dell'anello furanico e dei gruppi funzionali.

1.4.1. Ossidazione selettiva del gruppo aldeidico ed alcolico

L'ossidazione sia della funzionalità alcolica che della funzionalità aldeidica dell'HMF ad acidi carbossilici è di particolare interesse. Lo schema di questa reazione viene riportato in Figura 1.9.

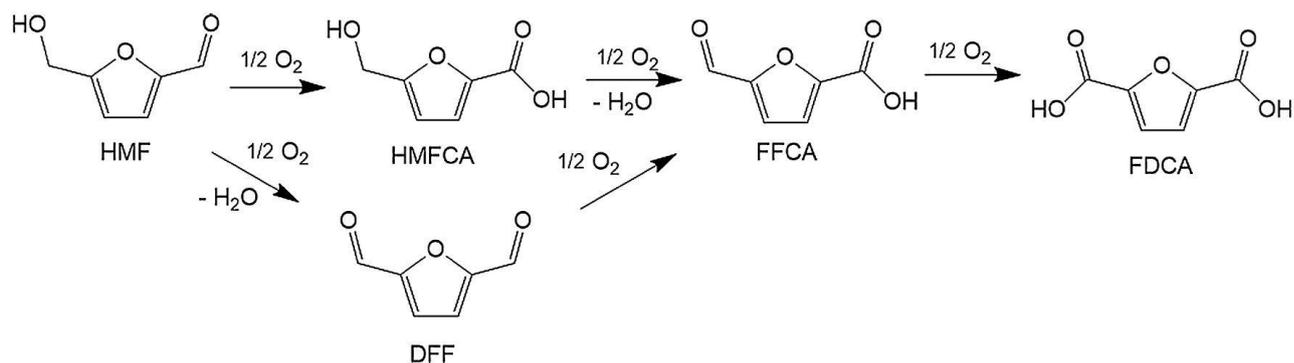


Figura 1.9. Ossidazione dell'HMF.[13]

A seconda di quale funzionalità viene ossidata per prima, si ha un percorso che passa dall'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico, detto HMFCFA (ossidando per prima l'aldeide ad acido carbossilico), o dal 2,5-diformilfurano, detto DFF (ossidando per primo l'alcol ad aldeide). La conseguenza di questo è che il percorso di reazione dipende fortemente dal catalizzatore scelto e dalle condizioni di reazione (in particolare dal pH).[13]

Tecniche per ottenere l'ossidazione di HMF a FDCA vengono riportate in letteratura dal 1990, [14] con una vasta gamma di sistemi catalitici studiati per svolgere questa reazione (riportati in Figura 1.10, [15]–[18])

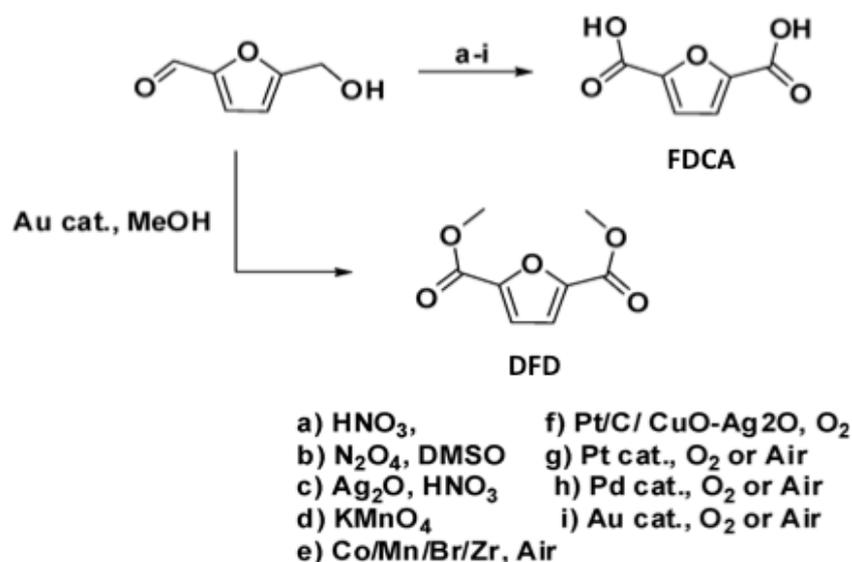


Figura 1.10. Alcune possibili vie di sintesi per ottenere FDCA da HMF.

Il prodotto finale di questa ossidazione è l'acido 2,5-furandicarbossilico, detto FDCA. La realizzazione di un processo ecosostenibile su larga scala per la sintesi dell'FDCA da HMF è un traguardo molto ambito, poiché questa molecola può essere sostituita all'acido tereftalico nella sintesi del PET.[9] Il prodotto derivante è il polietilene furanoato (PEF), un materiale simile al PET, ma biobased. Secondo un'analisi del ciclo di vita di questo materiale, la sostituzione del PET con il PEF porterebbe ad una riduzione dei consumi energetici compresa fra il 43% e il 51%, e una riduzione delle emissioni di gas serra compresa fra il 46% e il 54%. [19]

1.4.2. Ossidazione selettiva del gruppo aldeidico

In letteratura sono riportati diversi esempi dell'ossidazione selettiva del gruppo aldeidico dell'HMF a HMFCa, utilizzando ossido di argento o miscele di ossido di argento e ossido di rame (II) in ambiente basico (Figura 1.11).

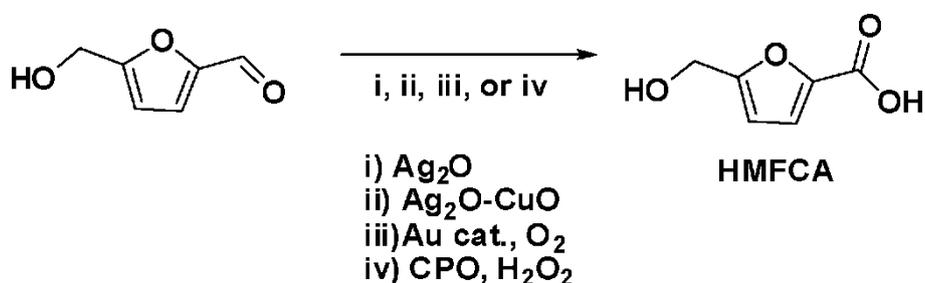


Figura 1.11. Ossidazione selettiva del gruppo aldeidico dell'HMF a HMFCa.[15]

La molecola di HMFCa è conosciuta in particolare poiché è l'intermedio di reazione prodotto durante l'ossidazione aerobica dell'HMF a FDCA con catalizzatori di Au-TiO₂ o Au-CeO₂ in

soluzione acquosa, a temperatura ambiente;[15] può essere utilizzata al fine di ottenere poliesteri mediante policondensazione, usando 2-cloro-1-metilpiridinio ioduro.[20]

1.4.3. Ossidazione selettiva del gruppo alcolico

L'ossidazione selettiva del gruppo alcolico dell'HMF porta alla formazione di 2,5-diformilfurano (DFF in Figura 1.9), un importante monomero per l'industria chimica.

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 CH₂Cl₂. [21]

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%.

1.4.4. Ossidazione dell'anello furanico

L'ossidazione dell'anello furanico dell'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 (Prodotto 2 in Figura 1.12, meccanismo a) e alcossibutenolide (Prodotto 2 in Figura 1.12, meccanismo b).

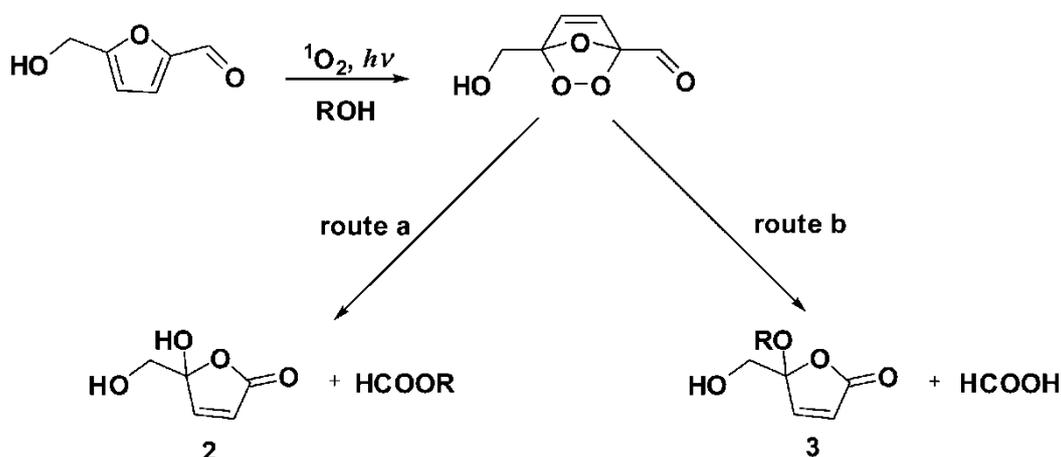


Figura 1.12. Ossidazione dell'anello furanico a idrossibutenolide (meccanismo a) e alcossibutenolide (meccanismo b) utilizzando alcoli come mezzi di reazione.

1.4.5. Riduzione dell'anello furanico e/o del gruppo aldeidico

La riduzione selettiva del gruppo aldeidico dell'HMF porta alla formazione del 2,5-bis(idrossimetil)furano (prodotto 5 in Figura 1.13), un importante building block utilizzato nella produzione di polimeri e schiume poliuretaniche.[20]

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, cromito di rame.

L'utilizzo di catalizzatori di Pd-C o Nichel-Raney in mezzo acquoso favorisce la riduzione dell'anello furanico dell'HMF portando all'ottenimento di elevate rese di 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (prodotto 6 in Figura 1.13).

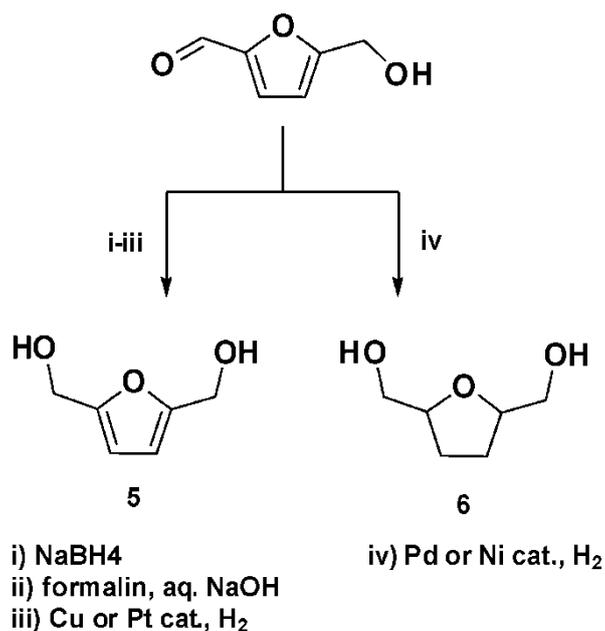


Figura 1.13. Meccanismo di riduzione dell'HMF a 2,5-bis(idrossimetil)furano (5) e a 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (6).

1.4.6. Riduzione del gruppo aldeidico e alcolico

La riduzione dei gruppi rispettivamente aldeidico e alcolico dell'HMF è una delle vie sintetiche per l'ottenimento del 2,5-dimetilfurano (prodotto 7 in Figura 1.14), 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.

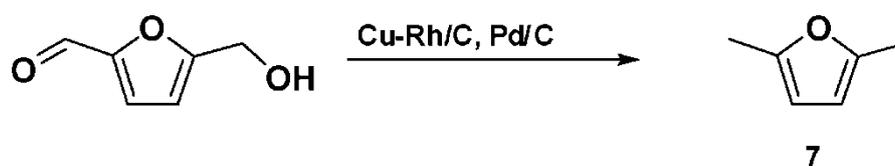


Figura 1.14. Sintesi del 2,5-dimetilfurano (7) da HMF.

1.4.7. Trasformazioni del gruppo aldeidico ed alcolico

Il principale processo di trasformazione del gruppo aldeidico prevede l'amminazione riduttiva dell'HMF con L-alanina o D-alanina in soluzione acquosa basica e con catalizzatore Nichel-Raney.[22] Utilizzando il medesimo catalizzatore, la reazione di amminazione riduttiva può essere eseguita anche in presenza di idrogeno gassoso o NH_3 .

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.

1.4.8. Trasformazioni dell'anello furanico

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

Sono state proposte **Error! Bookmark not defined.** due vie di sintesi per le trasformazioni, che coinvolgono l'anello furanico: la prima (percorso A in Figura 1.15) prevede una polimerizzazione per addizione in posizione 2,3 di molecole di acqua al HMF; la seconda (percorso B in Figura 1.15) invece procede attraverso l'addizione in posizione 4,5, portando alla formazione del 2,5-diosso-3-esenale (prodotto 74 in Figura 1.15), che frammentandosi forma acido levulinico (prodotto 75 in Figura 1.15) e formico.[21]

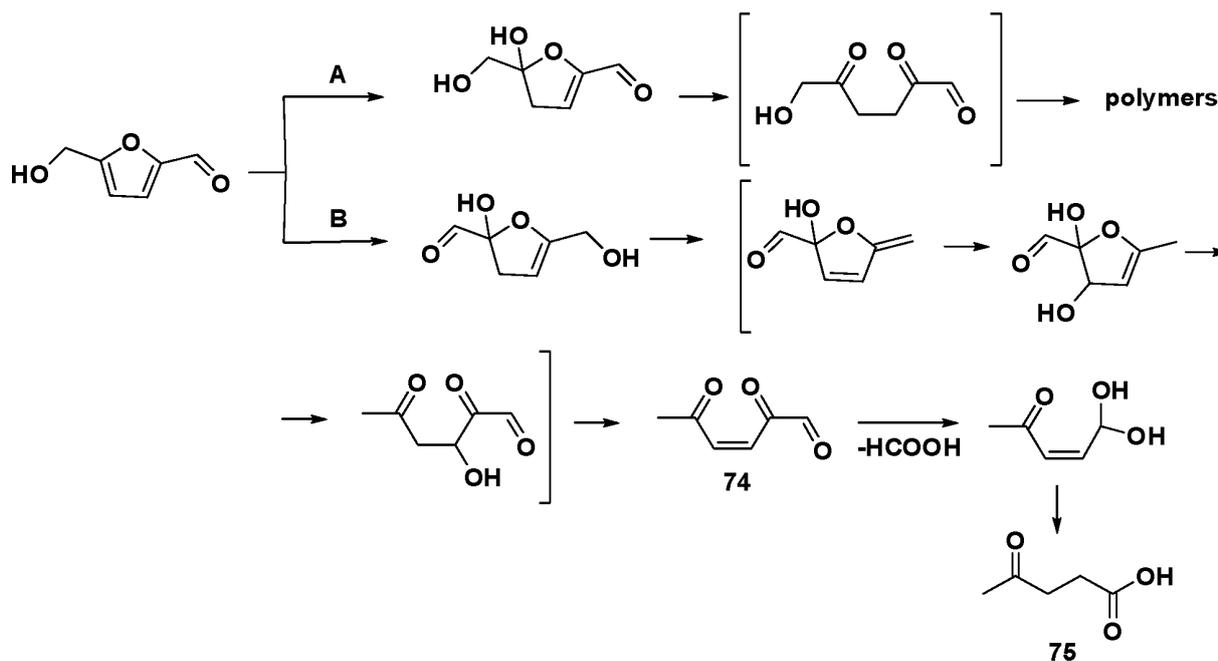


Figura 1.15. Idrolisi dell'HMF con apertura dell'anello.

1.5. Ossidazione fotocatalitica

Nell'ottica di sviluppare un processo ad impatto ambientale quanto più basso possibile, è stata scelta come punto focale di questo lavoro l'ossidazione fotocatalitica. Questo processo consiste nell'utilizzo di un catalizzatore in grado di attivare il substrato grazie all'energia derivante da una radiazione luminosa, consentendo l'utilizzo di condizioni di reazione molto più blande di quelle che sarebbero richieste per un processo catalitico tradizionale.[23]

I processi fotocatalitici si differenziano a seconda del tipo di catalizzatore. I fotocatalizzatori omogenei sono solitamente complessi metallici solubili nell'ambiente di reazione, che quindi risultano difficili da separare dai prodotti di reazione. I fotocatalizzatori eterogenei sono solidi insolubili nell'ambiente di reazione, quindi facili da separare dai prodotti di reazione. In questo lavoro vengono trattati questi ultimi, poiché risultano più facilmente applicabili in ambito industriale.

1.3.1. Cenni storici

La fotocatalisi eterogenea nasce nel 1972 con la scoperta di Fujishima e Honda che tramite un elettrodo di TiO_2 irraggiato con radiazione UV è possibile realizzare l'elettrolisi dell'acqua.[24] Questa scoperta rimase inutilizzata per quasi un decennio, fino a che, nel 1981, la scoperta di Fujihira et. al. rivelò una potenzialità della fotocatalisi fino ad allora sconosciuta: l'ossidazione di molecole organiche.[25] La scoperta di Fujihira et. al. apriva la possibilità di realizzare

l'ossidazione di molecole organiche utilizzando solamente ossigeno atmosferico e luce solare, quindi in maniera assolutamente ecocompatibile. Per i due decenni successivi, l'applicazione della fotocatalisi fu relegata alla decomposizione di inquinanti, quindi ossidazione *totale*. Fu all'inizio del ventunesimo secolo che le potenzialità della fotocatalisi nell'ossidazione *selettiva* di composti organici vennero riscoperte, con la prospettiva di rendere ecosostenibili processi che altrimenti dipenderebbero interamente da risorse fossili.

1.3.2. Lo stato dell'arte

Dall'inizio degli anni 2000, la comunità scientifica ha indagato le potenzialità di un numero sempre più vasto di fotocatalizzatori, applicandoli a due ambiti distinti: la decomposizione di inquinanti e l'ossidazione selettiva.

Decomposizione di inquinanti

Storicamente, la fotocatalisi è stata applicata alla decontaminazione delle acque per via della natura radicalica delle reazioni coinvolte. In questo ambito, vi è un materiale che ricopre un ruolo centrale in più dell'80% delle pubblicazioni: la TiO₂ P25 è un prodotto commerciale della Evonik Industries AG, e di gran lunga il materiale più applicato e studiato per via della sua sorprendente attività.[26], [27] La ricerca nell'ambito della decomposizione fotocatalitica si occupa in parte di sviluppare materiali alternativi alla P25 per la decontaminazione delle acque, [28] e in parte di migliorare le proprietà della P25 tramite modifica delle sue proprietà superficiali. [29]

Ossidazione selettiva

Un'applicazione più recente della fotocatalisi è nell'ossidazione selettiva di alcoli. Questo tipo di reazione risulta più difficile da svolgere per via fotocatalitica per via della presenza di decomposizione del substrato, che abbassa drasticamente la selettività.

Malgrado i problemi ad essa legati, l'ossidazione selettiva per via fotocatalitica sta acquisendo rilevanza nella comunità scientifica, come mostrato in Figura 1.16, per la varietà di possibili applicazioni.

Ossidazione fotocatalitica selettiva nella letteratura scientifica

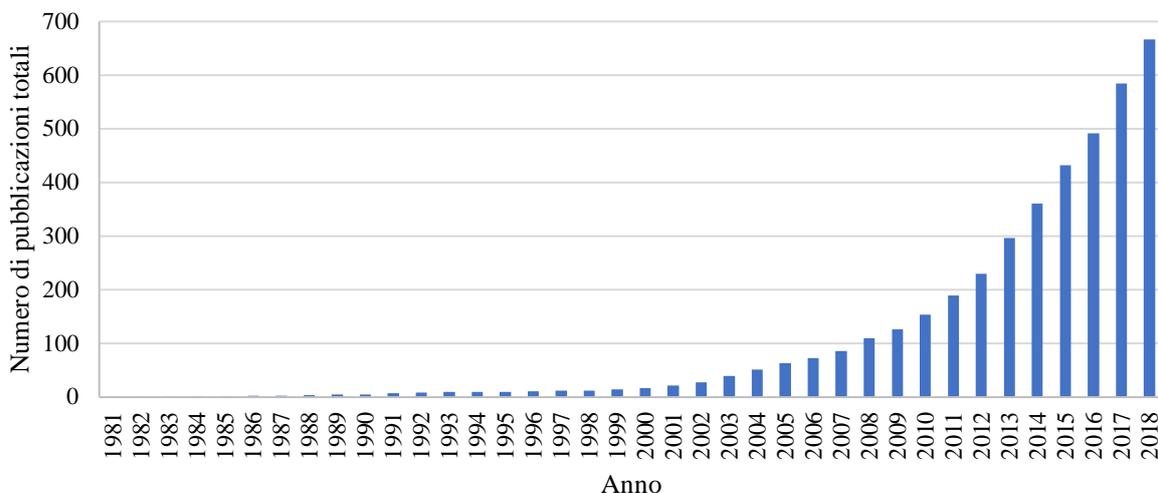


Figura 1.16. Numero cumulativo di pubblicazioni sull'ossidazione fotocatalitica selettiva, raccolte da Scopus. Parole chiave ricercate: Selective, Photocatalytic, Oxidation.

La maggior parte delle pubblicazioni presenta l'ossidazione dell'alcol benzilico come modello per l'ossidazione di alcoli. Altri articoli usano come substrato l'alcol anisico (alcol 4-metossibenzilico, p-MBA), che grazie all'effetto mesomero dell'ossigeno in posizione para risulta più facile da ossidare.

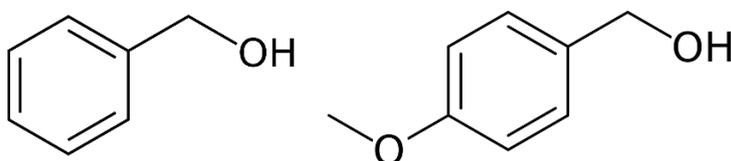


Figura 1.17. Alcol benzilico (sinistra) e alcol 4-metossibenzilico (destra)

Entrambe queste molecole falliscono come modello quando si prende in considerazione il fatto che l'anello benzenico gode di una stabilità straordinaria, ed è in grado di rimanere intatto in condizioni che decomporrebbero la maggior parte delle altre molecole.

Una seconda categoria di substrati indagati in letteratura è rappresentata dagli alcoli alifatici, come l'etanolo. Questi alcoli risultano difficili da attivare, richiedendo condizioni alle quali è quasi impossibile avere selettività nei confronti delle rispettive aldeidi. Dato che l'ossidazione di questi substrati procede quasi immancabilmente fino agli acidi carbossilici, questi tendono a esterificare l'alcol di partenza (dando ad esempio etil acetato), dimezzando la resa ottenibile.

Tabella 1.1. Alcuni catalizzatori utilizzati nell'ossidazione fotocatalitica. t_R indica il tempo di reazione in ore; X rappresenta la conversione percentuale del substrato utilizzato; S rappresenta la selettività percentuale ottenuta per il prodotto desiderato.

Catalizzatore	Substrato	Solvente	t_R (h)	X	S	Riferimenti
Titania						
TiO ₂ @Grafene	p-MBA	Acetonitrile	4	93%	99%	[30]
Dye-sensitized TiO ₂	Alcol benzilico	Acetonitrile	0.5	80%	98%	[31]
Titanate Nanosheets	Alcol fufurilico	BTF	6	54%	99%	[32]
Perovskite/TiO ₂	Alcol benzilico	Toluene	8	63%	99%	[33]
Yolk@Shell TiO ₂	Alcol benzilico	Acetonitrile	3	88%	97%	[34]
PdAu/TiO ₂	Metanolo	/	0.25	80%	70%	[35]
CdS/TiO ₂	Alcol benzilico	BTF	4	45%	95%	[36]
	Alcol benzilico	Acetonitrile	1	65%	99%	[37]
	p-MBA	Acetonitrile	1	99%	99%	[37]
Au/TiO ₂	Etanolo	Acqua	4	13%	99%	[38]
Rh ³⁺ /TiO ₂	Alcol benzilico	Acqua	20	99%	80%	[39], [40]
Fe ³⁺ /TiO ₂	Alcol benzilico	Acetonitrile	1	79%	95%	[41]
AgI/TiO ₂	Benzilammina	Acetonitrile	24	94%	96%	[42]
VO _x /TiO ₂ /SiO ₂	Etanolo	(Fase Gas)	0.3	70%	80%	[43]
RuO _x -VO _x /TiO ₂	Etanolo	(Fase Gas)	0.2	60%	45%	[44]
Ossidi metallici						
BiOCl	Alcoli Alifatici	Acetonitrile	24	91%	99%	[45]
Nb ₂ O ₅	HMF	BTF	6	20%	90%	[46]
Au/CeO ₂	Feniletanolo	Acqua	10	99%	95%	[47]
WO ₃	p-MBA	Acqua	5	100%	/	[48]
Pt/WO ₃	Alcol benzilico	Acqua	12	75%	99%	[49]
Au/WO ₃	Metanolo	(Fase Gas)	2	90%	99%	[50]
Bi ₂ WO ₆	Glicerolo	Acqua	5	96%	91%	[51]
Calcogenuri						
Pt/Zn ₃ In ₂ S ₆	Alcol benzilico	BTF	12	20%	97%	[52]
CdIn ₂ S ₄	Alcol benzilico	BTF	2	80%	99%	[53]
BN/In ₂ S ₃	Alcol benzilico	BTF	3	60%	99%	[54]
CdS	p-MBA	BTF	4	83%	90%	[55]
Zn ₃ In ₂ S ₆	Alcol benzilico	BTF	2	99%	99%	[56]
Carbonio						
PCN	HMF	Acqua	/	50%	80%	[57]–[59]
PCN	Alcol benzilico	Acetonitrile	9	68%	99%	[60]
g-C ₃ N ₄	p-MBA	Acqua	4	69%	87%	[61]
g-C ₃ N ₄	HMF	Acqua	6	86%	47%	[62]
BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄	Alcol benzilico	Acetonitrile	16	81%	100%	[63]
Carbon QDs	Alcol benzilico	Acqua	12	92%	100%	[64]

In questo lavoro è stato utilizzato come substrato l'HMF per via del grande interesse legato alla sua valorizzazione. Nel lavorare con questa molecola ci si scontra con due problemi principali. Il primo è la sua scarsa stabilità, che porta alla decomposizione anche in condizioni blande, abbassando drasticamente la selettività dell'ossidazione. Il secondo è il complesso meccanismo di ossidazione, di cui al punto 1.4.1.

Un altro parametro cruciale è il mezzo di reazione. Per quanto alcuni lavori trattino dell'ossidazione di etanolo ([43], [44]) o metanolo ([50]) in fase gas, la stragrande maggioranza delle pubblicazioni si concentra sull'ossidazione in fase liquida. Molti studi riportano di ossidazioni condotte in acetonitrile, toluene o trifluorotoluene. L'uso di questo genere di solventi è contrario al principio di minimizzazione dell'impatto ambientale, perciò in questo lavoro è stato scelto come mezzo di reazione l'acqua.

1.3.3. Meccanismo fotocatalitico

La scelta di impiegare un fotocatalizzatore implica l'introduzione di un nuovo fattore nel sistema di reazione: la radiazione elettromagnetica. Un meccanismo fotoattivato segue un percorso tipicamente diverso rispetto ad un processo catalitico tradizionale. Negli anni sono state svolte numerose indagini su questo meccanismo, con la difficoltà aggiunta dalla forte dipendenza di questo dalle condizioni di reazione e dal catalizzatore.

Il processo di fotoattivazione della titania viene riportato in Figura 1.18. La radiazione elettromagnetica incidente sul materiale, se sufficientemente energetica, causa la fotoeccitazione di un elettrone, che passa alla banda elettronica di conduzione della titania, lasciando una vacanza (o lacuna) elettronica nella banda di valenza. Questo fenomeno viene comunemente indicato come formazione di una coppia elettrone-lacuna (electron-hole pair, EHP). Una volta formata la coppia, queste due cariche si muovono all'interno del materiale, arrivando a ricombinarsi (caso a) con emissione di calore, o giungendo fino alla superficie, dove rimangono bloccate dai difetti superficiali. Le lacune elettroniche bloccate in superficie possono reagire con donatori di elettroni (caso c) presenti nell'ambiente di reazione, mentre gli elettroni superficiali possono reagire con accettori (caso d). È anche possibile che le cariche rimangano bloccate in un difetto reticolare interno al materiale; in tal caso rimangono lì fino a che una carica di segno opposto non vi giunge, portando a ricombinazione. [65]

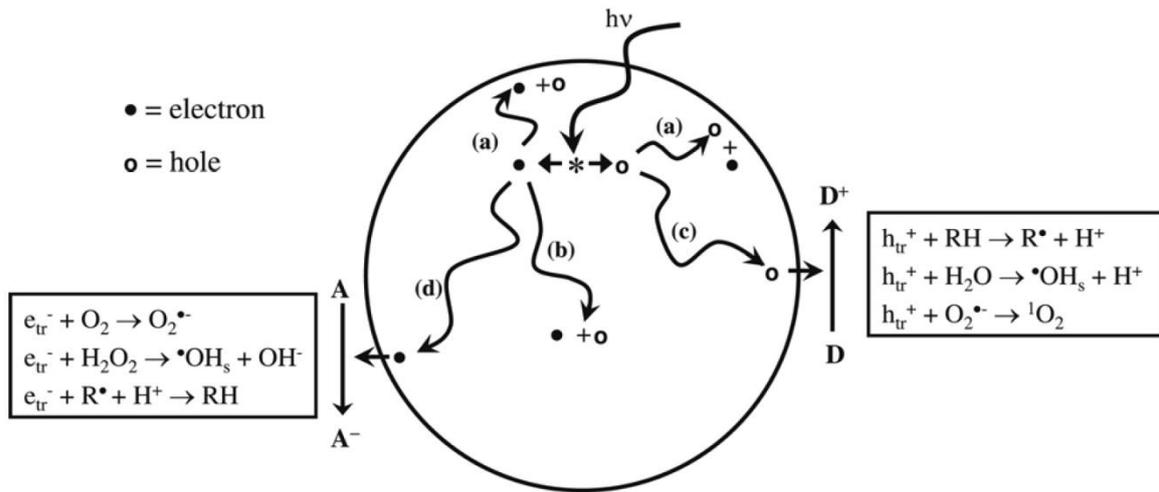


Figura 1.18. Meccanismo di fotoattivazione della titania. [65]

Il meccanismo di fotoattivazione presentato finora è generale, e si applica alla maggior parte dei semiconduttori, ma come questo si traduca in un meccanismo di reazione dipende da molti fattori. In generale, il meccanismo fotocatalitico più comunemente accettato è quello proposto da Fujishima et al. [65] e riportato in Figura 1.19.

Gli elettroni fotoattivati possono reagire, con degli ioni H^+ , formando atomi di idrogeno interstiziali. Questi atomi di idrogeno aumentano la conduttività del materiale, causando una maggior affluenza di elettroni in quella zona. Questo meccanismo porta durante la reazione alla formazione di siti di riduzione (in grigio in Figura 1.19) verso i quali affluiscono gli elettroni, sfavorendo la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna. In presenza di ossigeno, su questi siti di riduzione avviene anche la formazione di radicali superossido.

Le lacune elettroniche, invece, reagiscono con l'acqua, formando radicali $\bullet OH$ e $\bullet O$, che a loro volta possono reagire con eventuali molecole organiche presenti in soluzione.

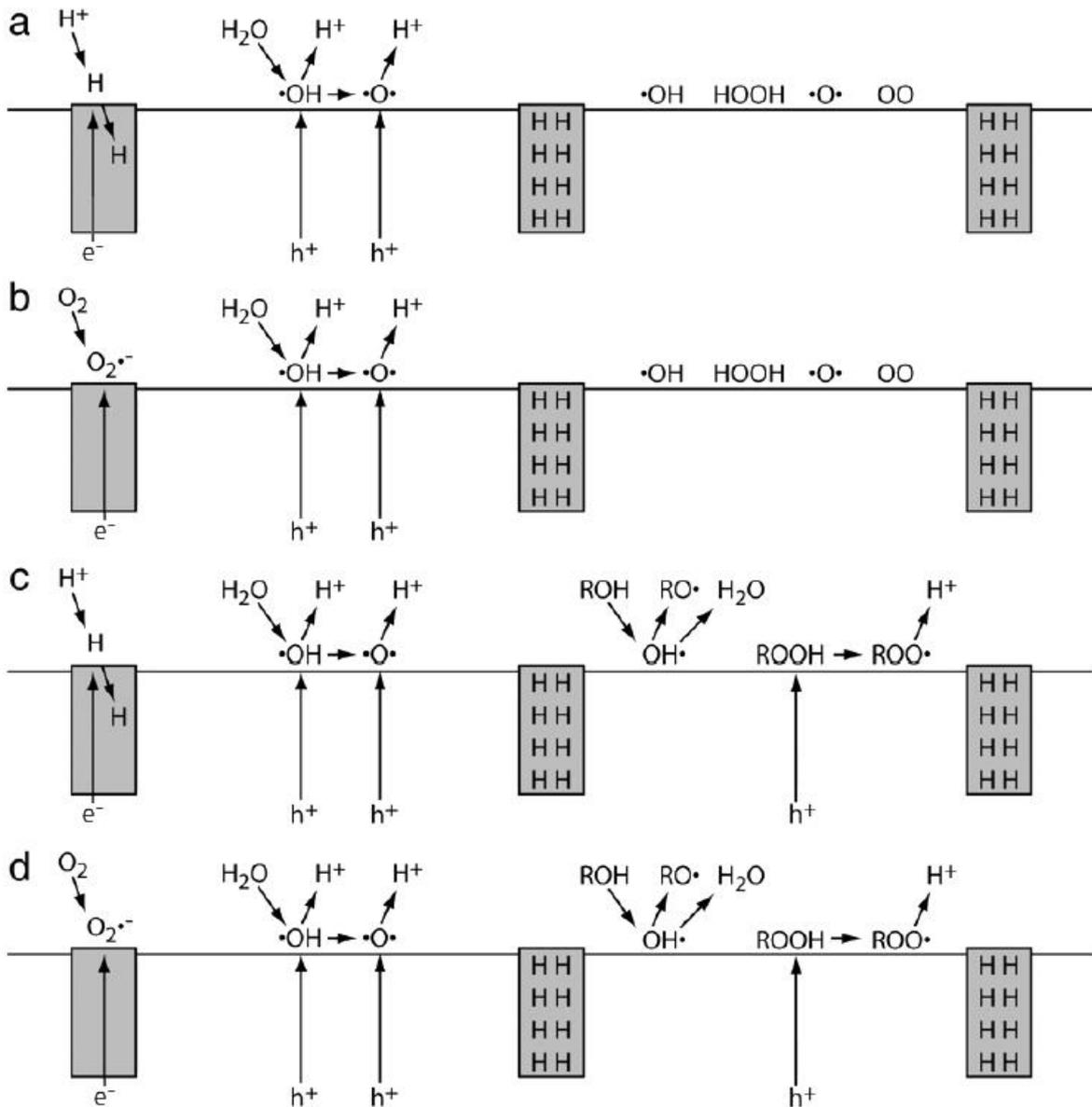


Figura 1.19. Processo fotocatalitico su titania in presenza di: acqua (a); acqua e ossigeno (b); acqua e un alcol organico (c); acqua, ossigeno e un alcol organico (d). [65]

Per quanto riguarda il meccanismo di ossidazione fotocatalitica selettiva di alcoli aromatici sono stati proposti diversi meccanismi alternativi o in competizione, ognuno favorito da diverse condizioni di reazione e diversi catalizzatori. In Figura 1.20 viene riportato il meccanismo proposto da Lang et al. [66] per l'ossidazione selettiva su TiO₂. Questo meccanismo parte dalla condensazione del gruppo alcolico del substrato con un gruppo OH superficiale della titania, seguita dalla formazione di un radicale al carbonio indotta dalla radiazione elettromagnetica e infine la reazione con l'ossigeno molecolare.

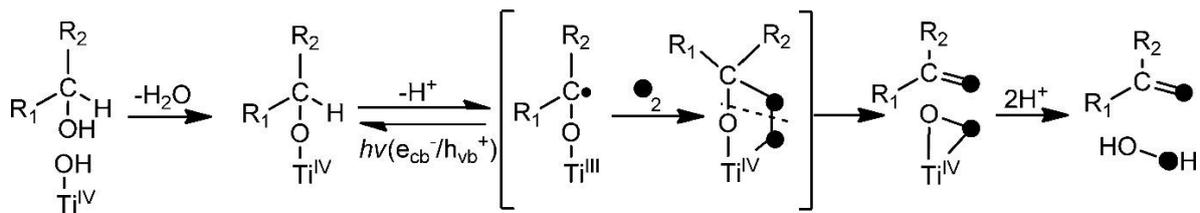


Figura 1.20. Meccanismo di ossidazione fotocatalitica di alcoli su TiO_2 secondo Lang et al.[66]

Tsukamoto et al. (Figura 1.21, [67]) propongono un meccanismo per la fotoossidazione selettiva di alcoli aromatici su titania decorata con nanoparticelle di oro. Secondo questo modello, la reazione parte dall'assorbimento della radiazione luminosa da parte di una nanoparticella metallica, seguito dal trasferimento dell'elettrone fotoattivato alla titania. L'elettrone fotoattivato presente sulla titania reagirebbe con l'ossigeno molecolare, formando un radicale superossido (O_2^-) coordinato alla titania e alla nanoparticella. La reazione fra il radicale superossido e l'alcol produrrebbe l'ossidazione di quest'ultimo, e la produzione di perossido di idrogeno.

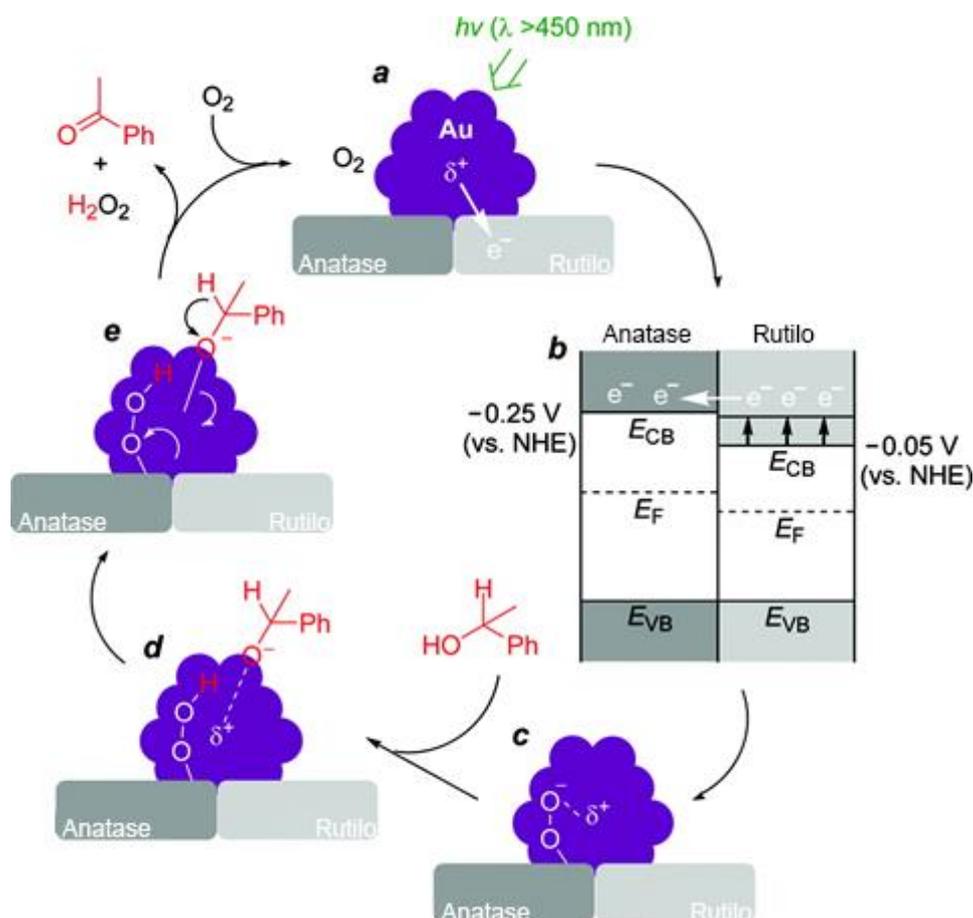
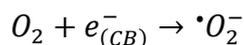
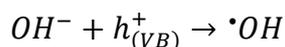
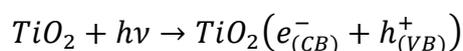


Figura 1.21. Meccanismo di ossidazione fotocatalitica di alcoli su Au/TiO_2 secondo Tsukamoto et al.[67]

I due modelli presentati sono realistici solo se il solvente non prende parte alla reazione. Questa ipotesi è verificata se il mezzo di reazione è trifluorotoluene, spesso utilizzato per la sua alta

capacità di dissolvere ossigeno e per la sua inerzia chimica. Nel caso in cui, differentemente, si usi l'acqua come mezzo di reazione, questa è in grado di reagire sulla superficie della TiO₂ fotoattivata, come scoperto da Fujishima e Honda nel 1972. [24] Questa reattività porta alla formazione di radicali $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{O}_2\text{H}$ secondo lo schema riportato di seguito.[27]



Questi radicali sono in grado di reagire con il substrato, portando a ossidazione selettiva, non selettiva e/o mineralizzazione completa.

Da un punto di vista pratico, lo studio del meccanismo fotocatalitico può essere condotto utilizzando due tecniche: la prima è la risonanza paramagnetica elettronica (EPR), una tecnica in grado di identificare le specie radicaliche formate in un sistema, mentre la seconda è l'utilizzo di scavenger selettivi per le diverse specie attive durante la conduzione della reazione.

L'EPR è una tecnica spettroscopica del tutto simile all'NMR, ma utilizza campi magnetici tali da interagire con lo spin degli elettroni spaiati, invece che con lo spin dei nuclei. L'applicazione di questa tecnica allo studio di radicali aventi tempo di vita breve come quelli coinvolti nell'ossidazione fotocatalitica degli alcoli in acqua richiede l'utilizzo di "trappole". Queste "trappole" sono molecole in grado di reagire con i radicali presenti nell'ambiente di reazione, portando a specie sempre radicaliche, ma meno reattive, e quindi abbastanza longeve da essere osservate tramite EPR. [68]

Gli scavenger sono molecole in grado di reagire selettivamente con una specie attiva, portando ad un prodotto stabile. L'utilizzo di questa tecnica rende più difficile lo studio delle specie generate durante la reazione, ma permette di individuare come queste si comportano. Sottraendo al sistema una specie per volta è possibile studiare come variano i prodotti di reazione, e così attribuire ai diversi prodotti un radicale che ne promuove la formazione. Sono presenti in letteratura riferimenti a molti scavenger diversi, ognuno in grado di reagire con alcuni radicali. La scelta dello scavenger adatto ad uno studio si basa sulla selettività con cui reagisce con la specie di interesse e sull'interferenza che causa al resto del processo catalitico.[46], [68], [69]

1.4. Bibliografia

[1] P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford

University Press, 2000.

- [2] M. J. Climent, A. Corma, and S. Iborra, "Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts," *Green Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 520–540, 2011.
- [3] J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, and A. Sepúlveda-Escribano, "Transformations of biomass-derived platform molecules: From high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, pp. 5266–5281, 2011.
- [4] J. J. Bozell and G. R. Petersen, "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's 'top 10' revisited," *Green Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 539–554, 2010.
- [5] A. Gandini and M. N. Belgacem, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [6] A. Mittal, S. K. Black, T. B. Vinzant, M. O'Brien, M. P. Tucker, and D. K. Johnson, "Production of Furfural from Process-Relevant Biomass-Derived Pentoses in a Biphasic Reaction System," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 7, pp. 5694–5701, 2017.
- [7] A. S. Dias, S. Lima, M. Pillinger, and A. A. Valente, "Modified versions of sulfated zirconia as catalysts for the conversion of xylose to furfural," *Catal. Letters*, vol. 114, no. 3–4, pp. 151–160, 2007.
- [8] J. Lewkowski, "Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethyl-furfural and its derivatives," *Arkivoc*, vol. 2001, no. 1, p. 17, 2005.
- [9] R. J. Van Putten, J. C. Van Der Waal, E. De Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, and J. G. De Vries, "Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 3, pp. 1499–1597, 2013.
- [10] F. S. Asghari and H. Yoshida, "Kinetics of the decomposition of fructose catalyzed by hydrochloric acid in subcritical water: Formation of 5-hydroxymethylfurfural, levulinic, and formic acids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 23, pp. 7703–7710, 2007.
- [11] C. Moreau, A. Finiels, and L. Vanoye, "Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 253, no. 1–2, pp. 165–169, 2006.
- [12] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, and R. L. Smith, "Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural," *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 13, pp. 1771–1775, 2009.
- [13] A. Lolli, V. Maslova, D. Bonincontro, F. Basile, S. Ortelli, and S. Albonetti, "Selective oxidation of HMF via catalytic and photocatalytic processes using metal-supported catalysts," *Molecules*, vol. 23, no. 11, 2018.
- [14] P. Vinke, H. E. van Dam, and H. van Bekkum, "Platinum catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 55, no. C, pp. 147–158, Jan. 1990.
- [15] Y. Y. Gorbanev, S. K. Klitgaard, J. M. Woodley, C. H. Christensen, and A. Riisager, "Gold-catalyzed aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water at ambient temperature," *ChemSusChem*, vol. 2, no. 7, pp. 672–675, 2009.
- [16] E. Taarning, I. S. Nielsen, K. Egeblad, R. Madsen, and C. H. Christensen, "Chemicals

- from renewables: Aerobic oxidation of furfural and hydroxymethylfurfural over gold catalysts,” *ChemSusChem*, vol. 1, no. 1–2, pp. 75–78, 2008.
- [17] O. Casanova, S. Iborra, and A. Corma, “Biomass into chemicals: Aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-furandicarboxylic acid with gold nanoparticle catalysts,” *ChemSusChem*, vol. 2, no. 12, pp. 1138–1144, 2009.
- [18] S. E. Davis, L. R. Houk, E. C. Tamargo, A. K. Datye, and R. J. Davis, “Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts,” *Catal. Today*, vol. 160, no. 1, pp. 55–60, 2011.
- [19] A. J. J. E. Eerhart, A. P. C. Faaij, and M. K. Patel, “Replacing fossil based PET with biobased PEF; Process analysis, energy and GHG balance,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 6407–6422, 2012.
- [20] W. Street, N. Lieberman, and W. K. Muhlbauer, *Renewable Polymers*. 2011.
- [21] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, and C. A. M. Afonso, “5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications,” *Green Chem.*, vol. 13, no. 4, pp. 754–793, 2011.
- [22] R. Villard, F. Robert, I. Blank, G. Bernardinelli, T. Soldo, and T. Hofmann, “Racemic and enantiopure synthesis and physicochemical characterization of the novel taste enhancer N-(1-carboxyethyl)-6-(hydroxymethyl)pyridinium-3-ol inner salt,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, no. 14, pp. 4040–4045, 2003.
- [23] B. Ohtani, “Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 11, no. 4, pp. 157–178, Dec. 2010.
- [24] F. Akira and H. Kenichi, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [25] M. Fujihira, Y. Satoh, and T. Osa, “Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Aromatic Compounds on Semiconductor Materials: the Photo-Fenton Type Reaction,” *Chem. Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 1053–1056, 1981.
- [26] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, “Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases,” *J. Catal.*, vol. 203, no. 1, pp. 82–86, 2001.
- [27] J. Schneider *et al.*, “Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9919–9986, 2014.
- [28] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, and S. C. Tsang, “Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 35, pp. 12540–12541, 2009.
- [29] C. Hu, Y. Lan, J. Qu, X. Hu, and A. Wang, “Ag/AgBr/TiO₂ visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 9, pp. 4066–4072, 2006.
- [30] A. Ziarati, A. Badiei, and R. Luque, “Engineered bi-functional hydrophilic/hydrophobic yolk@shell architectures: A rational strategy for non-time dependent ultra selective photocatalytic oxidation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 240, no. July 2018, pp. 72–78, 2019.

- [31] X. Li, J. L. Shi, H. Hao, and X. Lang, "Visible light-induced selective oxidation of alcohols with air by dye-sensitized TiO₂ photocatalysis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 232, no. November 2017, pp. 260–267, 2018.
- [32] H. Wang *et al.*, "Highly selective oxidation of furfuryl alcohol over monolayer titanate nanosheet under visible light irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, no. September 2017, pp. 394–403, 2018.
- [33] H. Huang *et al.*, "Efficient and Selective Photocatalytic Oxidation of Benzylic Alcohols with Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Materials," *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 755–759, 2018.
- [34] A. Ziarati, A. Badiei, R. Luque, and W. Ouyang, "Designer hydrogenated wrinkled yolk@shell TiO₂ architectures towards advanced visible light photocatalysts for selective alcohol oxidation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 19, pp. 8962–8968, 2018.
- [35] K. Czelej, K. Cwieka, J. C. Colmenares, K. J. Kurzydowski, and Y. J. Xu, "Toward a Comprehensive Understanding of Enhanced Photocatalytic Activity of the Bimetallic PdAu/TiO₂ Catalyst for Selective Oxidation of Methanol to Methyl Formate," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 37, pp. 31825–31833, 2017.
- [36] Z. Hu, H. Quan, Z. Chen, Y. Shao, and D. Li, "New insight into an efficient visible light-driven photocatalytic organic transformation over CdS/TiO₂ photocatalysts," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 17, no. 1, pp. 51–59, 2018.
- [37] I. Tamiolakis, I. N. Lykakis, and G. S. Armatas, "Mesoporous CdS-sensitized TiO₂ nanoparticle assemblies with enhanced photocatalytic properties: Selective aerobic oxidation of benzyl alcohols," *Catal. Today*, vol. 250, pp. 180–186, 2015.
- [38] B. Zhou, J. Song, Z. Zhang, Z. Jiang, P. Zhang, and B. Han, "Highly selective photocatalytic oxidation of biomass-derived chemicals to carboxyl compounds over Au/TiO₂," *Green Chem.*, vol. 19, no. 4, pp. 1075–1081, 2017.
- [39] S. Kitano, A. Tanaka, K. Hashimoto, and H. Kominami, "Metal ion-modified TiO₂ photocatalysts having controllable oxidative performance under irradiation of visible light," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 521, pp. 202–207, 2016.
- [40] S. Kitano, A. Tanaka, K. Hashimoto, and H. Kominami, "Selective oxidation of alcohols in aqueous suspensions of rhodium ion-modified TiO₂ photocatalysts under irradiation of visible light," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 24, pp. 12554–12559, 2014.
- [41] S. Higashimoto *et al.*, "Influence of metal ions on the photocatalytic activity: Selective oxidation of benzyl alcohol on iron (III) ion-modified TiO₂ using visible light," *J. Catal.*, vol. 311, pp. 137–143, 2014.
- [42] Z. Zheng *et al.*, "Visible-light-induced selective photocatalytic oxidation of benzylamine into imine over supported Ag/AgI photocatalysts," *ChemCatChem*, vol. 6, no. 5, pp. 1210–1214, 2014.
- [43] D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, G. Carotenuto, M. Di Serio, and E. Santacesaria, "Enhanced performances of grafted VO_x on titania/silica for the selective photocatalytic oxidation of ethanol to acetaldehyde," *Catal. Today*, vol. 209, pp. 159–163, 2013.
- [44] D. Sannino, V. Vaiano, and P. Ciambelli, "Photocatalytic synthesis of acetaldehyde by selective oxidation of ethanol on RuO_x-VO_x/TiO₂," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 32, pp. 625–630, 2013.

- [45] F. Xie *et al.*, “First achieving highly selective oxidation of aliphatic alcohols to aldehydes over photocatalysts,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 27, pp. 13236–13243, 2018.
- [46] H. Zhang, Q. Wu, C. Guo, Y. Wu, and T. Wu, “Photocatalytic Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran over Nb₂O₅ under Visible Light,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 3517–3523, 2017.
- [47] H. Jia, X. M. Zhu, R. Jiang, and J. Wang, “Aerosol-sprayed gold/ceria photocatalyst with superior plasmonic hot electron-enabled visible-light activity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 3, pp. 2560–2571, 2017.
- [48] Z. Chen, J. Wang, G. Zhai, W. An, and Y. Men, “Hierarchical yolk-shell WO₃ microspheres with highly enhanced photoactivity for selective alcohol oxidations,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 218, pp. 825–832, 2017.
- [49] M. Qamar, M. O. Fawakhiry, A. M. Azad, M. I. Ahmed, A. Khan, and T. A. Saleh, “Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols into aldehydes by tungsten blue oxide (TBO) anchored with Pt nanoparticles,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 75, pp. 71108–71116, 2016.
- [50] D. P. DePuccio and C. C. Landry, “Photocatalytic oxidation of methanol using porous Au/WO₃ and visible light,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 20, pp. 7512–7520, 2016.
- [51] Y. Zhang, N. Zhang, Z. R. Tang, and Y. J. Xu, “Identification of Bi₂WO₆ as a highly selective visible-light photocatalyst toward oxidation of glycerol to dihydroxyacetone in water,” *Chem. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 1820–1824, 2013.
- [52] S. Meng, X. Ye, J. Zhang, X. Fu, and S. Chen, “Effective use of photogenerated electrons and holes in a system: Photocatalytic selective oxidation of aromatic alcohols to aldehydes and hydrogen production,” *J. Catal.*, vol. 367, pp. 159–170, 2018.
- [53] X. Ye *et al.*, “Chalcogenide photocatalysts for selective oxidation of aromatic alcohols to aldehydes using O₂ and visible light: A case study of CdIn₂S₄, CdS and In₂S₃,” *Chem. Eng. J.*, vol. 348, no. October 2017, pp. 966–977, 2018.
- [54] S. Meng, X. Ye, X. Ning, M. Xie, X. Fu, and S. Chen, “Selective oxidation of aromatic alcohols to aromatic aldehydes by BN/metal sulfide with enhanced photocatalytic activity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 356–368, 2016.
- [55] X. Ning, S. Meng, X. Fu, X. Ye, and S. Chen, “Efficient utilization of photogenerated electrons and holes for photocatalytic selective organic syntheses in one reaction system using a narrow band gap CdS photocatalyst,” *Green Chem.*, vol. 18, no. 12, pp. 3628–3639, 2016.
- [56] Z. Chen, J. Xu, Z. Ren, Y. He, and G. Xiao, “High efficient photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by solvothermal-synthesized ZnIn₂S₄ microspheres under visible light irradiation,” *J. Solid State Chem.*, vol. 205, pp. 134–141, 2013.
- [57] M. Ilkaeva *et al.*, “Selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxaldehyde by polymeric carbon nitride-hydrogen peroxide adduct,” *J. Catal.*, vol. 359, pp. 212–222, 2018.
- [58] M. Ilkaeva *et al.*, “Selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural in aqueous suspension of polymeric carbon nitride and its adduct with H₂O₂ in a solar pilot plant,” *Catal. Today*, vol. 315, no. March, pp. 138–148, 2018.

- [59] I. Krivtsov *et al.*, “Selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural to 2,5-furandicarboxyaldehyde in aqueous suspension of g-C₃N₄,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 204, pp. 430–439, 2017.
- [60] J. Ding *et al.*, “Nitrogen vacancy engineered graphitic C₃N₄-based polymers for photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 221, no. August 2017, pp. 626–634, 2018.
- [61] M. Bellardita, E. I. García-López, G. Marci, I. Krivtsov, J. R. García, and L. Palmisano, “Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in water by using P-doped g-C₃N₄,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 220, no. August 2017, pp. 222–233, 2018.
- [62] Q. Wu, Y. He, H. Zhang, Z. Feng, Y. Wu, and T. Wu, “Photocatalytic selective oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran on metal-free g-C₃N₄ under visible light irradiation,” *Mol. Catal.*, vol. 436, pp. 10–18, 2017.
- [63] S. Samanta, S. Khilari, D. Pradhan, and R. Srivastava, “An Efficient, Visible Light Driven, Selective Oxidation of Aromatic Alcohols and Amines with O₂ Using BiVO₄/g-C₃N₄ Nanocomposite: A Systematic and Comprehensive Study toward the Development of a Photocatalytic Process,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2562–2577, 2017.
- [64] H. Li, R. Liu, S. Lian, Y. Liu, H. Huang, and Z. Kang, “Near-infrared light controlled photocatalytic activity of carbon quantum dots for highly selective oxidation reaction,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 8, pp. 3289–3297, 2013.
- [65] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, “TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008.
- [66] X. Lang, W. Ma, C. Chen, H. Ji, and J. Zhao, “Selective aerobic oxidation mediated by TiO₂ photocatalysis,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 2, pp. 355–363, 2014.
- [67] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, and T. Hirai, “Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO₂ particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 14, pp. 6309–6315, 2012.
- [68] M. Yin, Z. Li, J. Kou, and Z. Zou, “Mechanism investigation of visible light-induced degradation in a heterogeneous TiO₂/eosin Y/rhodamine B system,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 21, pp. 8361–8366, 2009.
- [69] M. A. Henderson and M. Shen, “Electron-Scavenging Chemistry of Benzoquinone on TiO₂(110),” *Top. Catal.*, vol. 60, no. 6–7, pp. 440–445, 2017.

2. Materiali e metodi

2.1. Materie prime utilizzate

In Tabella 2.1 vengono riportate le materie prime utilizzate in questo lavoro di tesi.

Tabella 2.1. Materie prime utilizzate.

<i>Composto</i>	<i>Stato Fisico</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Purezza (%)</i>	<i>Produttore</i>
<i>Triton X-100</i>	Liquido incolore	~625		Alfa Aesar
<i>1-Esanolo</i>	Liquido incolore	102.177	99	Alfa Aesar
<i>Cicloesano</i>	Liquido incolore	84.162	99	Alfa Aesar
<i>Acido nitrico</i>	Liquido incolore	63.012	65	Sigma-Aldrich
<i>Tetrabutossido di titanio (IV)</i>	Liquido giallo	340.322	97	Sigma-Aldrich
<i>Etanolo</i>	Liquido incolore	46.069	99.8	Sigma-Aldrich
<i>(HMF) 5-idrossimetilfurfurale</i>	Solido giallo	126.11	99	AVA Biochem
<i>(DFF) 2,5-diformilfurano</i>	Solido giallo	124.09	99.99	Toronto Reserch Chemicals
<i>(HMFCFA) Acido 5-idrossimetil- 2-furancarbossilico</i>	Solido bianco	142.11	99.99	Toronto Reserch Chemicals
<i>(FFCA) Acido 5-formil-2- furancarbossilico</i>	Solido grigio	140.09	99.99	Toronto Reserch Chemicals
<i>(FDCA) Acido 2,5-furandicarbossilico</i>	Solido marrone	156.093	99.99	Toronto Reserch Chemicals
<i>Acido tetracloroaurico triidrato</i>	Solido giallo	393.833	99.995	Sigma-Aldrich
<i>Rame solfato pentaidrato</i>	Solido azzurro	249.69	99.5	Sigma-Aldrich
<i>Polivinilpirrolidone (PVP 25K)</i>	Solido bianco	111.144		Sigma-Aldrich
<i>NaOH</i>	Pellets	39.997	99	SigmaAldrich
<i>Glucosio</i>	Solido bianco	180.156	99,9	Fluka
<i>TiO₂ - DT51</i>	Solido bianco	79.866		Millenium

<i>TiO₂ – P25</i>	Solido bianco	79.866	99,50	Evonik Aeroxide® TiO ₂
<i>SiO₂ LUDOX HS-40</i>	Sospensione incolore	60.08	40	Sigma-Aldrich
<i>CeO₂</i>	Solido giallo	172.115	99.95	Sigma-Aldrich
<i>Sodio acetato</i>	Solido bianco	82.03	99	Sigma-Aldrich
<i>2-Propanolo</i>	Liquido incolore	60.10	99.5	Sigma-Aldrich
<i>Benzochinone</i>	Solido nero	108.09	98	Sigma-Aldrich

2.2. Sintesi del diossido di titanio

Il diossido di titanio è stato preparato tramite microemulsione, una tecnica che permette di ottenere nanoparticelle di diametro nel range 1-100nm.[1] La tecnica consiste nell'idrolisi di un precursore organico dell'ossido, in questo caso il tetrabutossido di titanio (IV) (TBT). Per avere un maggior controllo sulla reazione di idrolisi e allo scopo di ridurre la dimensione dei cristalliti risultanti, il processo è stato condotto all'interno di una sospensione acqua in olio. La scelta dei materiali e dei rapporti fra essi deriva da un pregresso lavoro di ottimizzazione svolto all'interno del dipartimento.

Tabella 2.2. Rapporti molari fra le materie prime utilizzate e il precursore organico del titanio (TBT).

	n/n_{TBT}
<i>Triton X-100</i>	1.7
<i>1-Esanolo</i>	4.8
<i>Cicloesano</i>	14.8
<i>Acqua</i>	36.4
<i>Acido nitrico</i>	4

La sintesi del diossido di titanio inizia con la preparazione di tre soluzioni:

- A. Una soluzione di surfattante (Triton X-100) e co-surfattante (1-esanolo) in cicloesano, nella quale verrà creata la microemulsione.
- B. Una soluzione di acido nitrico in acqua a concentrazione 6mol/L, che costituirà la fase dispersa.

C. Una soluzione di surfattante e co-surfattante in cicloesano identica alla soluzione A, alla quale viene aggiunto il precursore del titanio.

I quantitativi di Triton X-100, 1-esanolo e cicloesano necessari alla sintesi vengono divisi equamente fra la soluzione A e la soluzione C.

Dopo aver preparato e miscelato le tre soluzioni, la fase acquosa (B) viene aggiunta a filo alla fase organica (A) sotto vigorosa agitazione, così da indurre la formazione delle micelle. Dopo aver lasciato omogeneizzare l'emulsione per qualche minuto, viene aggiunta la soluzione contenente il titanio (C), sempre sotto vigorosa agitazione. Il sistema viene lasciato a riposo per 1h a temperatura ambiente, così da dare il tempo al titanio di migrare all'interno delle micelle. Dopo l'ora di attesa, il sistema viene trasferito in un pallone e scaldato fino a 71°C a riflusso, sempre sotto agitazione, per 5h, così da rompere le micelle e causare la precipitazione del diossido di titanio. L'ossido viene recuperato dalla fase liquida tramite centrifugazione. Il surfattante adsorbito sulla superficie dell'ossido viene lavato via disperdendo l'ossido in etanolo e recuperandolo tramite centrifugazione, per cinque volte.

A fine sintesi, il diossido di titanio si presenta come una pasta bianca, contenente, oltre all'ossido, una parte di surfattante e molto etanolo.

La titania, se non è destinata allo spray-freeze drying, viene essiccata a 100°C per una notte e poi calcinato seguendo la seguente rampa: 2°C/min fino a 400°C, poi 180min di isoterma.

La sintesi come è stata descritta porta alla formazione di cristalliti di anatase. Allo scopo di ottenere cristalliti di rutilo, la microemulsione viene preparata alla stessa maniera, ma il trattamento termico volto a rompere le micelle viene sostituito da 3 giorni di agitazione a temperatura ambiente.

2.3. Spray-Freeze Drying

La tecnica di spray-freeze Drying (SFD) consiste nella nebulizzazione di una sospensione acquosa su di un bagno di azoto liquido, seguita da liofilizzazione, come rappresentato in Figura 2.1.

Per questo lavoro sono state preparate sospensioni al 6wt% di materiale inorganico in acqua, poiché durante ottimizzazioni precedenti questa concentrazione è stata individuata come quella in grado di fornire il prodotto migliore.[2] Le sospensioni sono state preparate aggiungendo acqua distillata alla titania (ed eventualmente ceria), per poi farvi gocciolare sopra (se prevista dalla formulazione del campione) una sospensione di silice destabilizzata a pH=4 con resina a

scambio ionico (DOWEX 50X8), che permette il decremento del suo pH iniziale, segue un processo di filtrazione per la separazione della resina. I campioni decorati con nanoparticelle metalliche sono stati preparati utilizzando la sospensione nanoparticellare come fase continua nella dispersione della titania. I campioni decorati sono stati preparati con un carico di metallo dell'1.5wt%.

La sospensione è stata sottoposta a 24h di ball milling con corpi macinanti in zirconia con diametro pari a 5 mm, per poi essere separata da questi. Tramite una pompa peristaltica che lavora a 40 rpm, la sospensione è stata inviata ad un ugello di diametro pari a 100 μm , dove un flusso di azoto a $P=0.4\text{bar}$ la nebulizza. Lo spray ottenuto viene inviato direttamente in un bagno di azoto liquido. Una volta nebulizzata interamente la sospensione, l'azoto viene trasferito su di un piatto apposito e caricato nel liofilizzatore, raffreddato in precedenza, per rimuovere il ghiaccio senza che questo passi dalla fase liquida.

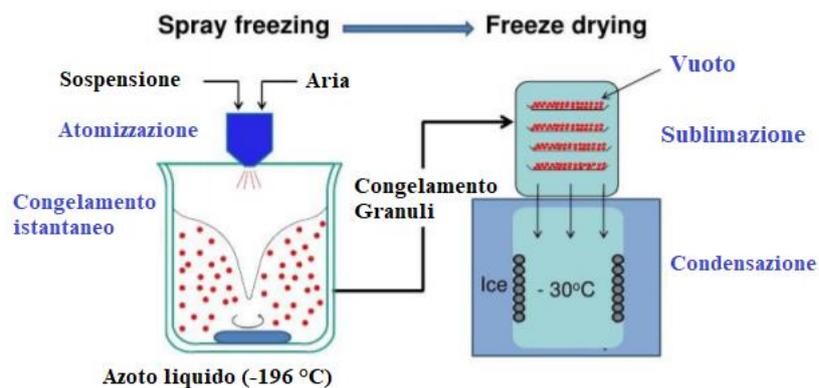


Figura 2.1. Schema di funzionamento (sopra) e fotografia (sotto) del sistema di spray-freeze drying.

2.4. Sintesi delle nanoparticelle metalliche

La sintesi delle sospensioni di nanoparticelle è stata effettuata seguendo una procedura ottimizzata in precedenza.[3]

La sintesi è stata svolta in un pallone a tre colli, dotato di termometro, refrigerante ad acqua e ancoretta magnetica. Il riscaldamento è stato effettuato tramite un bagno di glicole etilenico su di una piastra agitante e riscaldante.

La reazione è una riduzione del precursore metallico ad opera del glucosio. Il PVP funge da stabilizzante delle particelle, evitandone l'aggregazione e l'eccessivo accrescimento, mentre l'NaOH funge da promotore della riduzione.

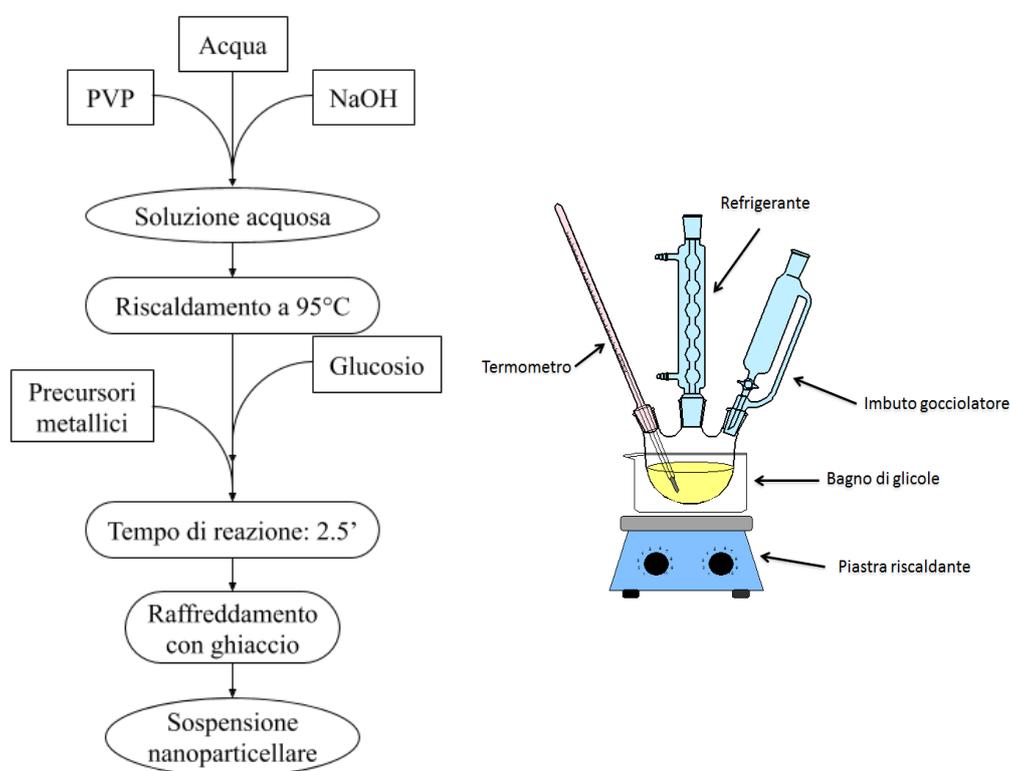


Figura 2.2. Schema della procedura di sintesi delle sospensioni di nanoparticelle metalliche (sinistra) e rappresentazione schematica dell'apparato usato (destra).

La procedura seguita per la sintesi (schematizzata in Figura 2.2) è la seguente:

1. Dissoluzione di $5 \cdot 10^{-4}$ mol di precursore metallico in un beaker con 10 mL di acqua (HAuCl₄ per le particelle monometalliche e una miscela di HAuCl₄ e CuSO₄·5H₂O in rapporto molare 3:1 per le particelle bimetalliche).
2. Dissoluzione del PVP e dell'NaOH in 90 mL di acqua nel pallone.
3. Riscaldamento della soluzione di PVP e NaOH fino a 95°C.
4. Aggiunta del glucosio.
5. Aggiunta della soluzione di precursore metallico.

6. Mantenimento della temperatura per il tempo di reazione, 2.5min.

7. Raffreddamento in bagno di ghiaccio

I quantitativi di PVP, NaOH e glucosio utilizzati derivano da un'ottimizzazione precedente. I rapporti molari fra PVP, NaOH o glucosio e il quantitativo totale di metallo vengono riportati in Tabella 2.3.

Tabella 2.3. Quantità di precursori metallici e rapporti molari utilizzati nella sintesi delle nanoparticelle. *Glu* indica il glucosio, mentre *Met* rappresenta il quantitativo totale in moli di precursori metallici.

Nanoparticelle	$H AuCl_4$ (mol)	$CuSO_4$ (mol)	$\frac{[PVP]}{[Met]}$	$\frac{[NaOH]}{[Met]}$	$\frac{[Glu]}{[Met]}$
<i>Au</i>	$5 \cdot 10^{-4}$	-	2.75	8	2
Au_3Cu_1	$3.75 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$	5.8125	10.5	5.625

2.5. Test fotocatalitici

I test fotocatalitici sono stati svolti in un reattore di vetro incamiciato collegato ad un sistema di termostatazione JULABO EH a glicole etilenico. Il sistema fotocatalitico è stato illuminato con un simulatore solare LOT Quantum Design LS0306 equipaggiato con una lampada ad arco allo xeno. Come riferimento per la radiazione solare viene utilizzato lo spettro AM1.5G, seguendo le indicazioni ASTM G-173-03. Lo spettro solare AM1.5G rappresenta una media fra la radiazione solare come appare quando il sole è allo zenith e quando è all'orizzonte. Come è possibile osservare in Figura 2.3, lo spettro di emissione del simulatore non ricalca perfettamente lo spettro solare, in particolare mostrando linee di emissione dello xeno nel range 450-470nm e nel range dell'infrarosso, ma l'approssimazione è più che sufficiente per gli scopi di questo lavoro.

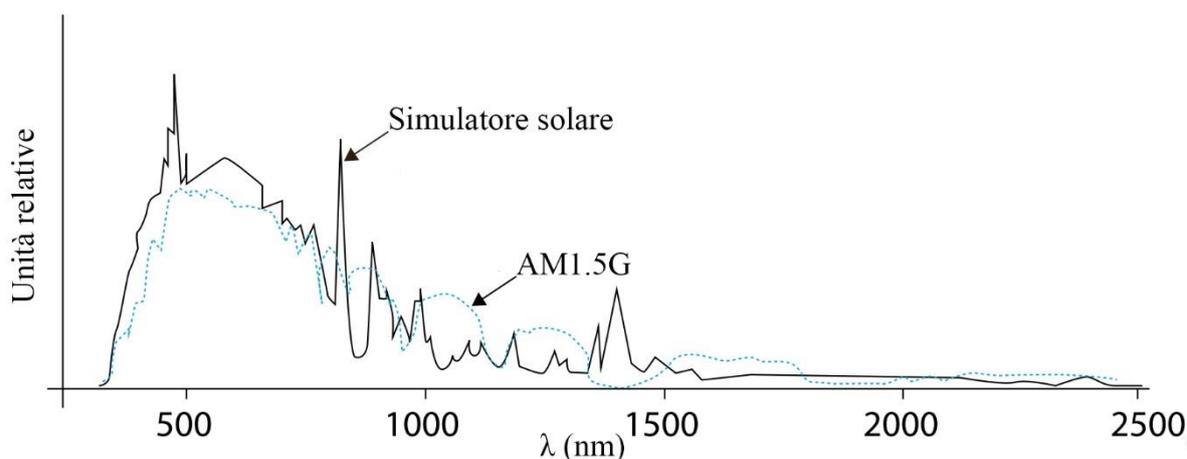


Figura 2.3. Confronto fra la radiazione solare AM1.5G e l'emissione del simulatore solare utilizzato.

La procedura utilizzata per la condurre i test fotocatalitici è la seguente:

Nel fotoreattore vengono posti 20mL di soluzione di HMF 0.5mmol/L, 10mg di catalizzatore e l'ancoretta magnetica. La miscela di reazione viene mantenuta in agitazione al buio per 30min, così da equilibrare il sistema. Il fotoreattore viene chiuso da una finestra di quarzo e una pinza a tenuta stagna, poi viene fatto fluire ossigeno all'interno con una portata di 100mL/min per 5min. Una volta che l'atmosfera è composta unicamente di ossigeno, il flusso di ossigeno viene fermato, il fotoreattore viene chiuso e viene acceso il sistema di termostatazione. La reazione ha inizio quando viene acceso il simulatore solare. A reazione conclusa, la lampada viene spenta e il fotoreattore viene aperto; la miscela di reazione viene filtrata su filtri da siringa in teflon e analizzata all'HPLC.



Figura 2.4. Apparato impiegato per condurre i test fotocatalitici.

2.6. Spettroscopia UV-Visibile in riflettanza diffusa (DRS)

La misura del band gap di semiconduttori viene comunemente svolta tramite misura della riflettanza diffusa della luce. In uno spettrofotometro UV-Vis-Nir (Lambda-19, Perkin Elmer) è stata montata una sfera di Ulbricht (o sfera integratrice), una sfera cava rivestita internamente di un materiale perfettamente riflettente (perfettamente opaco, con assorbimento costante e quasi nullo sul range di lunghezze d'onda utilizzate e non fluorescente; in questo caso BaSO₄, ma sono disponibili commercialmente sfere con rivestimenti in PTFE o in oro, questi ultimi utilizzati per analisi nel range infrarosso). La sfera integratrice ha tre fessure: la prima consente l'ingresso della radiazione luminosa; sulla seconda viene montato il campione, così che la radiazione entrante vada ad incidere direttamente su di esso; la terza consente l'uscita della radiazione diffusa verso il detector, ed è posizionata in maniera tale da impedire l'uscita di radiazioni tramite riflessione diretta.

Essendo una misura in riflettanza diffusa, lo spettro ottenuto è stato elaborato secondo la teoria Kubelka-Munk, per ottenere un valore $(F(R))$ trattabile in maniera simile all'assorbanza. Successivamente, è stato costruito il grafico di Tauc, rappresentando $h\nu$ (eV) in ascissa e $(F(R)h\nu)^{1/n}$ (eV^{1/n}) in ordinata. Il valore di n dipende dal tipo di transizione che avviene nel semiconduttore,[4] ma la titania è notoriamente un semiconduttore a transizione indiretta permessa, quindi per gli scopi di questo lavoro, n è sempre 2. Una volta costruito il grafico di Tauc, è stata ricavata la retta di regressione del tratto lineare della transizione, per poi calcolarne lo zero. Il valore ottenuto è il band gap ottico del materiale.

2.7. Analisi BET

La teoria BET (Brunauer–Emmett–Teller) è una derivazione del modello dell'adsorbimento di Langmuir grazie alla quale è possibile calcolare l'area superficiale di campioni solidi. Nella tecnica sperimentale, il campione viene portato in condizioni di vuoto ($P < 4$ mbar) e scaldato fino a 120°C per far desorbire tutte le molecole gassose presenti sulla superficie. Successivamente, il portacampione viene immerso in un bagno di azoto liquido, così da garantire condizioni isoterme e una temperatura sufficientemente bassa da permettere un fenomeno di adsorbimento superficiale. Infine, nel portacampione viene fatto fluire azoto gassoso, il quale andrà a depositarsi sulla superficie del campione. La dipendenza della pressione dal numero di moli di azoto introdotte nel sistema permette di calcolare il numero di moli di azoto adsorbite. Il numero di molecole di gas adsorbite moltiplicato per la sezione trasversale di adsorbimento della molecola permette di calcolare l'area superficiale del campione. L'area superficiale specifica del campione è data dal rapporto fra la sua area superficiale e la massa di campione analizzata.

2.8. Diffrazione a raggi X

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

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

Da questa condizione nascono due tecniche di cristallografia a raggi X: a cristallo singolo e in polvere. La tecnica a cristallo richiede un monocristallo il più perfetto possibile del materiale da indagare, che viene posto su di un goniometro e illuminato con un fascio monocromatico altamente collimato di raggi X, creando un pattern di diffrazione. I vari pattern di diffrazione ottenuti ruotando il cristallo ad angoli diversi vengono collezionati e combinati fra loro e con le informazioni note sul campione, per ottenere la distribuzione degli atomi nello spazio del cristallo. La tecnica in polvere invece consiste nell'indagine di una polvere cristallina con una sorgente di raggi X e un detector montati su goniometri che si muovono in maniera speculare, così da essere sempre allineati alla radiazione diffranta. Questa tecnica sfrutta il fatto che in una polvere tutti i piani cristallini sono contemporaneamente esposti grazie alla molteplicità di cristalliti presenti e alla casualità della loro disposizione. Variando gradualmente l'angolo dei due goniometri, viene misurata l'intensità luminosa diffranta, ottenendo dei picchi agli angoli per i quali la legge di Bragg è soddisfatta. Il pattern dei picchi in funzione dell'angolo è detto diffrattogramma ed è caratteristico delle fasi cristalline, permettendone il riconoscimento tramite confronto con un archivio. I diffrattogrammi hanno l'ulteriore pregio di essere additivi: se in una fase

L'analisi di un cristallo perfetto con uno strumento perfetto porterebbe ad uno spettro a righe, poiché, tolto il segnale di base, si ha interferenza costruttiva solo ai precisi angoli per i quali la legge di Bragg è soddisfatta. Nella realtà, lo strumento stesso non è perfetto, e causa un allargamento dei picchi (nel caso dello strumento utilizzato, l'allargamento strumentale dei picchi è di $0.082^\circ 2\theta$). Un effetto molto più rilevante è quello dei bordi grano: ai bordi dei cristalliti si accumulano difetti cristallografici e di valenza. Questi difetti causano variazioni nella distanza fra i piani cristallografici, producendo un segnale anche ad angoli leggermente diversi da quelli previsti dalla struttura cristallina. Questo effetto è tanto più accentuato quanto più sono piccoli i cristalliti (cioè i domini che diffrangono la luce in maniera coerente), poiché aumenta il loro rapporto superficie/volume. È possibile sfruttare questo fenomeno per calcolare la dimensione media dei cristalliti a partire dalla larghezza dei picchi del loro diffrattogramma. Per questo calcolo, il metodo più semplice è tramite l'equazione di Scherrer:

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

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

Questo modello è applicabile solo a cristalliti di piccole dimensioni (sotto i 100nm) per una serie di carenze:

- Non tiene conto di difetti all'interno dei cristalliti, quali dislocazioni, microstress e disomogeneità chimiche;
- Non tiene conto di una possibile distribuzione di dimensioni dei cristalliti;
- Assume che la forma del picco cristallografico sia gaussiana, quando la miglior approssimazione è spesso una funzione Pearson VII;
- È costruito su cristalliti teorici di forma cubica.

All'ultimo punto viene ovviato introducendo un fattore di correzione K (solitamente il valore è 0.9) per adattare il risultato ad una forma dei cristalliti più realistica. Malgrado la correzione, il modello risulta approssimativo, ma è abbastanza semplice da venir utilizzato ad oggi per ottenere una stima della dimensione dei cristalliti.

In questo lavoro le analisi XRD sono state svolte con un diffrattometro Bragg/Brentano X'PertPro Panalytical, usando un catodo al rame ($K\alpha$ $\lambda=0.15406$ nm), effettuando scansioni da $30^\circ 2\theta$ a $80^\circ 2\theta$ con acquisizioni ogni 2s a distanza di $0.1^\circ 2\theta$.

2.9. HPLC

Nato come evoluzione tecnica della cromatografia su colonna, l'HPLC (High-Pressure Liquid Chromatography) è la più comune tecnica di analisi di miscele in fase liquida. La separazione dei componenti viene effettuata grazie alla diversa velocità con la quale questi attraversano la colonna. In questo lavoro è stato utilizzato uno strumento Agilent Technologies 1260 Infinity con montata una colonna BioRAD AMINEX HPX 87H (300 x 7.8mm) ottimizzata per la separazione degli acidi organici e un rivelatore DAD. La fase stazionaria è una resina stirene-divinilbenzene con una struttura porosa in grado di separare le molecole in base alla loro dimensione idrodinamica. La fase stazionaria è inoltre funzionalizzata con un 8% di links H+ per separare ulteriormente le molecole grazie ad un meccanismo di scambio ionico. L'eluizione è stata fatta con H_2SO_4 5mmol/L e l'iniezione è stata fatta con autocampionatore, per un volume di 5 μ L.

Una volta separate le molecole presenti nella miscela, un detector ad array di diodi (DAD) analizza la fase mobile mentre questa lascia la colonna, fornendo una serie di cromatogrammi a lunghezze d'onda diverse. Un cromatogramma dove è possibile vedere tutte le specie presenti nel percorso di ossidazione selettiva dell'HMF è riportato in Figura 2.5.

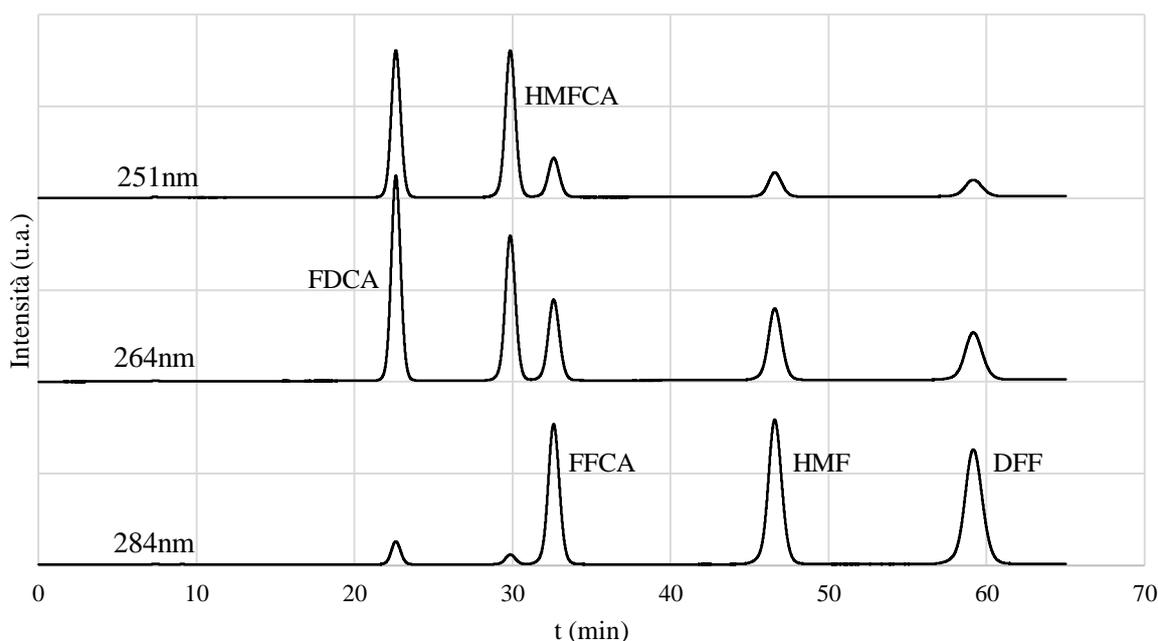


Figura 2.5. Cromatogramma di una miscela di HMF e dei suoi prodotti di ossidazione selettiva.

Come è possibile vedere in Figura 2.5, le varie specie hanno fattori di risposta diversi alle diverse lunghezze d'onda, quindi i fattori di risposta sono stati calcolati di conseguenza in fase di calibrazione. Tempi di ritenzione e lunghezze d'onda utilizzate per ogni specie sono riportati in Tabella 2.4.

Tabella 2.4. Tempi di ritenzione e lunghezze d'onda utilizzate per ogni specie analizzata.

<i>Specie</i>	t_R (min)	λ (nm)
<i>HMF</i>	46	284
<i>DFE</i>	60	284
<i>HMFCFA</i>	30	251
<i>FFCA</i>	32.5	284
<i>FDCA</i>	22.5	264

Tutti i test fotocatalitici riportati in questo lavoro sono preceduti e seguiti da un'analisi HPLC. L'analisi prima del test serve a verificare l'esatta concentrazione della soluzione di HMF,

mentre l'analisi dopo il test serve a calcolare la conversione dell'HMF, oltre a rilevare la presenza e la concentrazione dei prodotti di ossidazione selettiva.

2.10. Dynamic Light Scattering ed Electrophoretic Light Scattering

Le misure di Dynamic Light Scattering (DLS) si basano sulla misura dell'intensità luminosa diffranta dalle particelle in sospensione nel campione quando queste attraversano la luce di un laser. Quando le particelle si muovono di moto browniano in sospensione, il loro moto è tanto più caotico e repentino quanto più queste sono piccole. La misura di come varia l'intensità luminosa diffranta permette di valutare per quanto le particelle si muovono in linea retta prima di cambiare direzione, e questa misura è correlabile al diametro idrodinamico delle particelle.

Questa misura è stata utilizzata come controllo di routine per verificare che le nanoparticelle metalliche fossero state sintetizzate correttamente, assicurandosi che la distribuzione di dimensioni fosse monomodale e che il diametro idrodinamico fosse coerente con quanto ottenuto in passato dopo sintesi riuscite. Per questa misura le sospensioni di nanoparticelle sono state diluite 1:20 prima di essere messe nella cuvetta.

Una tecnica molto simile al DLS è l'Electrophoretic Light Scattering (ELS). La misura dal punto di vista strumentale è la stessa: viene misurata l'intensità luminosa diffranta dalle particelle quando queste attraversano un raggio di luce. A differenziare le due tecniche sono le condizioni sperimentali: invece che lasciare che le particelle si muovano di moto browniano, ai due estremi della cella sono posti due elettrodi ai quali viene applicata una differenza di potenziale. La differenza di potenziale crea un campo elettrico, che induce la migrazione delle particelle con carica superficiale non nulla. Lo strumento misura la velocità di migrazione delle particelle, detta mobilità. Tramite l'approssimazione di Smoluchowski è possibile risalire dalla mobilità al potenziale ζ delle particelle, cioè ad una misura della loro carica superficiale.

La misura del potenziale ζ è importante per valutare la stabilità delle sospensioni: sospensioni dall'alto potenziale (sia esso di segno positivo o negativo) sono più stabili, poiché la repulsione elettrostatica fra le particelle impedisce loro di aggregare. Inoltre, una miscela di due sospensioni a potenziale ζ di segno opposto porta all'eterocoagulazione, cioè all'aggregazione di particelle di segno opposto per attrazione elettrostatica, gettando la base per la formazione di un composito.

Le misure di potenziale ζ in questo lavoro sono state svolte utilizzando uno strumento Zetasizer Nano ZSP ZEN5600, Malvern Instruments. Lo strumento è equipaggiato con un autotitolatore,

che permette di misurare automaticamente il potenziale ζ a diversi pH. Le sospensioni destinate allo spray-freeze drying sono state titolate in questa maniera, diluendole 1:25 (0.24wt%) e caricandone 15mL nel vial portacampione. Per variare il pH sono state impiegate soluzioni di HCl e KOH 0.1mol/L, 0.025mol/L e 0.001mol/L.

2.11. Microscopia elettronica

La microscopia elettronica è un avanzamento concettuale della microscopia ottica, volta a superare il limite imposto dalla lunghezza d'onda della radiazione visibile: non è possibile, indipendentemente dagli ingrandimenti utilizzati, osservare dettagli di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della radiazione utilizzata per illuminarli. Essendo lo spettro della luce visibile compreso nel range 380-740nm, qualunque particolare si cerchi di osservare al di sotto dei 380nm risulta invisibile tramite microscopia ottica. Per ovviare a questo limite, la microscopia elettronica utilizza un fascio collimato di elettroni per "illuminare" il campione.

In questo lavoro sono state utilizzate due tecniche diverse di microscopia elettronica: a scansione e a trasmissione.

2.11.1. Microscopia elettronica a scansione (SEM)

In un microscopio SEM, il fascio di elettroni viene collimato e focalizzato su un punto preciso del campione, per poi venir gradualmente spostato, registrando la risposta del campione punto per punto, costruendo gradualmente l'immagine d'insieme.

Esistono diversi tipi di detector adatti al SEM, grazie alla varietà di fenomeni cui l'interazione del fascio di elettroni con il campione dà luogo, ma i più diffusi e versatili sono due: i rivelatori per gli elettroni secondari (SE) e per gli elettroni retrodiffusi (BSE). Gli elettroni secondari sono generati dall'urto del fascio di elettroni con gli atomi più superficiali del campione, causando l'emissione di elettroni a bassa energia (0-5eV) dalla zona più superficiale del campione; il detector ad elettroni secondari permette una caratterizzazione morfologica del campione. Gli elettroni retrodiffusi sono generati dall'impatto del fascio di elettroni con gli atomi costituenti il campione, causando la diffusione del fascio; questi sono elettroni ad alta energia (>50eV) e l'intensità del fenomeno della retrodiffusione dipende in gran parte dalla densità elettronica degli atomi del campione, permettendo con il detector ad elettroni retrodiffusi di identificare differenze compositive nel campione.[5]

Una tecnica spesso associata al SEM e utilizzata in questo lavoro è la spettroscopia EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). L'impatto di un elettrone ad alta energia contro gli

atomi del campione può causare l'emissione di un elettrone da un guscio elettronico interno, con la formazione di una vacanza. Il conseguente decadimento di un elettrone da un guscio elettronico più esterno nella vacanza elettronica causa l'emissione di un fotone con lunghezza d'onda caratteristica e identificativa dell'atomo dal quale è stato emesso, collocata nello spettro dei raggi X. Un detector in grado di rivelare questi raggi X permette di identificare la composizione del campione punto per punto.

I campioni analizzati al SEM sono stati fissati al portacampione tramite nastro biadesivo conduttivo, per poi essere ricoperti tramite sputtering da uno strato di oro di circa 2.5nm di spessore. I campioni sono stati poi osservati utilizzando un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo FESEM Carl Zeiss Sigma NTS, GmbH Oberkochen, Germany.

2.11.2. Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

Il principio di funzionamento di un microscopio TEM è molto simile al SEM, con una differenza sostanziale: il rivelatore è posto al di sotto della griglia portacampione. Data questa configurazione, gli elettroni osservati sono quelli trasmessi dal campione, che deve necessariamente essere sottile (meno di 100nm di diametro). Il fascio di elettroni, dopo aver attraversato il campione, viene registrato dal rivelatore e convertito in immagine. Esistono due diverse configurazioni dello strumento. Nella configurazione più tradizionale, un singolo fascio di elettroni attraversa l'interezza del campione, per poi venir registrato. In uno sviluppo più recente della tecnica, il fascio di elettroni viene focalizzato su di un punto del campione, poi spostato gradualmente in una scansione simile a quella del SEM; questa tecnica viene indicata come STEM.

A differenza del SEM, utilizzato nelle indagini morfologiche per la sua profondità di campo, il TEM produce un'immagine bidimensionale, ma raggiunge ingrandimenti tali da poter osservare singoli atomi, anche di elementi leggeri.[6]

Un detector anulare di elettroni diffusi incoerentemente permette di raccogliere immagini in campo scuro (a differenza delle immagini STEM, che sono in campo chiaro). Se il detector anulare è posto ad alto angolo rispetto al fascio trasmesso di elettroni, la tecnica viene chiamata HAADF (High-Angle Annular Dark-Field imaging). Poiché lo scattering ad alto angolo dipende dall'interazione fra gli elettroni ed il nucleo, questa tecnica è molto sensibile a variazioni del numero atomico nel campione (l'intensità del segnale dipende

approssimativamente dal quadrato del numero atomico).[7] Grazie a queste caratteristiche, la tecnica HAADF viene utilizzata per identificare variazioni compositive nel campione.

In questo lavoro, i campioni da osservare al TEM sono stati sospesi in etanolo e trattati con ultrasuoni per 15min. La sospensione risultante è stata depositata su di un “holey-carbon film” sostenuto da una griglia di rame e poi asciugata a 120°C. Il campione è stato poi osservato con un microscopio TEM/STEM FEI TECNAI F20 a 200keV.

2.12. Bibliografia

- [1] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, and M. Boutonnet, “Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 265, no. 2, pp. 207–219, 2004.
- [2] A. Lolli *et al.*, “Innovative synthesis of nanostructured composite materials by a spray-freeze drying process: Efficient catalysts and photocatalysts preparation,” *Catal. Today*, vol. 334, no. July 2018, pp. 193–202, 2019.
- [3] M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Baldi, and A. Barzanti, “Process for preparing stable suspensions of metal nanoparticles and the stable colloidal suspensions obtained thereby,” IT2009FI00034 20090302.
- [4] N. Sangiorgi, L. Aversa, R. Tatti, R. Verucchi, and A. Sanson, “Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 64, pp. 18–25, 2017.
- [5] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 1981.
- [6] J. C. Meyer, C. O. Girit, M. F. Crommie, and A. Zettl, “Imaging and dynamics of light atoms and molecules on graphene,” *Nature*, vol. 454, no. 7202, pp. 319–322, 2008.
- [7] P. D. Nellist and S. J. Pennycook, “The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging,” *Adv. Imaging Electron Phys.*, vol. 113, pp. 147–203, Jan. 2000.

3. Risultati e discussione

3.1. Introduzione

In questo capitolo vengono raccolti e discussi tutti i dati ottenuti durante il lavoro di ricerca riguardante l'attività fotocatalitica del diossido di titanio (TiO_2) e le sue potenzialità nella fotoossidazione selettiva della 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a prodotti ad alto valore sintetico (building-block) secondo lo schema riportato.

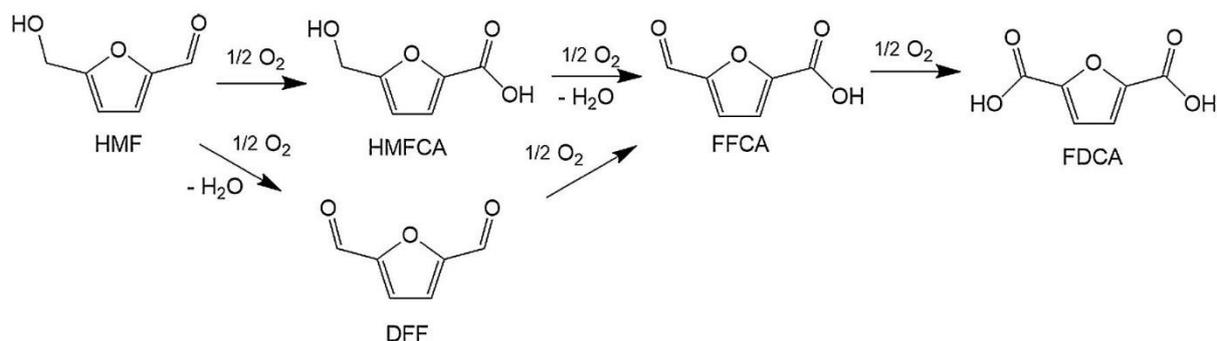


Figura 3.1. Schema di reazione dell'ossidazione dell'HMF. [1]

Inizialmente sono stati presi in esame diversi ossidi di titanio commerciali (Evonik P25 e Millennium DT51) a struttura cristallina diversa, le cui proprietà sono state confrontate con una TiO_2 preparata mediante microemulsione. [2] Il materiale preparato via microemulsione ha mostrato maggiori potenzialità nell'ossidazione fotocatalitica selettiva dell'HMF.

Allo scopo di migliorare le proprietà chimico-fisiche della titania preparata via microemulsione, è stato impiegato il processo di spray-freeze drying, così da migliorarne la dispersione e aumentarne l'attività. Il campione ottenuto è stato caratterizzato tramite microscopia SEM e TEM, analisi B.E.T., XRD e DRS, per poi venir testato nel fotoreattore.

Successivamente, la tecnica dello spray-freeze drying è stata applicata a sospensioni miste di ossidi, così da ottenere nanocompositi. I campioni ottenuti sono stati caratterizzati nuovamente tramite microscopia SEM, analisi B.E.T., XRD e DRS, per poi venir testati nel fotoreattore.

Infine, sono state sintetizzate nanoparticelle di oro e di lega Au_3Cu_1 tramite riduzione dei precursori metallici (HAuCl_4 e CuSO_4) in soluzione acquosa con glucosio e in presenza di NaOH e PVP (polivinilpirrolidone, agente stabilizzante). Alle sospensioni ottenute è stata aggiunta la titania, per poi sottoporre la miscela risultante a spray-freeze drying. I campioni ottenuti sono stati anch'essi caratterizzati tramite microscopia SEM e TEM, analisi B.E.T., XRD e DRS, per poi venir testati nel fotoreattore.

3.2. Titania

In questa sezione si riportano i risultati dell'indagine sulle potenzialità nell'ambito della fotocatalisi di vari tipi di diossido di titanio commerciali e sintetizzati tramite microemulsione. I materiali studiati sono riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1. Ossidi di titanio studiati.

<i>Materiale</i>	<i>Caratteristiche</i>
<i>DT51</i>	TiO ₂ Millenium DT51
<i>P25</i>	TiO ₂ Evonik P25
<i>TiO₂-m</i>	TiO ₂ sintetizzata via microemulsione, essiccata a 120°C e calcinata a 400°C

3.2.1. Caratterizzazione dei diversi diossidi di titanio

È stato raccolto lo spettro in riflettanza diffusa (DRS) dei diversi materiali (Figura 3.2), che ha messo in luce un diverso comportamento ai limiti dello spettro visibile. Mentre i due materiali commerciali (DT51 e P25) mostrano un assorbimento solo nel range dell'UV, l'ossido di titanio preparato via microemulsione presenta un assorbimento entro limiti dello spettro del visibile.

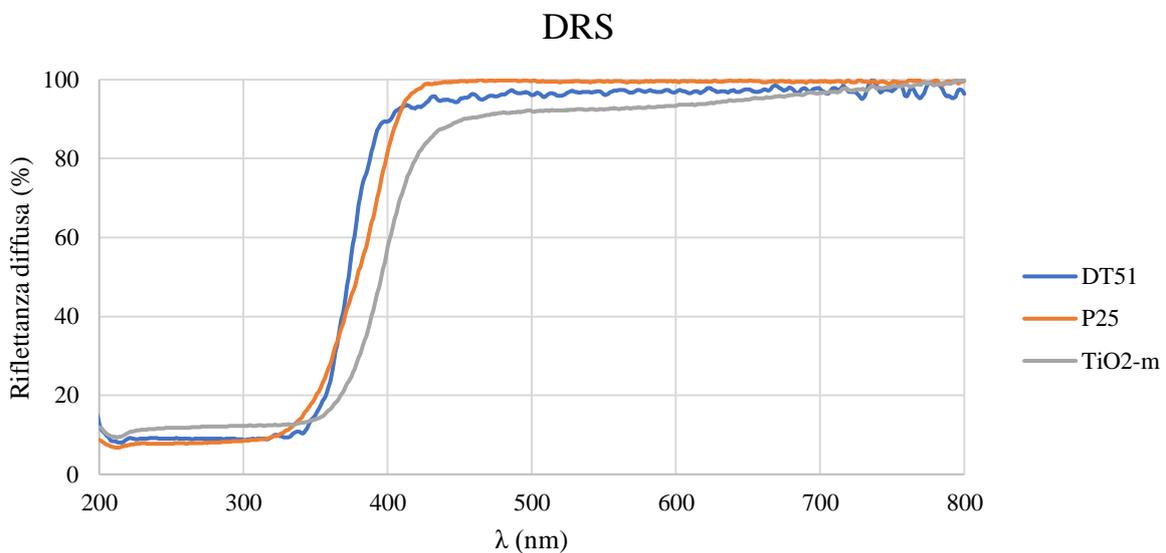


Figura 3.2. Spettri DRS dei diversi diossidi di titanio.

Gli spettri sono stati convertiti secondo la teoria Kubelka-Munk, e rappresentati sul grafico di Tauc (Figura 3.3).

(A) Grafico di Tauc

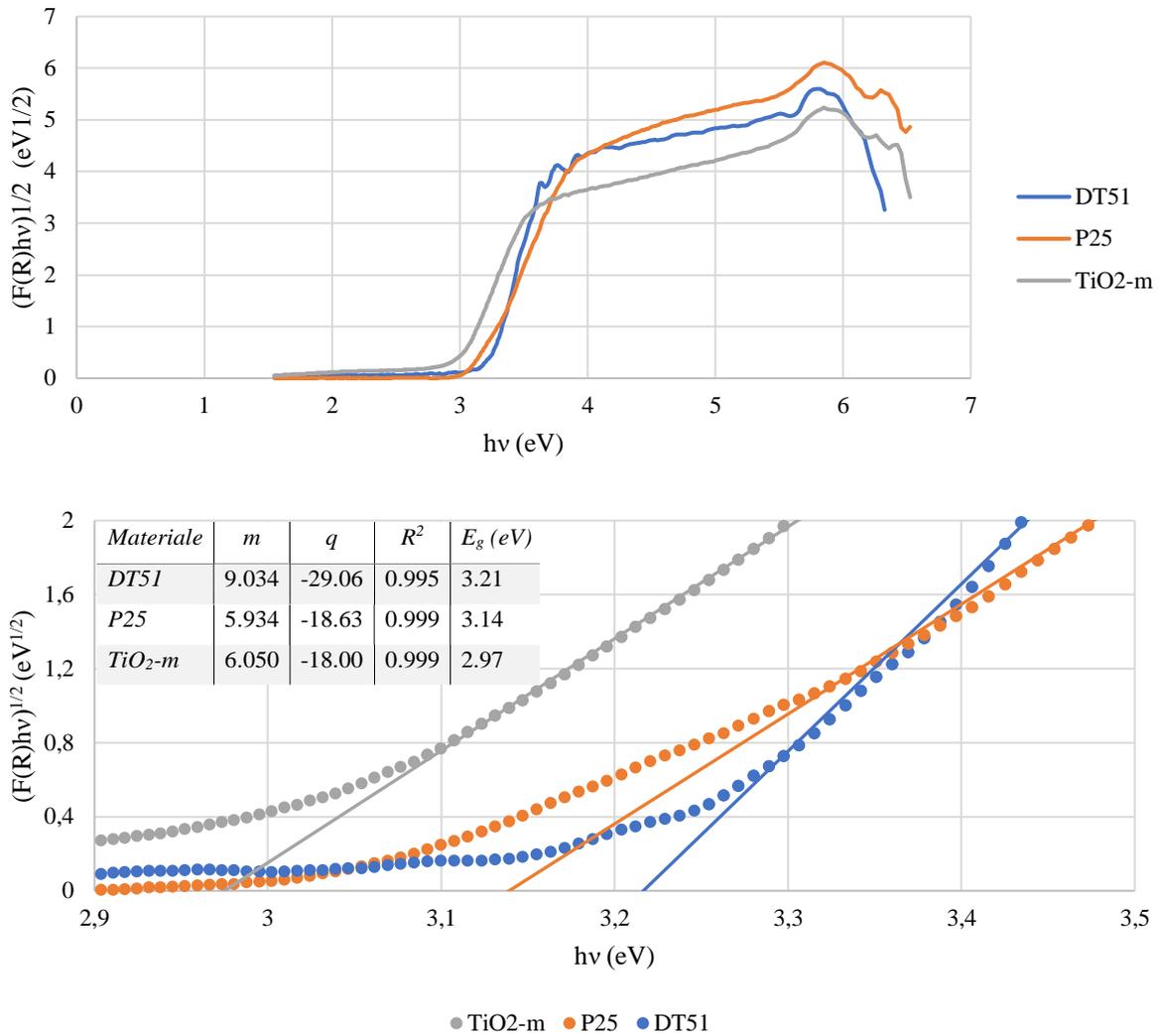


Figura 3.3. Grafico di Tauc per i diversi diossidi di titanio, intero (sopra) e ingrandito sull'onset (sotto). All'interno vengono riportati i parametri delle rette di regressione dei tratti lineari e band gaps calcolati. m =pendenza, q =intercetta, R^2 =coefficiente di determinazione, E_g =band gap (eV).

Dal calcolo dell'onset dell'assorbimento sul grafico di Tauc sono stati misurati i band gap dei materiali studiati. I valori sono riportati nella tabella in Figura 3.3 e in Tabella 3.2.

Il differente assorbimento notato dagli spettri in riflettanza diffusa si riflette in un band gap inferiore per il campione TiO₂-m rispetto ai prodotti commerciali.

Successivamente sono state misurate le aree superficiali specifiche dei materiali tramite analisi BET. I risultati sono riportati in Tabella 3.2, insieme ai risultati delle altre caratterizzazioni.

Tabella 3.2. Riassunto delle proprietà chimico-fisiche dei diossidi di titanio studiati.
 A_{sup} =area superficiale specifica, ρ =densità apparente, ϕ =dimensione media dei cristalliti, E_g =band gap.

Materiali	Fase	A_{sup} (m^2/g)	ρ (g/cm^3)	ϕ (nm)	E_g (eV)
Millenium DT51	Anatase	80	0.36	21	3.21
Evonik P25	80% Anatase 20% Rutilo	60	0.10	22	3.14
TiO ₂ -m	Anatase con tracce di rutilo e brookite	130	1.3	7	2.97

Dal confronto fra le aree superficiali specifiche si può notare che il campione preparato via microemulsione ha un'area superficiale specifica nettamente maggiore dei campioni commerciali. Questo è giustificato dal fatto che durante la microemulsione le micelle nelle quali avviene l'idrolisi del precursore organico della titania sono di dimensioni molto ridotte, portando ad un diossido di titanio nanoparticellare.

La determinazione delle fasi presenti, così come l'analisi della dimensione dei cristalliti è stata condotta tramite diffrazione a raggi X (XRD). I diffrattogrammi ottenuti sono rappresentati in Figura 3.4.

Diffrattogrammi a raggi X

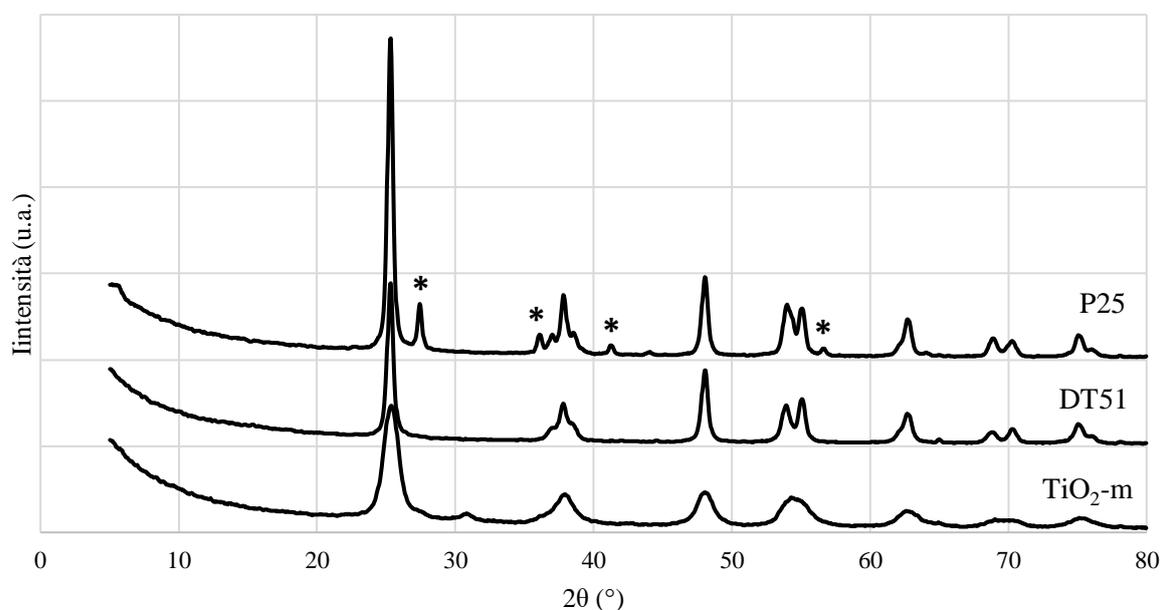


Figura 3.4. Diffrattogrammi a raggi X degli ossidi di titanio studiati.
 Vengono indicati i riflessi tipici del rutilo (*)

Dalla Figura 3.4 è possibile individuare i riflessi tipici del rutilo (indicati da un asterisco), e verificare la presenza della fase. Dai diffrattogrammi si evince che il rutilo è presente in frazione minoritaria nella P25 e in tracce nel campione TiO₂-m. Si può notare come a circa 31° il campione presenti un picco assente negli altri due campioni, attribuibile a tracce di brookite. È inoltre possibile notare come i picchi del campione TiO₂-m siano molto più allargati di quelli dei campioni commerciali, suggerendo una dimensione dei cristalliti minore. Analizzando il primo segnale (circa 25°) sono state stimate le dimensioni medie dei cristalliti tramite l'equazione di Scherrer (colonna ϕ della Tabella 3.2).

È stata inoltre valutata la densità apparente dei tre campioni. Tutte le proprietà chimico-fisiche misurate fino ad ora per i tre tipi di diossido di titanio sono riportate in Tabella 3.2.

3.2.2. Valutazione dell'attività fotocatalitica

Per poter valutare l'attività fotocatalitica dei diversi tipi di diossido di titanio, è stata inizialmente valutata la trasmittanza delle sospensioni di diossido di titanio a diverse concentrazioni. La misura è stata effettuata utilizzando un foto-radiometro HD2102.2 equipaggiato con due sonde sensibili a lunghezze d'onda diverse, rispettivamente $315\text{nm} \leq \lambda \leq 400\text{nm}$ e $400\text{nm} \leq \lambda \leq 1050\text{nm}$. I risultati ottenuti sono rappresentati in Figura 3.5.

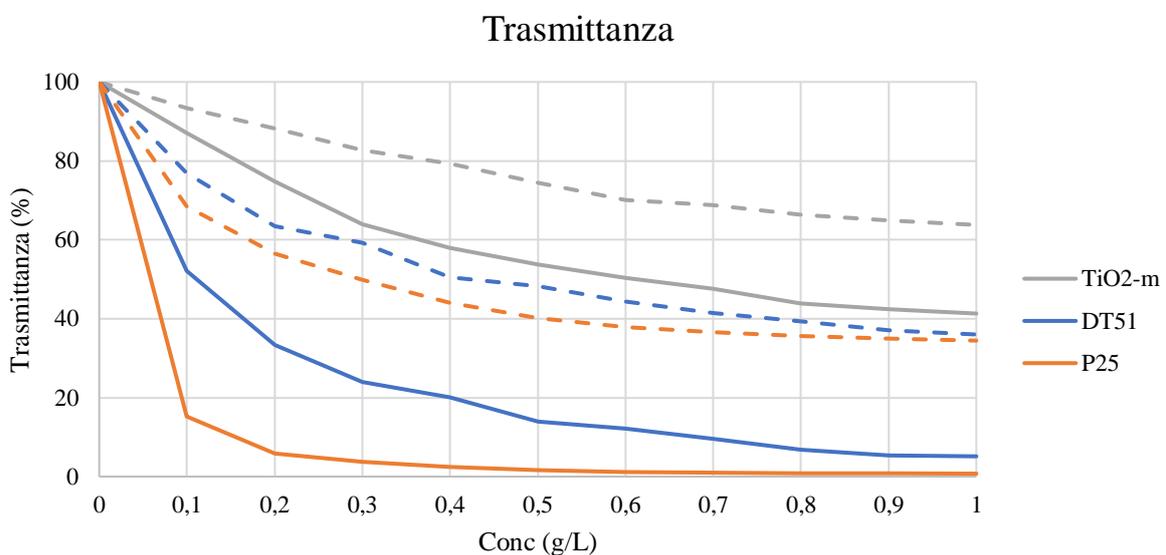


Figura 3.5. Curve di trasmittanza in funzione della concentrazione di diossido di titanio, nei range 315-400nm (linee continue) e 400-1050nm (linee tratteggiate).

In base ai risultati riportati in Figura 3.5, è stata testata una concentrazione di catalizzatore da utilizzare durante i test fotocatalitici di 0.15g/L, tale da garantire che nessuno dei tre materiali renda la sospensione completamente opaca. Questa concentrazione si è rivelata inadatta, in

quanto le rese ottenute erano troppo basse per poter essere determinate all'HPLC. Di conseguenza, è stata utilizzata una concentrazione di catalizzatore di 0.5g/L. Questa concentrazione permette di fornire al sistema un quantitativo sufficiente di fotocatalizzatore senza però che questo rimanga scarsamente illuminato.

Gli ossidi di titanio sono stati testati nel fotoreattore, mantenendo le condizioni di reazione costanti ($C_{cat}=0.5g/L$, $T=30^{\circ}C$, $t=1h$, $P=1atm$). La miscela post reazione è stata filtrata su filtri da siringa in PTFE ($\varnothing=0.45\mu m$) e iniettata all'HPLC.

Dai cromatogrammi ottenuti sono stati calcolati gli integrali delle aree dei segnali principali di ogni molecola di interesse, ricavando poi il quantitativo di moli di ognuna di esse nella miscela di reazione tramite rette di taratura. Sono inoltre presenti sui cromatogrammi quattro segnali non appartenenti ai prodotti di ossidazione selettiva dell'HMF, presenti a $\lambda=215.4nm$ e t_R rispettivamente di 7.2min, 7.8min 9.8min e 12.4min. Questi segnali sono stati attribuiti a prodotti di decomposizione parziale dell'HMF. In particolare, il segnale 9.8min è stato attribuito all'acido maleico.

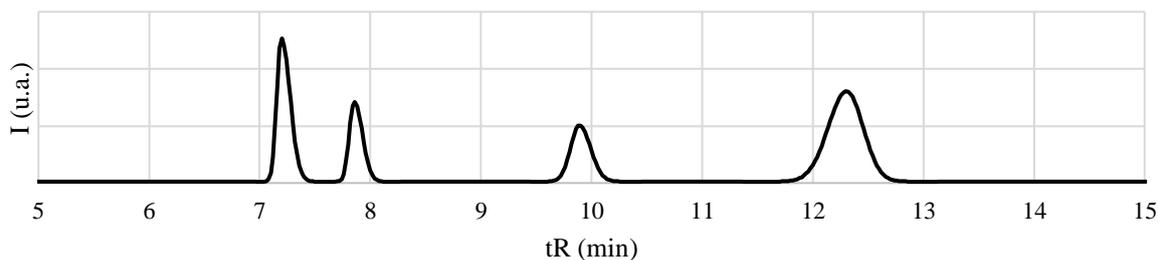


Figura 3.6. Cromatogramma a $\lambda=215.4nm$, dove sono visibili i picchi relativi ai prodotti di decomposizione.

In Figura 3.7 vengono messi a confronto i risultati dei test fotocatalitici dei tre tipi di titania.

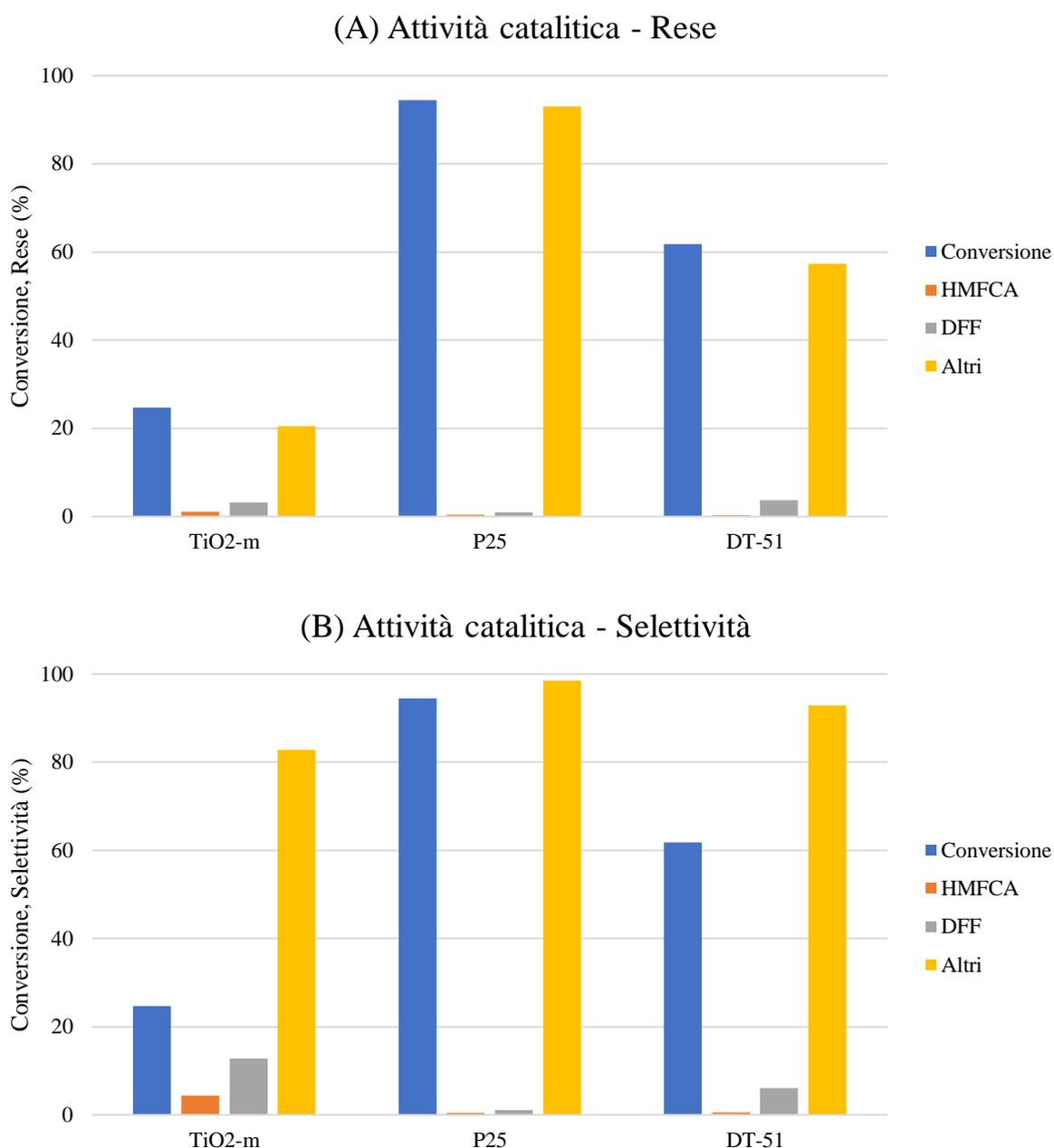


Figura 3.7. Confronto fra i tre tipi di titania in termini di rese (A) e di selettività (B).
Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $t=1h$, $T=30^{\circ}C$, $P=1atm$.

Dai grafici in Figura 3.7 è possibile notare che tutti e tre i materiali sono in grado di attivare la conversione fotocatalitica dell'HMF, ma con attività molto diverse. In particolare, il campione TiO_2 -m mostra un'attività molto minore dei materiali commerciali, ma con rese nei prodotti di ossidazione selettiva maggiori.

Dai risultati ottenuti, il campione preparato via microemulsione sembra essere più promettente per via della sua maggior selettività verso i prodotti di interesse. Per verificare questa ipotesi, sono state svolte prove a tempi di reazione diversi, così da poter attestare se la differenza fra i

campioni è legata unicamente all'attività o se vi è una differente selettività anche a parità di conversione. I risultati di queste prove sono riportati nelle figure da 3.8 a 3.10.

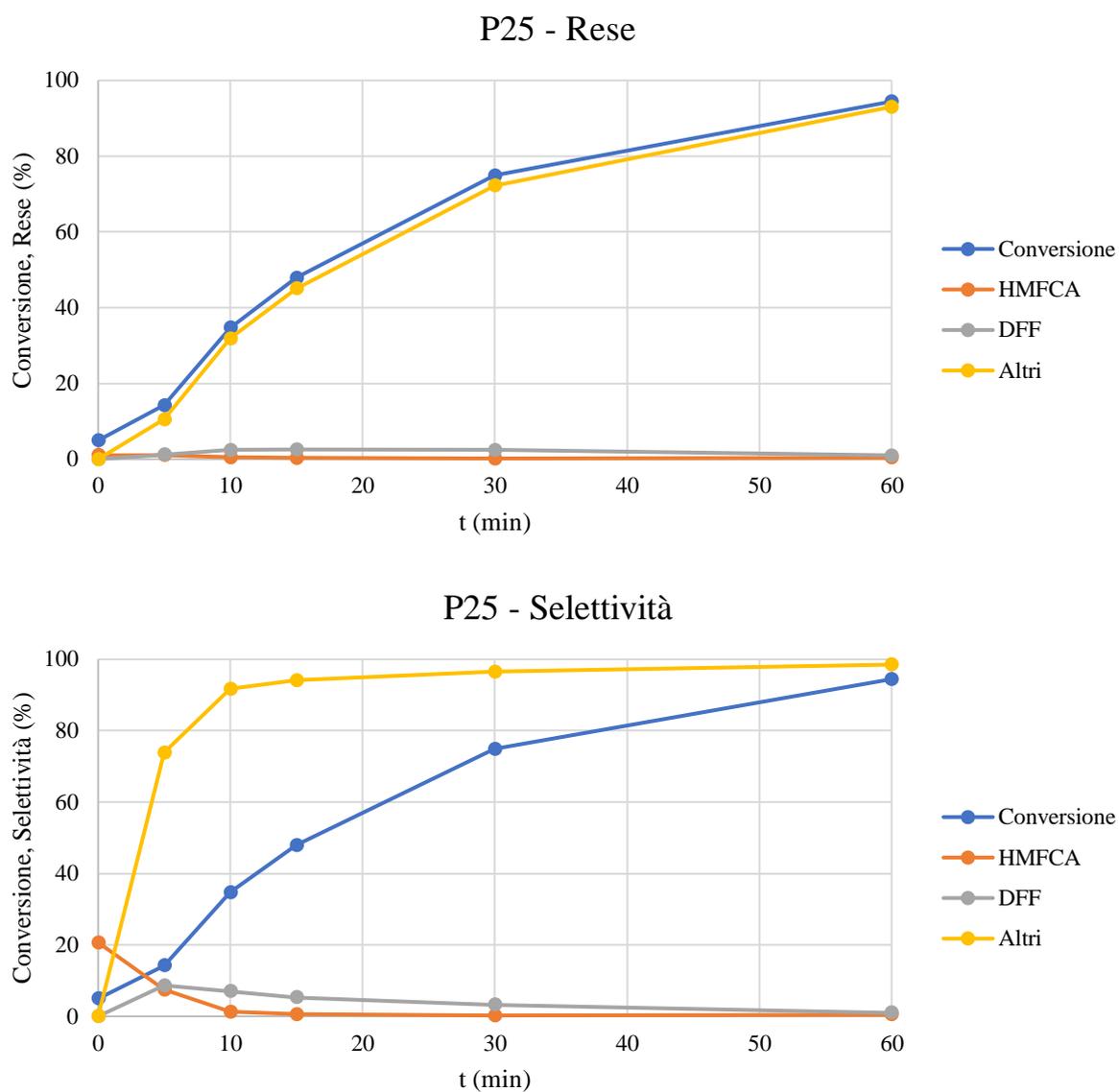


Figura 3.8. Evoluzione temporale della miscela di reazione in presenza di P25.
Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $T=30^{\circ}C$, $P=1 atm$.

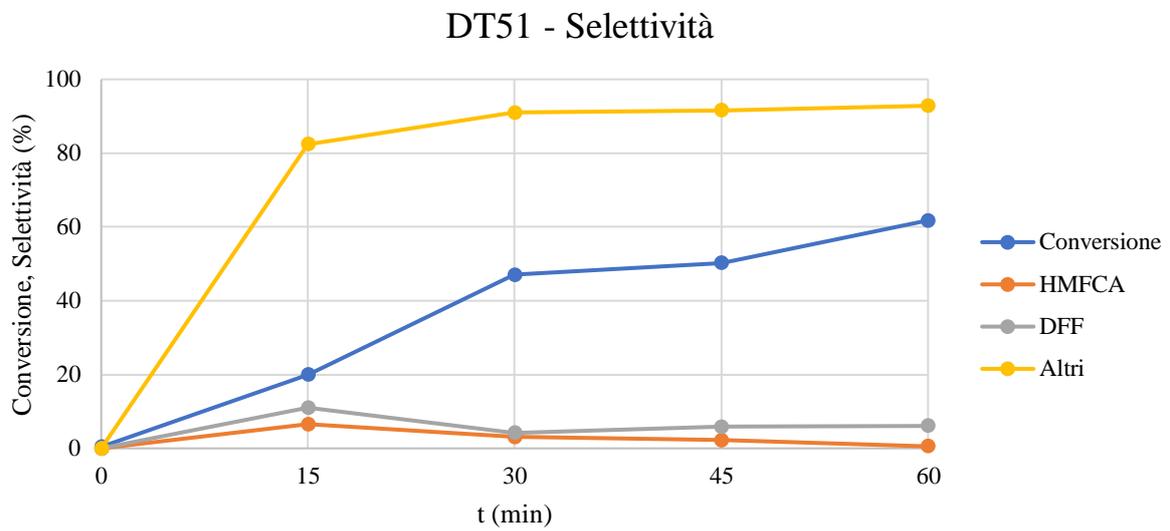
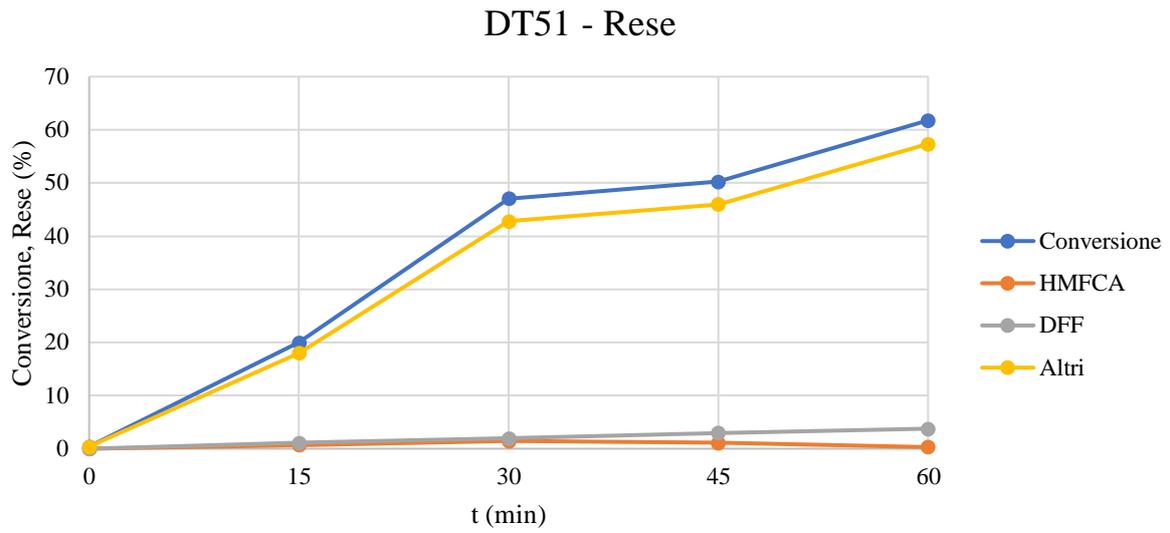


Figura 3.9. Evoluzione temporale della miscela di reazione in presenza di DT51.
 Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $T=30^{\circ}C$, $P=1 atm$.

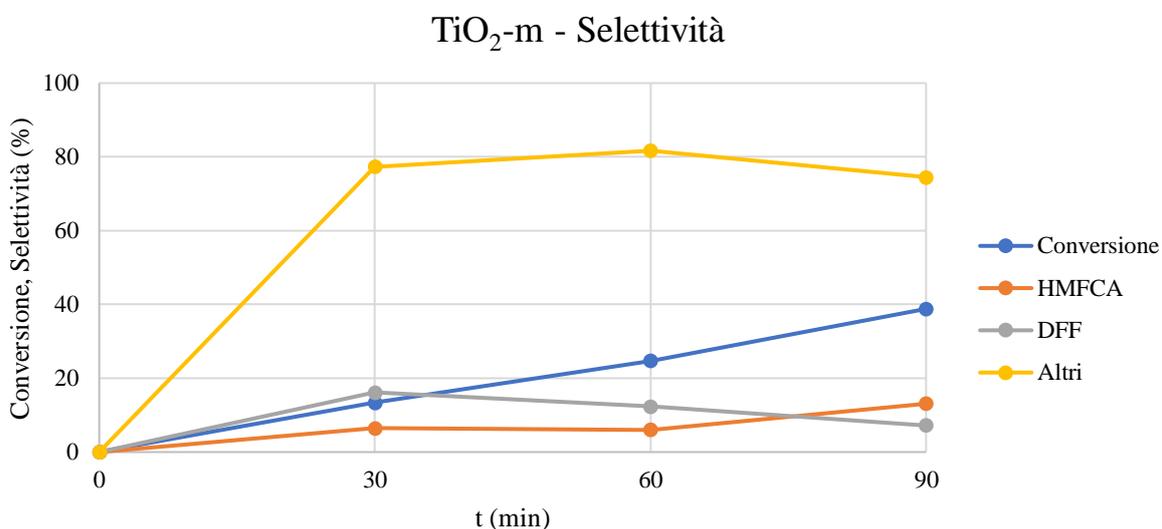
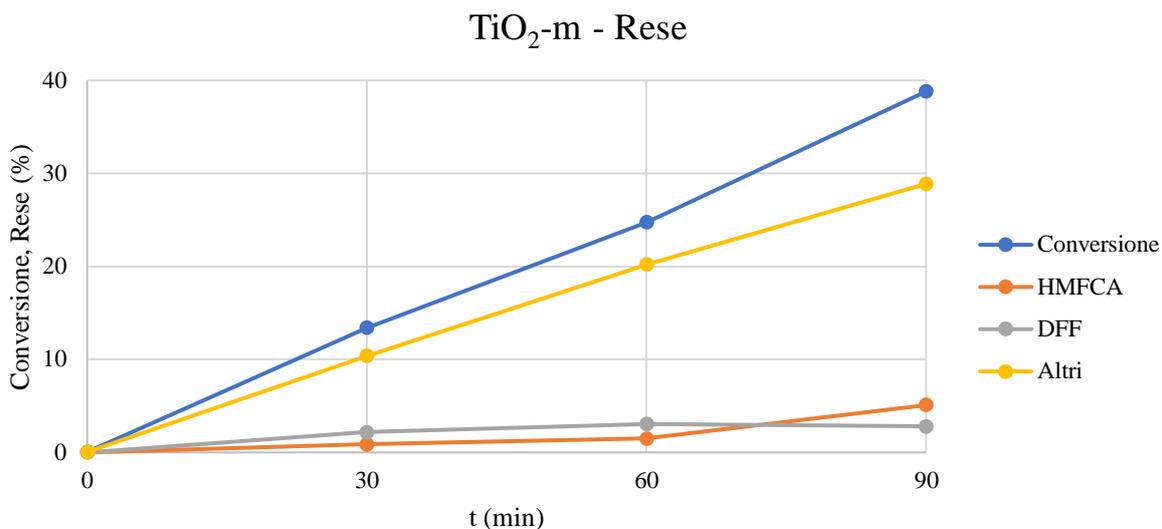


Figura 3.10. Evoluzione temporale della miscela di reazione in presenza di TiO₂-m.
 Condizioni di reazione: C_{cat}=0.5g/L, T=30°C, P=1 atm.

Dalle diverse evoluzioni temporali presentate da Figura 3.8 a Figura 3.10 si può notare come, anche a parità di conversione, la distribuzione dei prodotti sia molto diversa, in quanto la P25 porta quasi unicamente a prodotti di decomposizione o di ossidazione totale, mentre la DT51 mostra un certo sviluppo di prodotti di ossidazione selettiva, ma comunque nettamente minore del campione TiO₂-m. Questo confronto viene rappresentato in Figura 3.11.

Selettività e conversione - Confronto fra i campioni

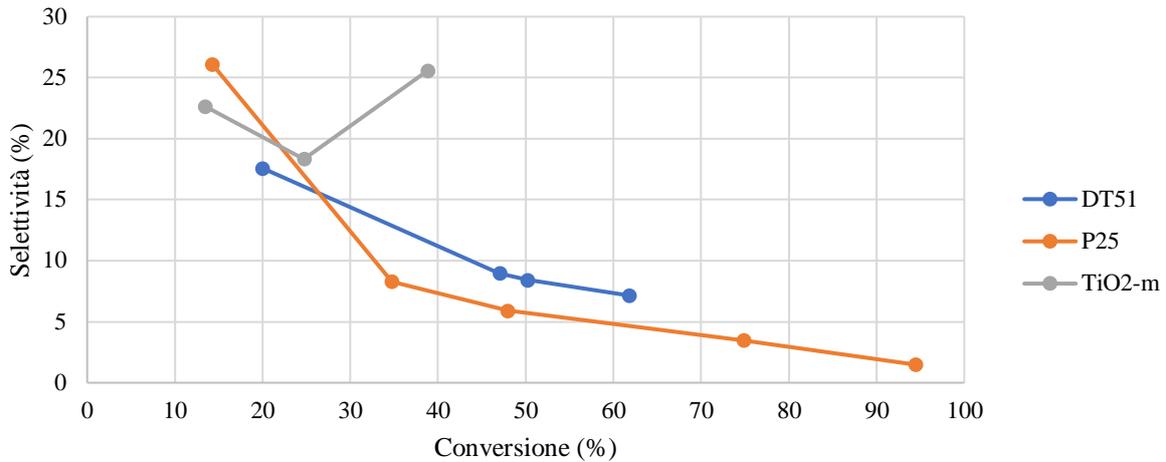


Figura 3.11. Selettività complessiva nei prodotti di interesse in funzione della conversione per i tre tipi di titania.

3.2.3. Studio del meccanismo di reazione

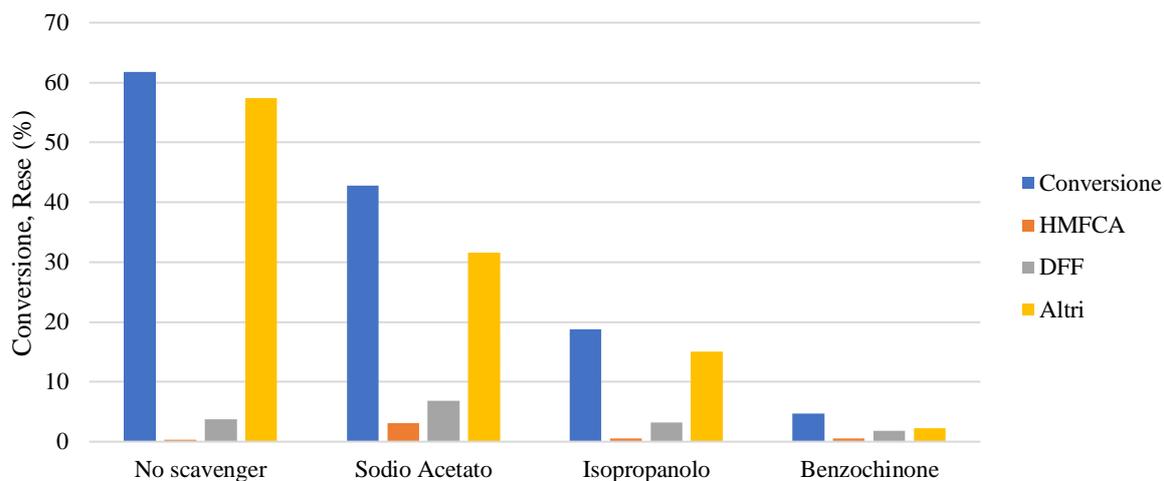
Essendo il meccanismo di ossidazione fotocatalitica su diossido di titanio notoriamente di tipo radicalico, sono state svolte prove con scavengers utilizzati in letteratura [3][4] per cercare di mettere in luce eventuali differenze nei meccanismi di fotoossidazione promossi dai diversi campioni. Gli scavengers utilizzati sono riportati in Tabella 3.3.

Tabella 3.3. Scavengers utilizzati per la determinazione delle specie attive nel meccanismo fotoossidativo.[3][4]

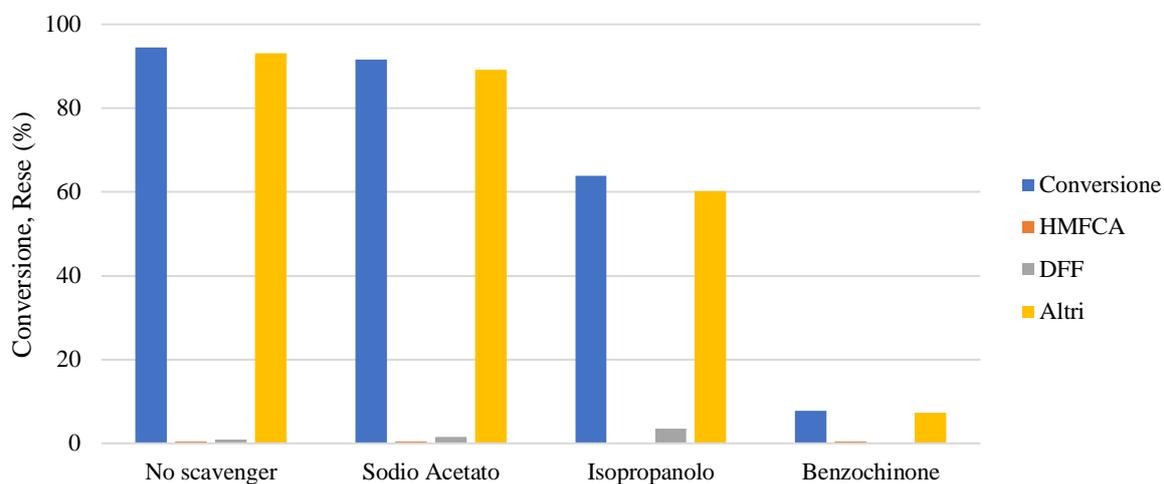
<i>Scavenger</i>	<i>Bersaglio</i>
<i>Acetato di sodio</i>	h^+
<i>p-Benzochinone</i>	e^-
<i>Isopropanolo</i>	$\cdot OH$

In ogni prova sono state aggiunte $9 \cdot 10^{-5}$ mol di uno scavenger (rapporto molare Scavenger/HMF=9). I risultati vengono rappresentati in Figura 3.12 e Figura 3.13.

(A) DT51 con scavengers - Rese



(B) P25 con scavengers - Rese



(C) TiO₂-m con scavengers - Rese

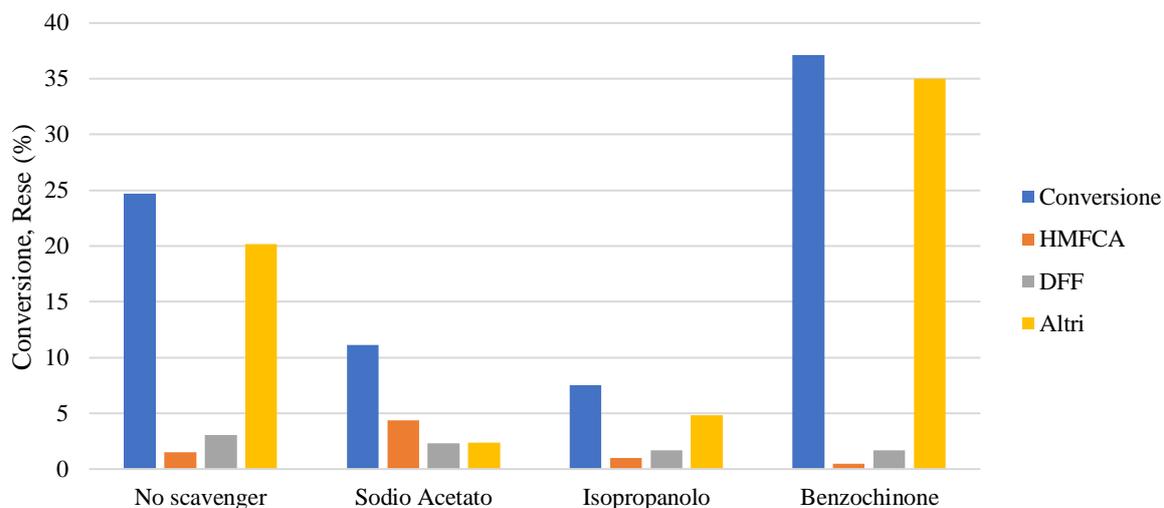


Figura 3.12. Risultati fotocatalitici in presenza di scavengers, espressi in rese. Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $t=1h$, $T=30^{\circ}C$, $P=1atm$.

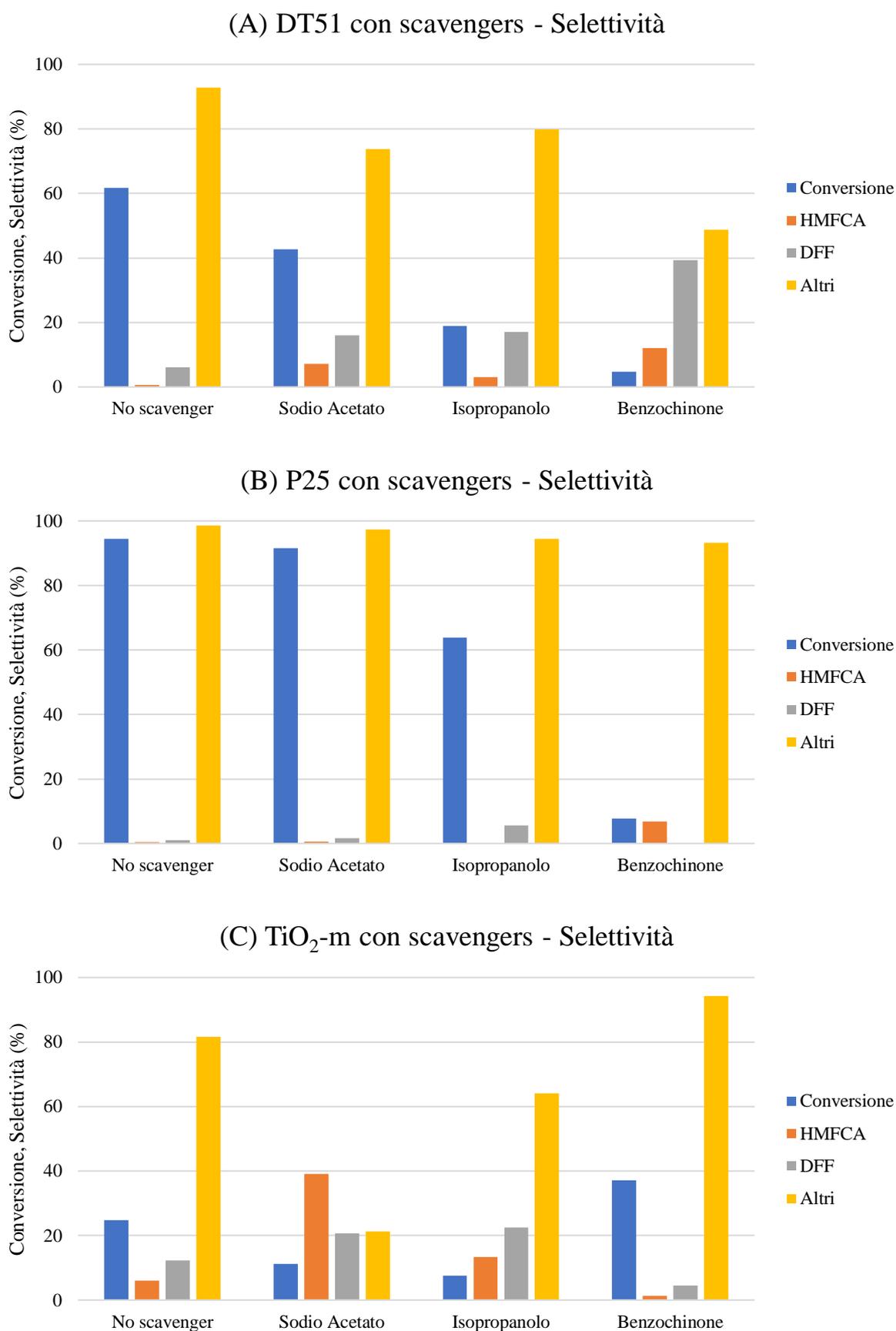


Figura 3.13. Risultati fotocatalitici in presenza di scavengers, espressi in selettività.
 Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $t=1h$, $T=30^{\circ}C$, $P=1atm$.

In Figura 3.14 viene riportato lo schema di reazione che porta dalla fotoattivazione della titania alle specie reattive.

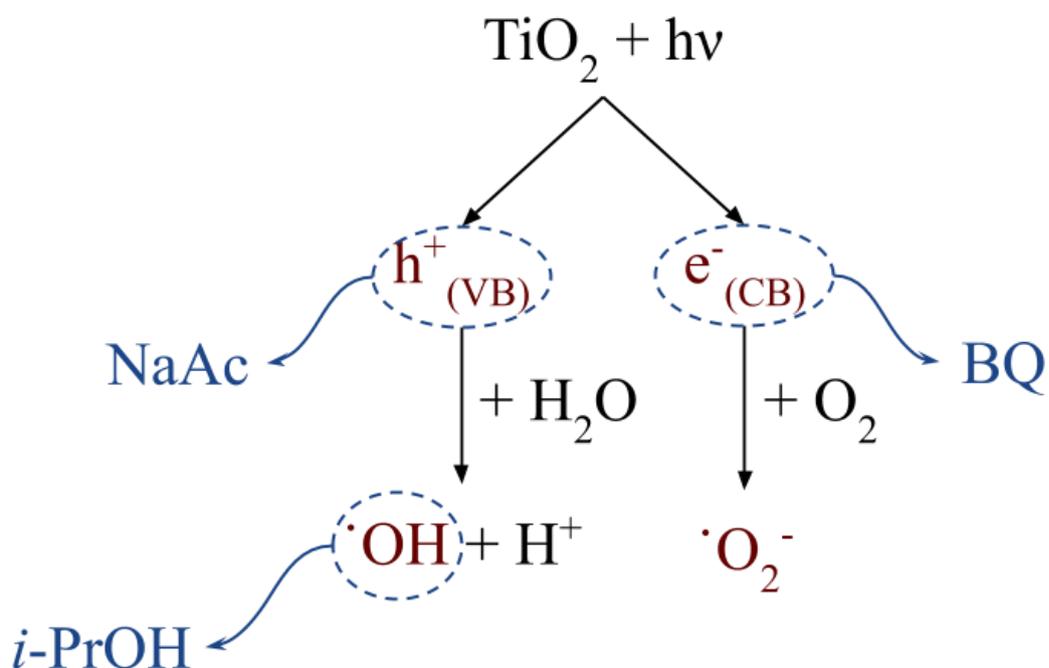


Figura 3.14. Schema di reazione fotocatalitica per la produzione di radicali in ambiente acquoso.
 In rosso le specie reattive, in blu gli scavenger utilizzati.
 h^+ : lacuna elettronica nella banda di valenza della titania; e^- : elettrone fotoeccitato nella banda di conduzione della titania; NaAc: Sodio acetato; BQ: p-Benzochinone; i-PrOH: 2-Propanolo.

Dalla Figura 3.12 si può notare che la presenza dell'isopropanolo causa una diminuzione delle conversioni, ma con un lieve aumento delle rese; da questo si può assumere che il radicale $\cdot OH$ non sia coinvolto nell'ossidazione selettiva, ma solo nella decomposizione dell'HMF e dei suoi prodotti di ossidazione. Alla stessa maniera, il sodio acetato causa una diminuzione della conversione, ma l'aumento delle rese è più pronunciato: la lacuna elettronica, è probabilmente coinvolta solo nella decomposizione, non nell'ossidazione selettiva dell'HMF. Il benzochinone sembra che sui campioni commerciali inibisca la reazione, possibilmente perché assorbe la luce ultravioletta, impedendo la fotoattivazione della titania. Differentemente, sul campione preparato via microemulsione, che assorbe anche parte della radiazione visibile, la fotoattivazione avviene. In questo caso, gli elettroni eccitati vengono sottratti al sistema dal benzochinone, rendendoli non disponibili alla ricombinazione con le lacune elettroniche. Queste, impossibilitate a ricombinarsi con gli elettroni, risultano più attive nella decomposizione dell'HMF, aumentando la sua conversione ma senza rese significative nei prodotti di ossidazione selettiva. Da questo si può desumere che i principali agenti

dell'ossidazione selettiva dell'HMF siano gli elettroni fotoattivati e/o i radicali $\cdot\text{O}_2^-$ da essi derivanti.

Per confermare l'effetto del benzochinone, sono stati svolti due test fotocatalitici, con la titania preparata tramite microemulsione e con la P25, ma inserendo fra il simulatore solare e il fotoreattore un filtro per la radiazione UV. I risultati vengono riportati in Figura 3.15.

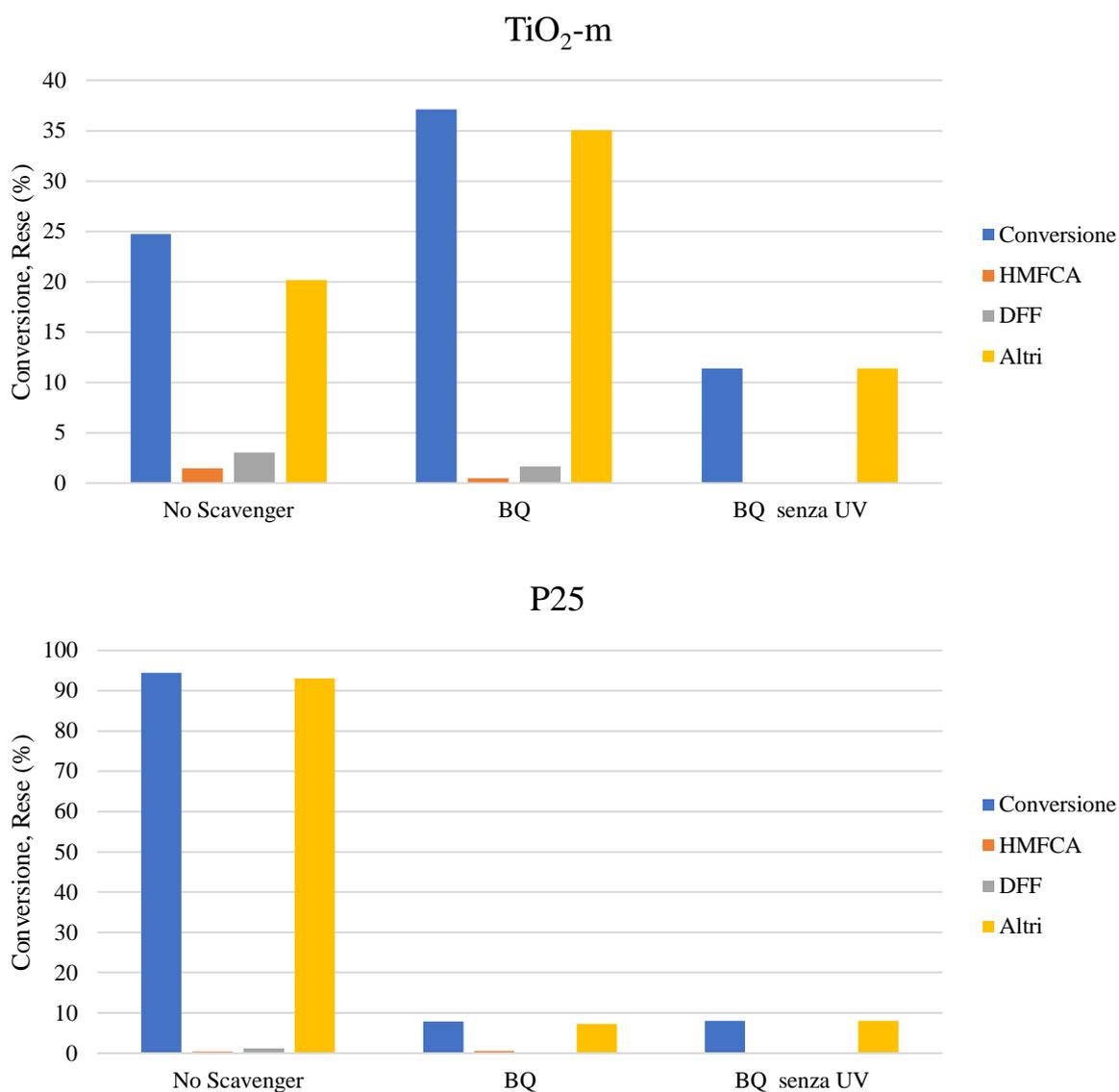


Figura 3.15. Risultati fotocatalitici in presenza di benzochinone, con e senza filtro UV, espressi in rese. Condizioni di reazione: $C_{\text{cat}}=0.5\text{g/L}$, $t=1\text{h}$, $T=30^\circ\text{C}$, $P=1\text{atm}$.

Aggiungendo il filtro UV, il campione P25 non si comporta diversamente, mentre il campione $\text{TiO}_2\text{-m}$ ha un considerevole calo di conversione. Questi dati confermano che il campione preparato tramite microemulsione è ancora attivo anche in presenza del

benzochinone, mentre la P25 no. Il calo di conversione per il campione $\text{TiO}_2\text{-m}$ è spiegabile dal fatto che anche la radiazione trasmessa dal filtro è attenuata.

3.2.4. Effetto della fase cristallina sulla titania preparata per microemulsione

È noto dalla letteratura in materia che il rutilo è meno attivo dell'anatase in ambito fotocatalitico.[5] Per verificare se questo rimane vero per la titania preparata via microemulsione, la sintesi è stata modificata per portare alla precipitazione di nanoparticelle di rutilo. Il campione così preparato è stato caratterizzato tramite DRS, XRD e BET per evidenziare eventuali differenze.

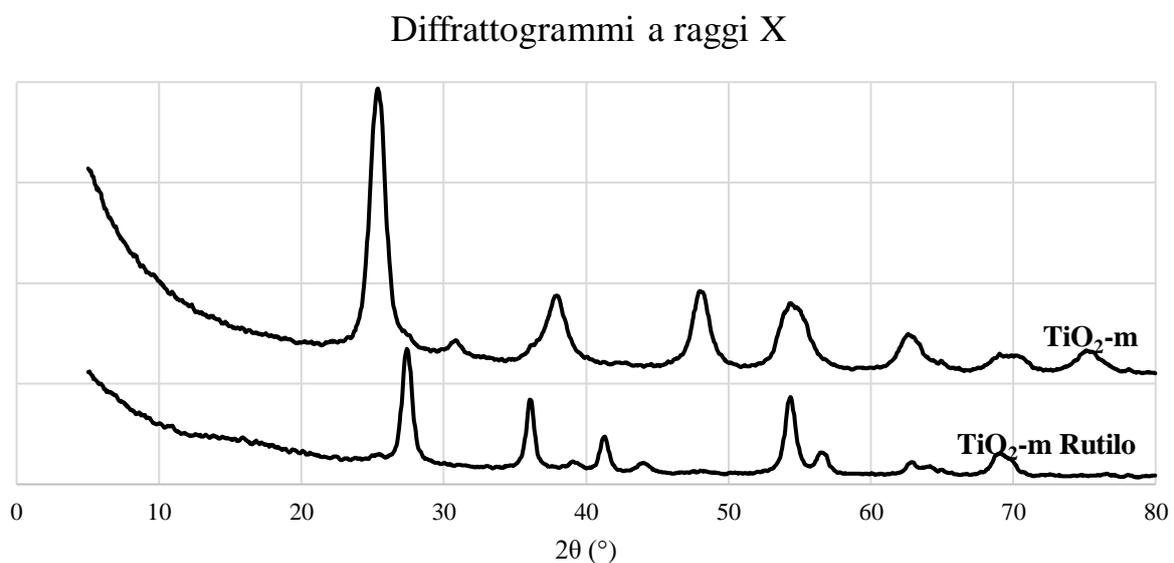


Figura 3.16. Confronto fra i diffattogrammi a raggi X di anatase ($\text{TiO}_2\text{-m}$) e rutilo ($\text{TiO}_2\text{-m Rutilo}$) preparati via microemulsione.

I diffattogrammi in Figura 3.16 confermano che il campione $\text{TiO}_2\text{-m Rutilo}$ è composto della fase attesa, con anatase presente solamente in tracce. La differenza fra la dimensione dei cristalliti delle due specie è marginale, come riportato in Tabella 3.4.

Dai grafici in Figura 3.17 e Figura 3.18, si può notare a 420nm una transizione più netta per il campione $\text{TiO}_2\text{-m Rutilo}$, ma un onset simile al campione a base di anatase. Questo è attribuibile alla differente dimensione dei cristalliti nei due campioni.

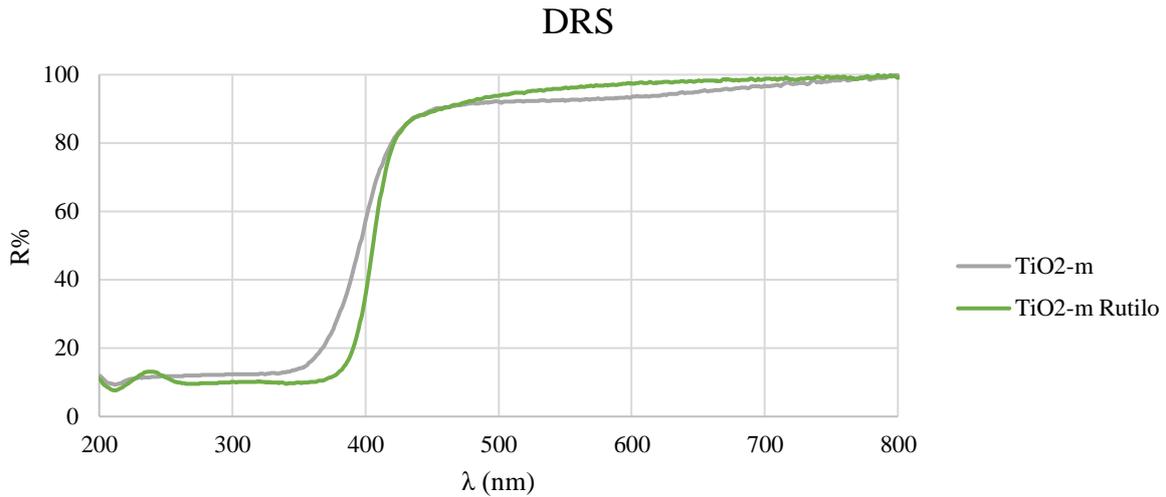


Figura 3.17. Spettri DRS di anatase (TiO₂-m) e rutile (TiO₂-m Rutilo) preparati via microemulsione.

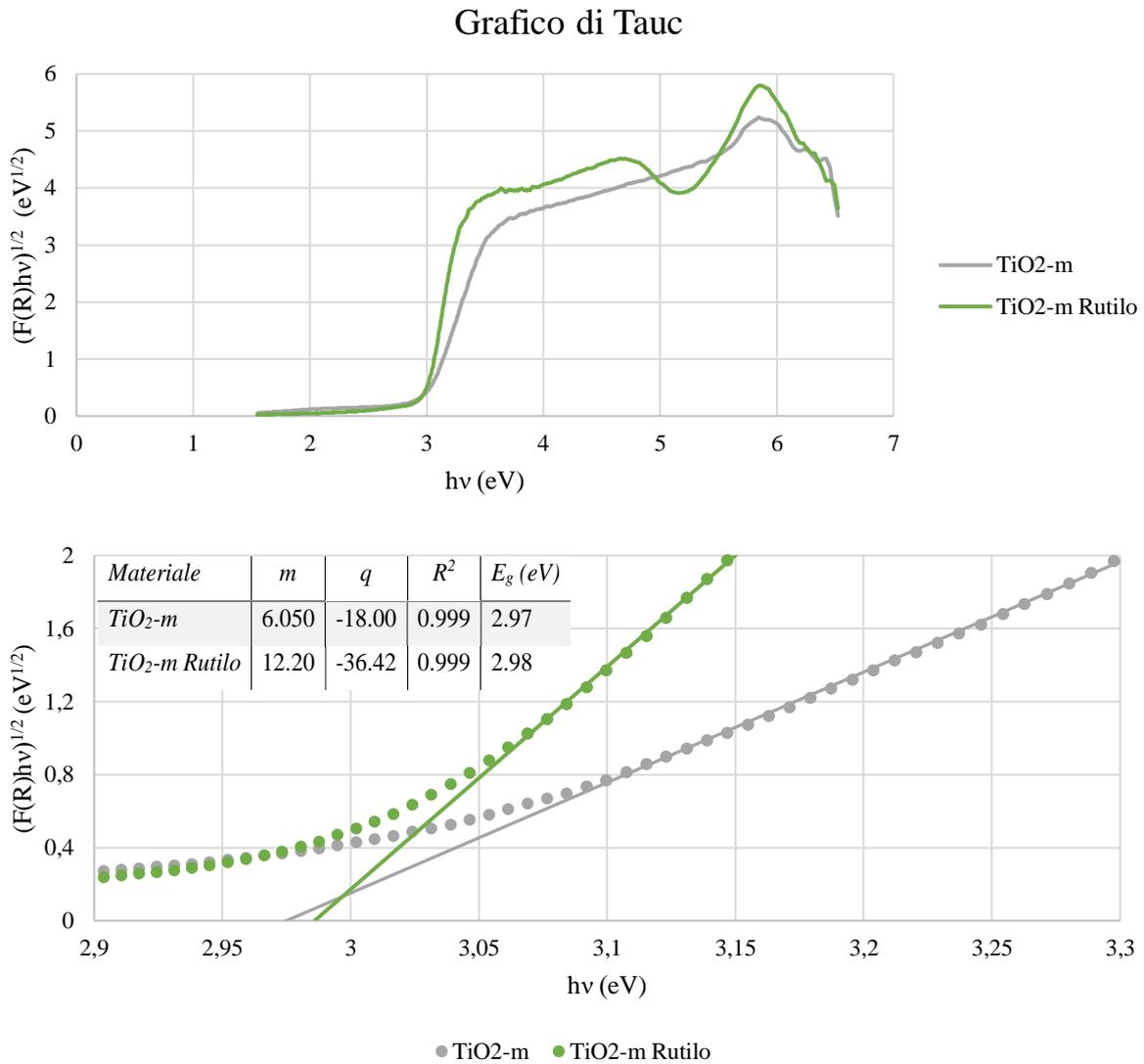


Figura 3.18. Grafico di Tauc di anatase (TiO₂-m) e rutile (TiO₂-m Rutilo) preparati via microemulsione, intero (sopra) e ingrandito sull'onset (sotto). All'interno vengono riportati i parametri delle rette di regressione dei tratti lineari e band gaps calcolati. *m*=pendenza, *q*=intercetta, *R*²=coefficiente di determinazione, *E_g*=band gap (eV).

I risultati della caratterizzazione del rutilo preparato via microemulsione sono riassunti in Tabella 3.4, insieme a quelli dell'anatase riportati da sopra.

Tabella 3.4. Confronto fra le proprietà di rutilo e anatase preparati via microemulsione

Materiali	Fase	A_{sup} (m^2/g)	ρ (g/cm^3)	ϕ (nm)	E_g (eV)
TiO_2 -m	Anatase	130	1.3	7	2.97
TiO_2 -m Rutilo	Rutilo	50	0.54	9	2.98

Una volta caratterizzato, il campione di rutilo è stato testato nel fotoreattore, così da poterne confrontare le prestazioni con l'anatase. I risultati sono riportati in Figura 3.19.

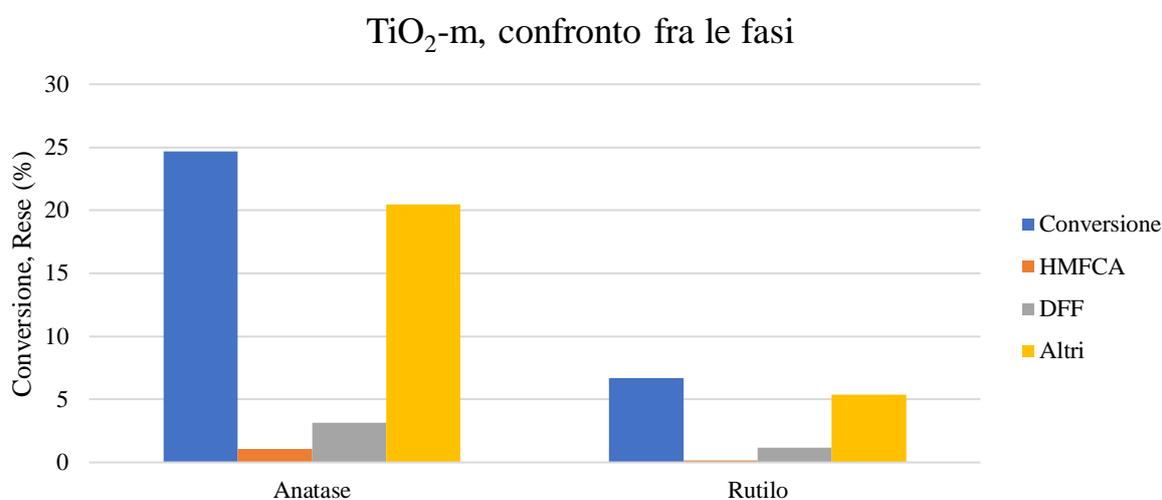


Figura 3.19. Confronto fra le prestazioni fotocatalitiche di rutilo e anatase preparati via microemulsione. Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $t=1h$, $T=30^{\circ}C$, $P=1atm$.

Dal confronto fra i due materiali risulta chiaro come anche in questo caso il rutilo offre peggiori prestazioni fotocatalitiche dell'anatase, perciò viene confermata l'anatase preparata via microemulsione come il materiale più promettente fra quelli studiati finora.

3.3. Effetto della metodologia di preparazione della polvere - Spray-Freeze-Drying

Identificato il campione TiO_2 -m come più promettente, lo si è sottoposto a spray-freeze drying con lo scopo di migliorarne la dispersione. La titania calcinata si è mostrata troppo saldamente aggregata per beneficiare del processo, quindi è stato scelto di svolgere lo spray-freeze drying sul campione lavato, saltando gli step di essiccazione e calcinatura.

3.3.1. Caratterizzazione del campione spray-freeze dried

Una volta finita la liofilizzazione, il materiale ottenuto è stato osservato tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM). Le immagini ottenute sono riportate rispettivamente in Figura 3.20 e Figura 3.21. Le immagini SEM (Figura 3.20) mostrano che il

processo di spray-freeze drying permette l'ottenimento di granuli non perfettamente sferici e regolari, ma caratterizzati da un'alta porosità, caratteristica importante per un catalizzatore.

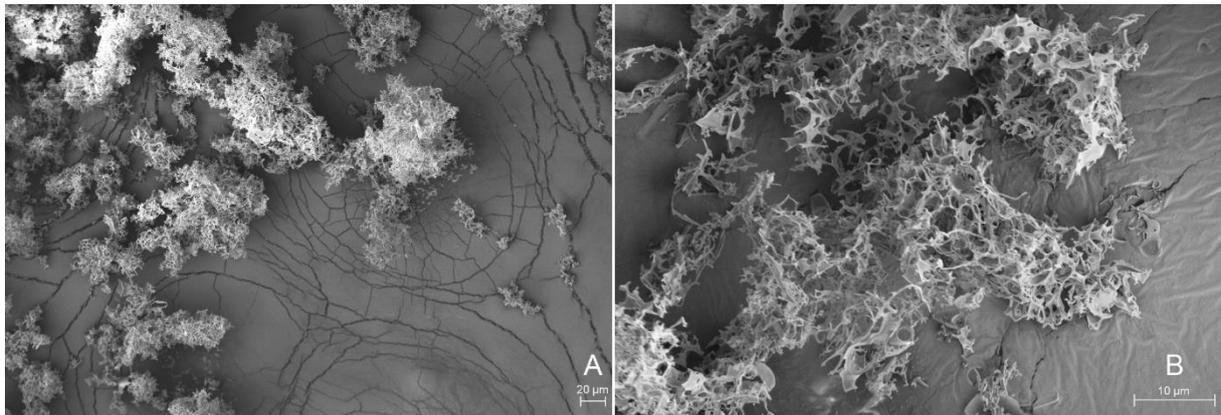


Figura 3.20. Micrografie SEM del campione $\text{TiO}_2\text{-m SFD}$. Immagini ottenute tramite elettroni secondari.

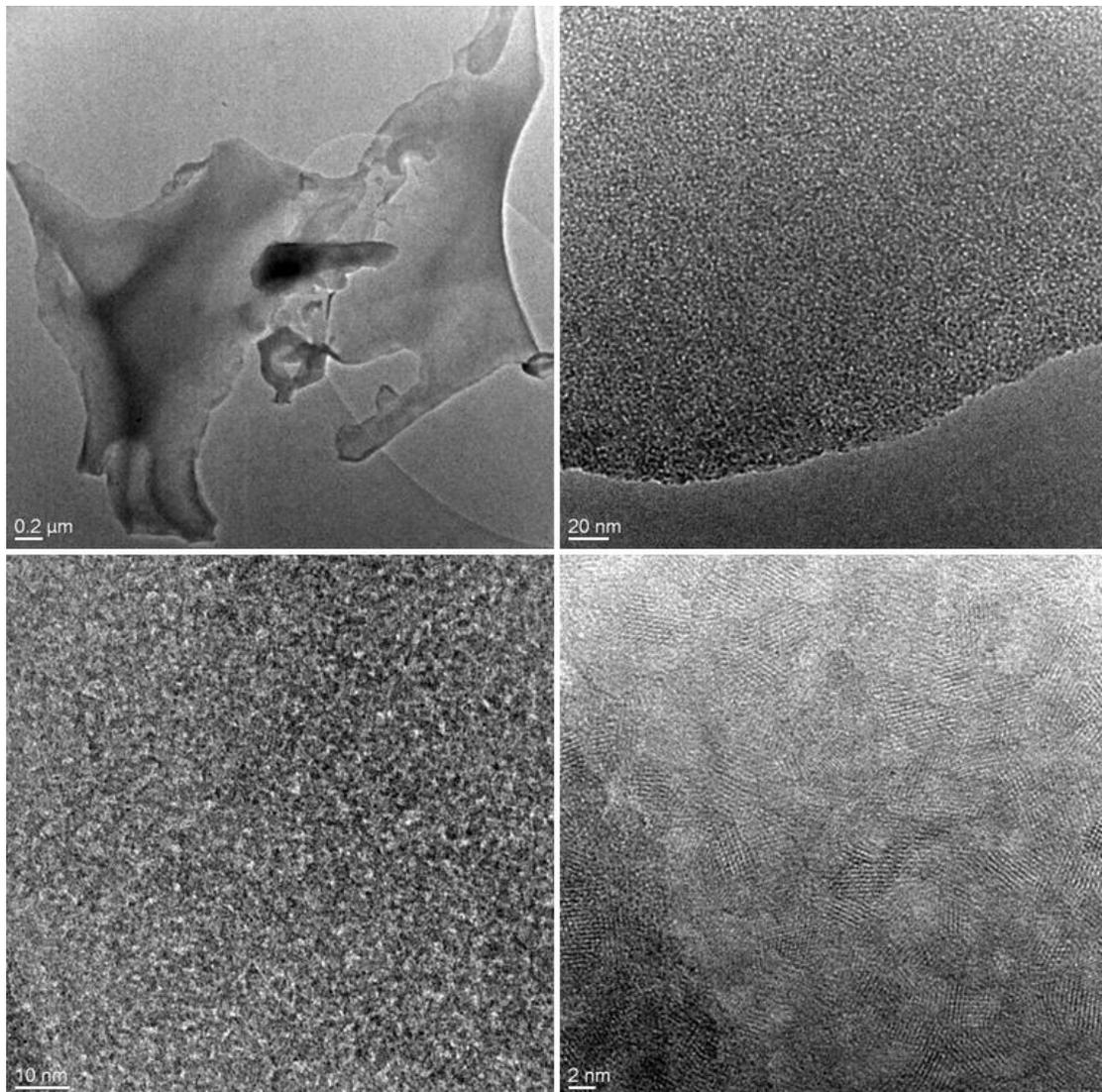


Figura 3.21. Immagini TEM del campione $\text{TiO}_2\text{-m SFD}$.

Il campione ottenuto per spray-freeze drying ($\text{TiO}_2\text{-m SFD}$) è stato poi caratterizzato con le medesime tecniche riportate nel capitolo 3.2. I risultati ottenuti sono raccolti di seguito, con riportati per confronto i dati relativi al campione $\text{TiO}_2\text{-m}$.

Come si può notare in Figura 3.22, gli spettri DRS dei due campioni sono molto simili, malgrado il campione SFD non sia stato calcinato.

Dal grafico di Tauc dei due campioni (Figura 3.23), si può notare una leggera differenza nel band gap ottico, ma questa sembra attribuibile alla varianza sperimentale. I risultati raccolti dagli spettri DRS e dalle altre tecniche di caratterizzazione sono raccolti in Tabella 3.5.

Tabella 3.5. Confronto fra le proprietà dei campioni $\text{TiO}_2\text{-m}$ e $\text{TiO}_2\text{-m SFD}$.

<i>Materiale</i>	<i>Fase</i>	A_{sup} (m^2/g)	ρ (g/cm^3)	ϕ (nm)	E_g (eV)
$\text{TiO}_2\text{-m}$	Anatase	130	1.3	7	2.97
$\text{TiO}_2\text{-m SFD}$	Anatase	230	0.10	3	3.04

È stata misurata l'area superficiale del campione SFD tramite analisi BET, ottenendo un valore di $230\text{m}^2/\text{g}$, che consiste in un aumento quasi dell'80% rispetto al campione di partenza. In accordo con questo, la misura della densità del campione SFD ha determinato un valore di $0.10\text{g}/\text{cm}^3$, cioè l'8% della densità del materiale calcinato.

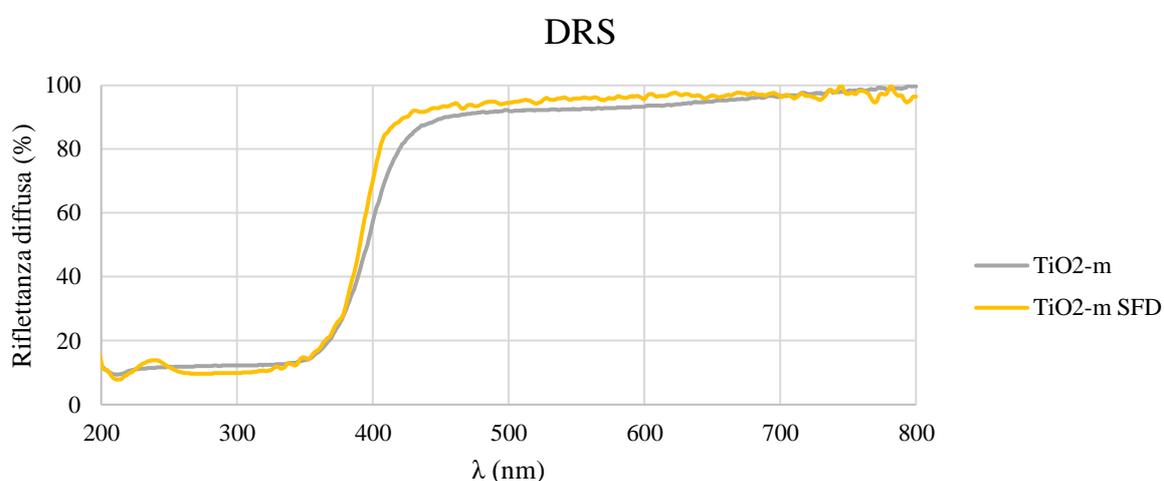


Figura 3.22. Confronto fra gli spettri DRS dei campioni $\text{TiO}_2\text{-m}$ e $\text{TiO}_2\text{-m Rutilo}$.

Grafico di Tauc

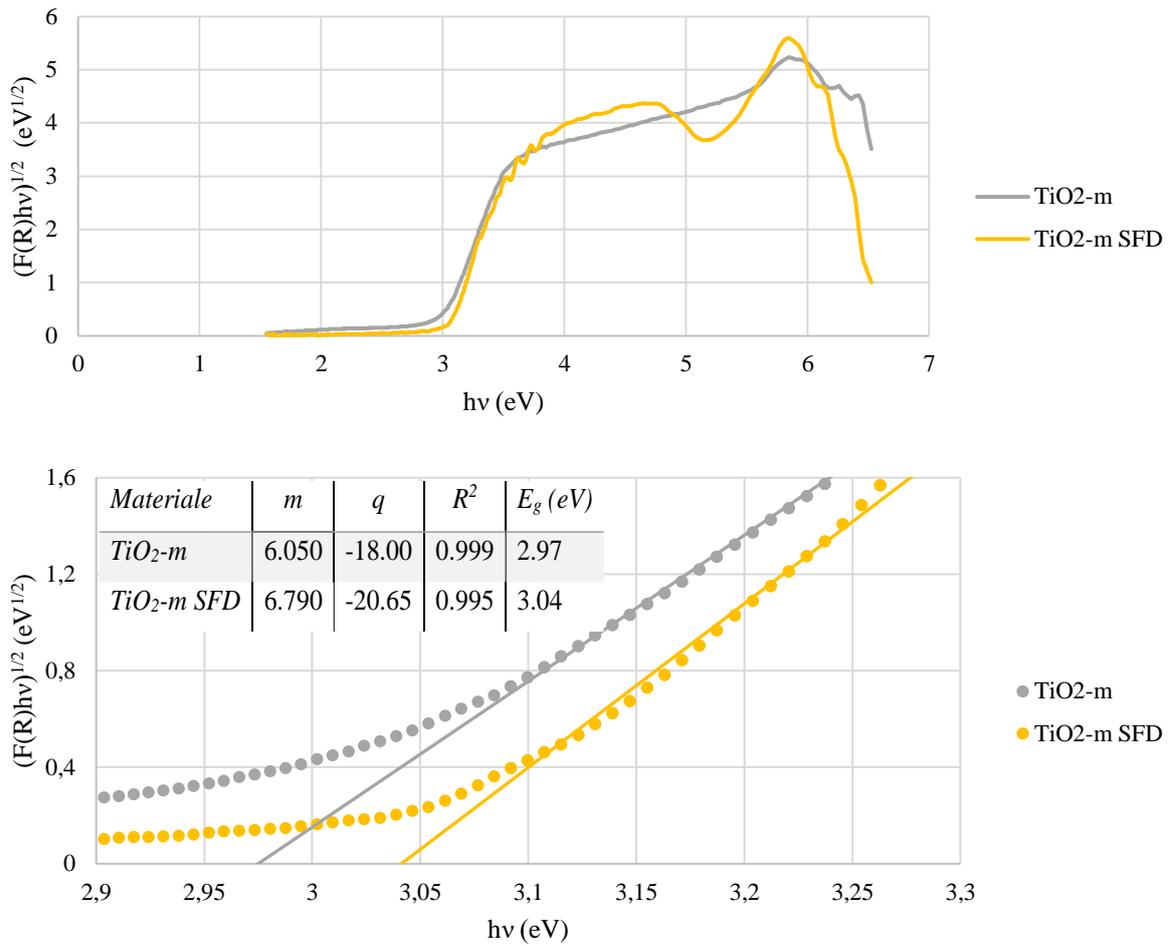


Figura 3.23. Grafico di Tauc di TiO₂-m e TiO₂-m SFD messi a confronto.

La diffrazione a raggi X ha portato ai diffrattogrammi in Figura 3.24, dai quali si può notare la stessa distribuzione di fasi nei due campioni (anatase, con tracce di rutilo e brookite).

Diffrattogrammi a raggi X

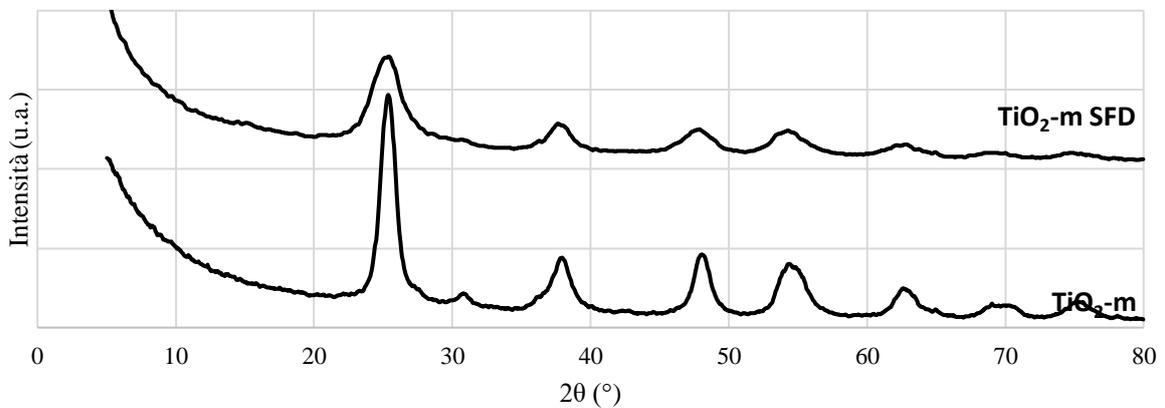


Figura 3.24. Confronto fra i diffrattogrammi a raggi X dei campioni TiO₂-m e TiO₂-m SFD.

Applicando l'equazione di Scherrer al riflesso a 25° sono state calcolate le dimensioni medie dei cristalliti. La differenza fra i risultati ottenuti (riportati in Tabella 3.5) sembra riconducibile ad un accrescimento delle dimensioni dei cristalliti durante il trattamento termico cui è stato sottoposto il campione non spray-freeze dried.

È stata misurata la trasmittanza delle sospensioni di $\text{TiO}_2\text{-m}$ SFD in funzione della concentrazione, ottenendo le curve in Figura 3.25.

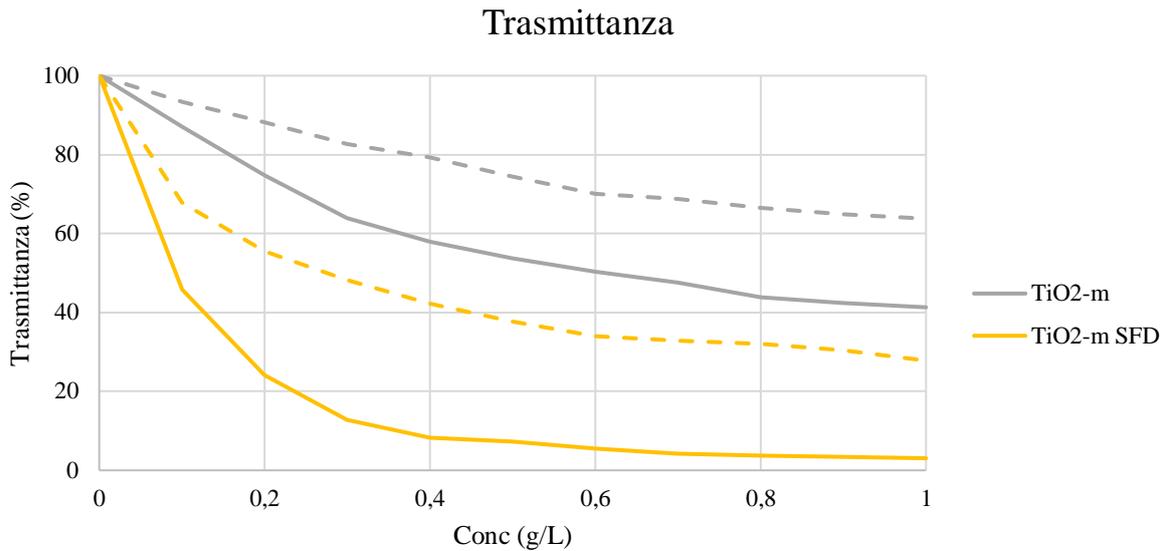


Figura 3.25. Curve di trasmittanza in funzione della concentrazione di diossido di titanio, nei range 315-400nm (linee continue) e 400-1050nm (linee tratteggiate).

La miglior dispersione del campione spray-freeze dried si riflette su una trasmittanza più bassa a tutte le concentrazioni e in entrambi i range di lunghezze d'onda.

3.3.2. Valutazione dell'attività fotocatalitica del campione spray-freeze dried

È stata infine testata l'attività fotocatalitica del sistema spray-freeze-dried. Per avere risultati confrontabili con quelli raccolti in precedenza, le condizioni di reazione sono state mantenute invariate ($C_{\text{cat}}=0.5\text{g/L}$, $T=30^\circ\text{C}$, $t=1\text{h}$, $P=1\text{atm}$). I risultati sono rappresentati in Figura 3.26.

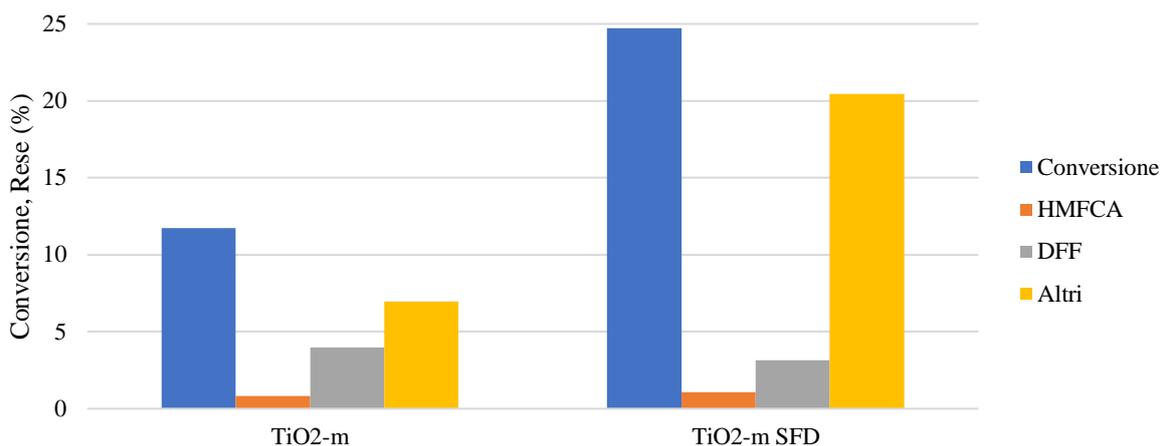


Figura 3.26. Confronto fra le prestazioni fotocatalitiche dei campioni TiO₂-m e TiO₂-m SFD. Condizioni di reazione: C_{cat}=0.5g/L, t=1h, T=30°C, P=1atm.

Le rese in DFF e HMFCA sono pressoché uguali per i due campioni, ma la conversione è nettamente superiore per il campione spray-freeze dried.

3.4. Effetto dell'aggiunta di un secondo componente

Il processo di spray-freeze drying della titania sintetizzata via microemulsione, senza che questa venisse essiccata o calcinata (in pasta, indicata come TiO₂-mp), ha permesso di ottenere un campione molto meno aggregato, perciò è stata indagata la possibilità di aggiungere un secondo componente al sistema, al fine di creare un materiale nanocomposito. I due materiali presi in considerazione sono silice e ceria. La ceria è in grado di incrementare le prestazioni fotocatalitiche della titania.[6] La silice è in grado di adsorbire alcoli, aumentando la loro disponibilità in prossimità dei siti attivi del catalizzatore.[7] Inoltre la silice è comunemente utilizzata come agente disperdente per migliorare la qualità del prodotto di spray-freeze drying.

Tabella 3. 6. Proprietà dei materiali di partenza per lo spray-freeze drying

<i>Materiale</i>	<i>A_{sup} (m²/g)</i>	<i>ρ (g/cm³)</i>	<i>φ (nm)</i>
<i>TiO₂-m SFD</i>	230	0.10	3
<i>SiO₂ LUDOX HS-40</i>	220	0.15	12
<i>CeO₂</i>	30	0.53	<50

3.4.1. Preparazione dei campioni compositi

Affinché la formazione del nanocomposito sia efficace, è necessario che le sospensioni abbiano due potenziali ζ di segno opposto, così da favorire l'eterocoagulazione. Per verificare questo, è stato misurato il potenziale ζ di ognuna delle sospensioni al variare del pH, e i risultati sono

riportati in Figura 3.27. In base ai risultati ottenuti è stato scelto il valore di pH di lavoro, al quale le sospensioni mostrano potenziale ζ di segno opposto. Quindi, per ogni campione è stato comunque scelto un pH acido per favorire l'eterocoagulazione.

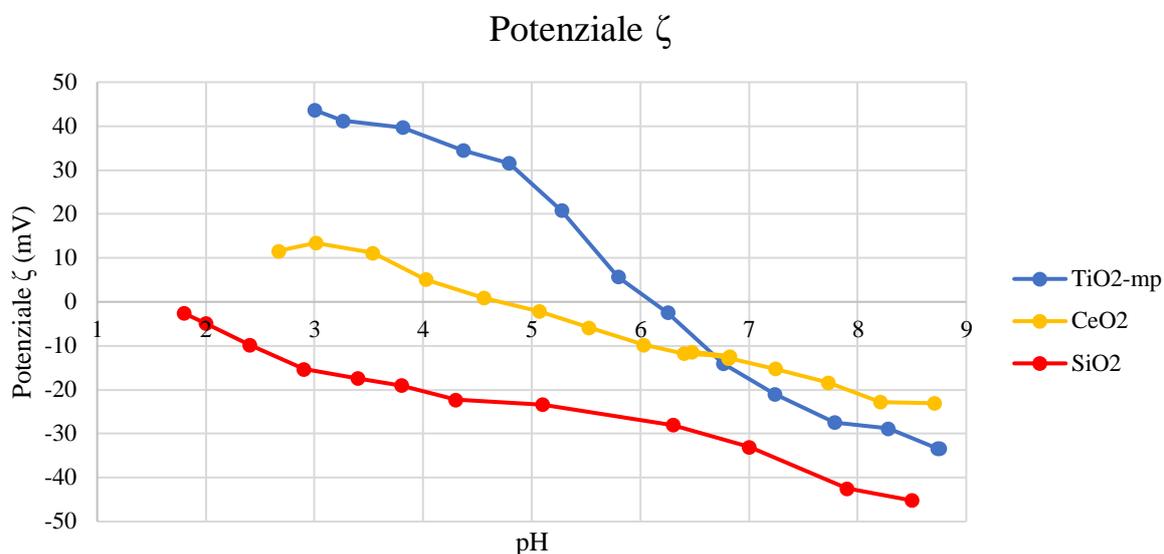


Figura 3.27. Effetto del pH sul potenziale ζ dei materiali utilizzati per lo spray-freeze drying.

Svolte le valutazioni preliminari, sono stati preparati i campioni compositi via spray. I campioni vengono denominati utilizzando una sigla contenente per ogni ossido presente il simbolo del suo elemento centrale, seguito dalla percentuale in peso dell'ossido nel campione. I campioni preparati sono riportati in Tabella 3.7.

Tabella 3.7. Nanocompositi preparati via spray-freeze drying

Campione	TiO ₂ wt%	CeO ₂ wt%	SiO ₂ wt%
Ti50Si50	50	0	50
Ti25Si75	25	0	75
Ti15Si85	15	0	85
Ti85Ce15	85	15	0
Ti70Ce30	70	30	0
Ti21Ce4Si75	21	4	75
Ti19Ce6Si75	19	6	75

Per ognuno dei campioni preparati, è stato determinato il potenziale ζ in funzione del pH. Le curve ottenute sono riportate da Figura 3.28 a Figura 3.30.

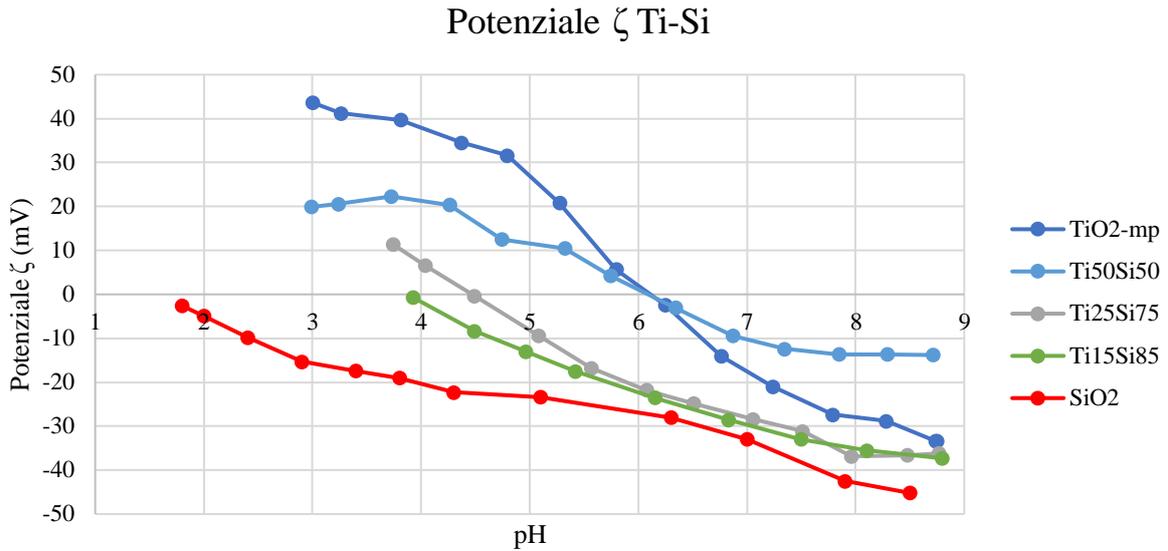


Figura 3.28. Effetto del pH sul potenziale ζ delle sospensioni a base di $\text{TiO}_2\text{-mp}$ e SiO_2 .

I campioni a base di $\text{TiO}_2\text{-mp}$ e SiO_2 mostrano un andamento corrispondente alla composizione, man mano che si aggiunge SiO_2 ci si avvicina al comportamento della SiO_2 da sola, che mostra un potenziale ζ negativo in tutto l'intervallo di pH. Si ipotizza quindi di avere una struttura tipo “matrix encapsulation” dove le due fasi sono omogeneamente distribuite. Si esclude l'ottenimento di una struttura core-shell.[8] È probabile che ciò sia dovuto dalle dimensioni simile che mostrano le due fasi, 3 e 12 nm per TiO_2 e SiO_2 , rispettivamente.

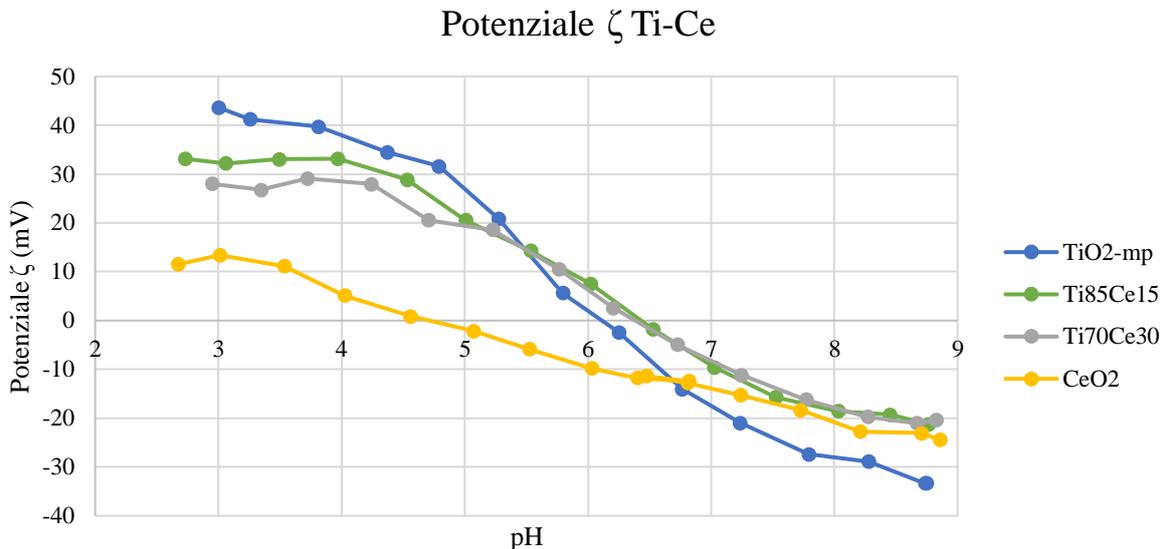


Figura 3.29 Effetto del pH sul potenziale ζ delle sospensioni a base di $\text{TiO}_2\text{-mp}$ e CeO_2 .

I campioni a base di TiO_2 -mp e CeO_2 mostrano un andamento del potenziale ζ molto simile a quello della titania, lasciando supporre che le particelle di CeO_2 vengano ricoperte dalla fase nanoparticellare di TiO_2 .

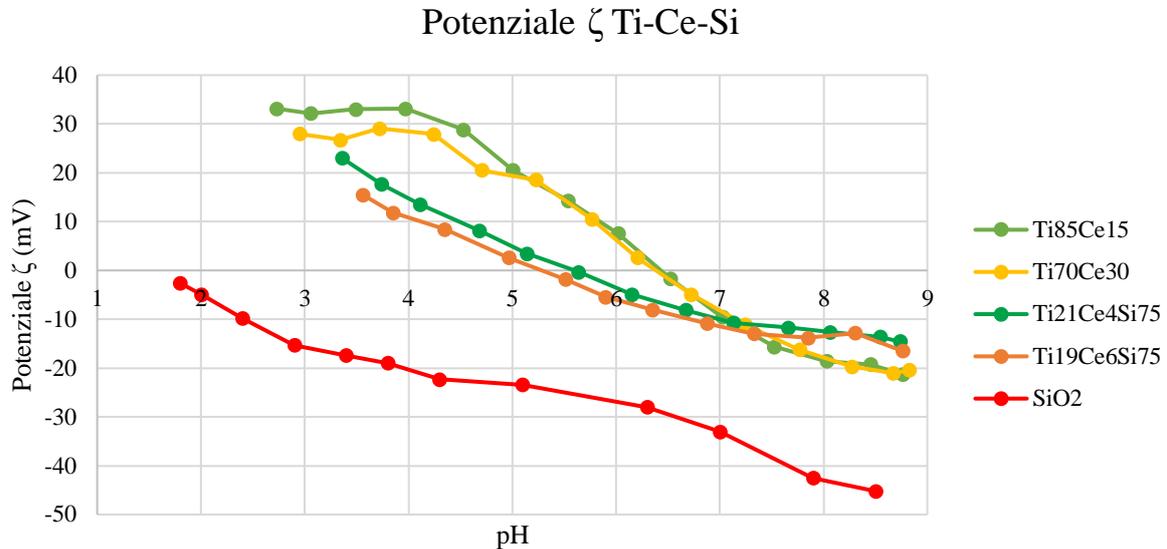


Figura 3.30. Effetto del pH sul potenziale ζ delle sospensioni a base di TiO_2 -mp, SiO_2 e CeO_2 .

Sulla base dei dati rappresentati in Figura 3.30 ed essendo i campioni ternari preparati aggiungendo prima titania e ceria, e poi sgocciolando la silice, è presumibile che si sia formato prima un aggregato titania-ceria, e che successivamente la silice sia andata a legarsi ad essi. I valori di potenziale ζ rimangono molto più simili alla titania di quanto lascerebbe presumere la sua frazione ponderale. Questo suggerisce quindi che la superficie del campione sia principalmente composta da titania.

3.4.2. Caratterizzazione dei materiali compositi

Preparati i campioni, questi sono stati osservati tramite microscopia SEM e caratterizzati tramite spettroscopia EDX per verificare che non siano avvenuti evidenti fenomeni di segregazione dei diversi ossidi utilizzati. Le micrografie SEM sono riportate da Figura 3.31 a Figura 3.33, mentre le mappe EDX sono riportate da Figura 3.34 a Figura 3.36.

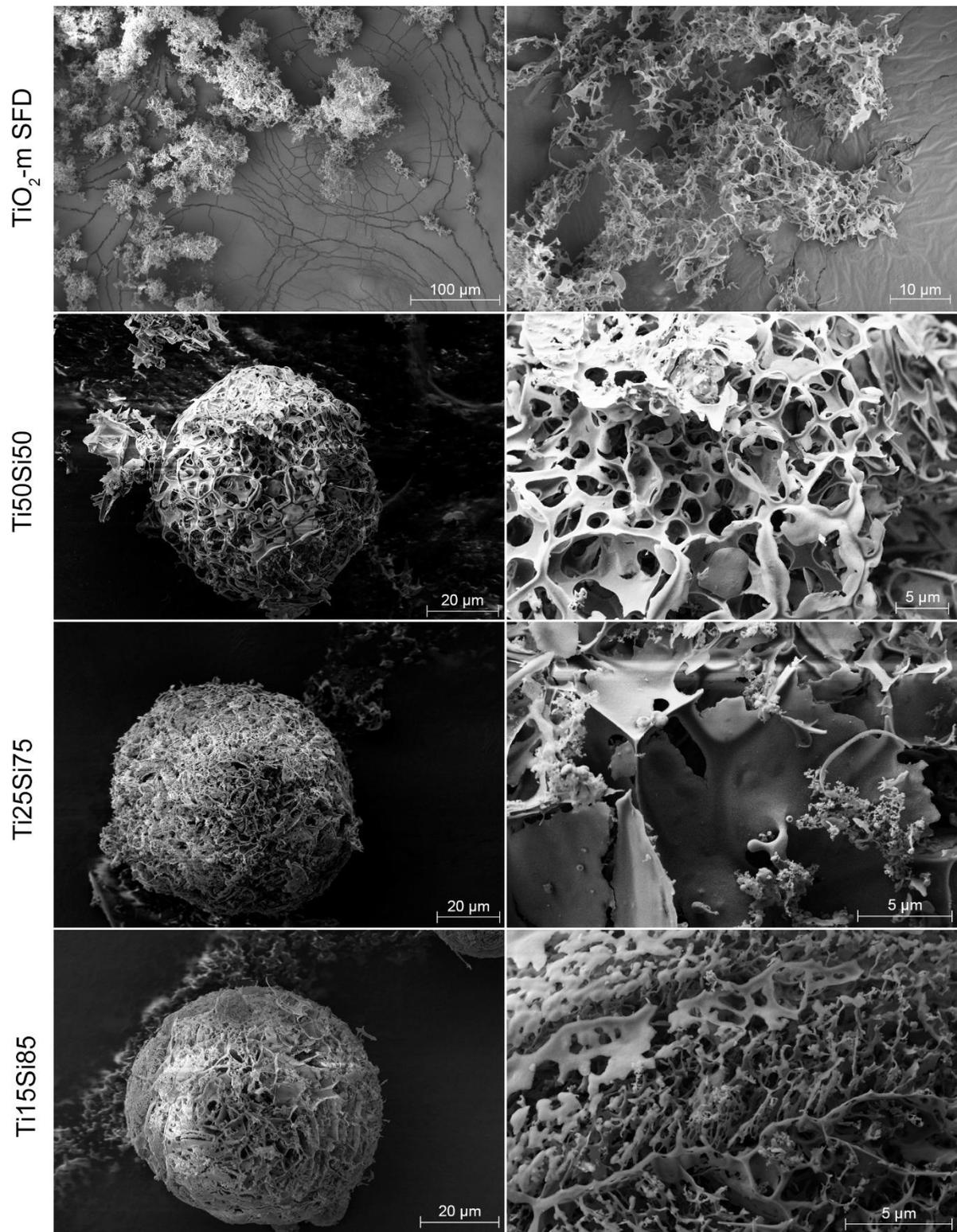


Figura 3.31. Micrografie SEM dei campioni a base di $\text{TiO}_2\text{-mp}$ e SiO_2 . Immagini ad elettroni secondari.

Dalle micrografie in Figura 3.31 si può notare che, all'aumentare del contenuto di silice, i campioni assumono una forma più regolare e sferica. Questo è riconducibile all'effetto legante della silice, già noto in letteratura.[1]

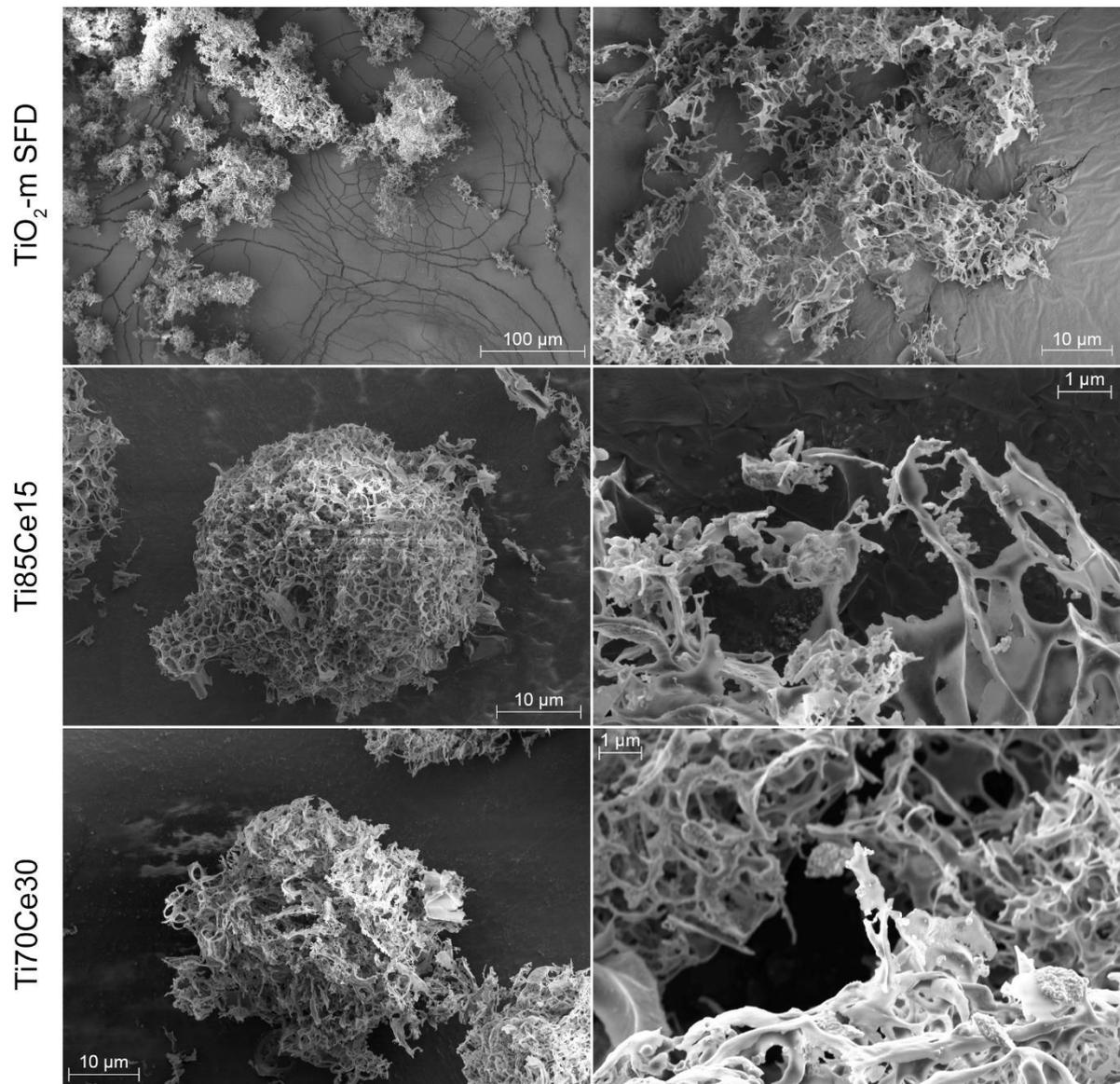


Figura 3.32. Micrografie SEM dei campioni a base di TiO₂-mp e CeO₂. Immagini ad elettroni secondari.

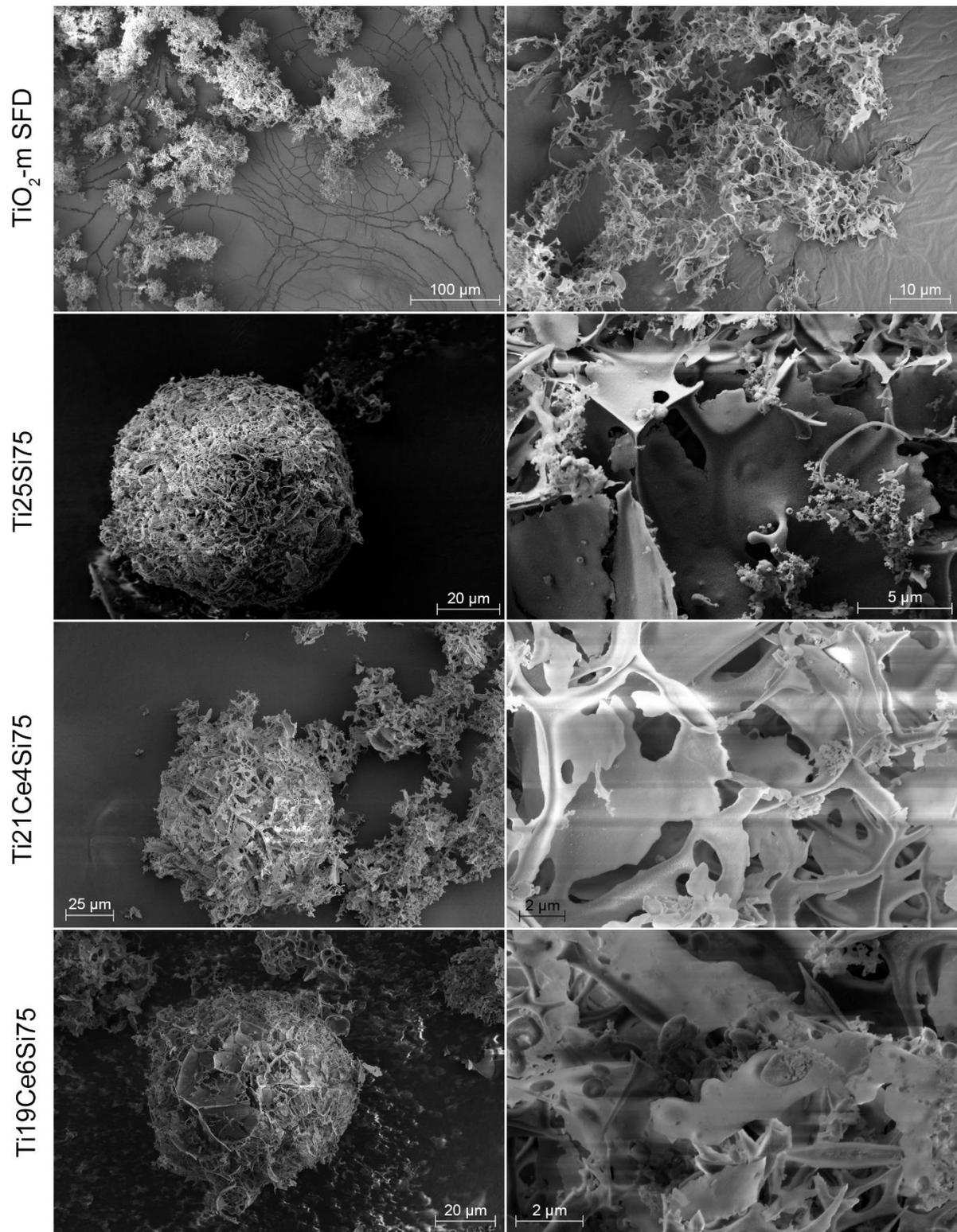


Figura 3.33. Micrografie SEM dei campioni a base di TiO₂-mp, CeO₂ e SiO₂. Immagini ad elettroni secondari.

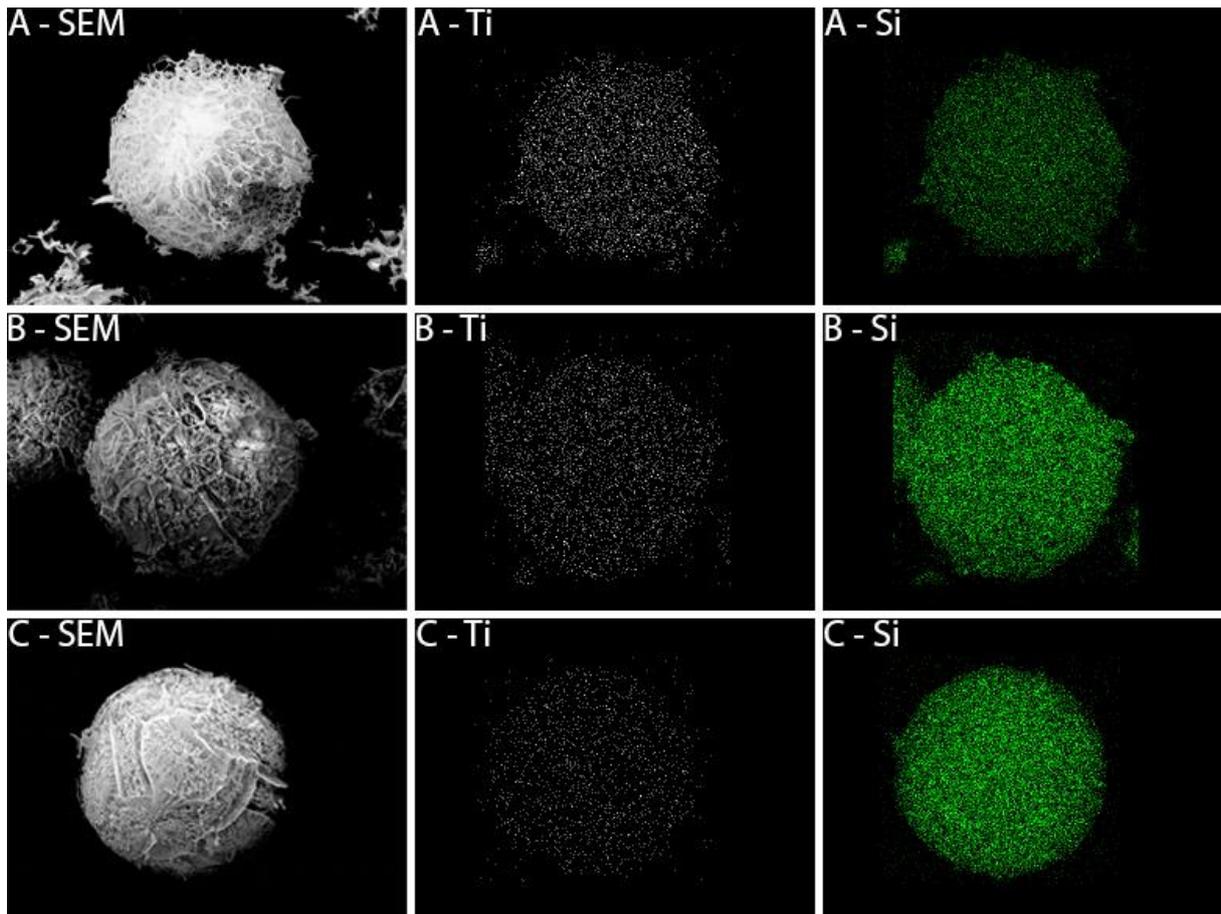


Figura 3.34. Mappe EDX dei campioni Ti50Si50 (A), Ti25Si75 (B) e Ti15Si85 (C).
In ordine da sinistra a destra, immagine SEM, mappa del Ti (in bianco) e mappa del Si (in verde).

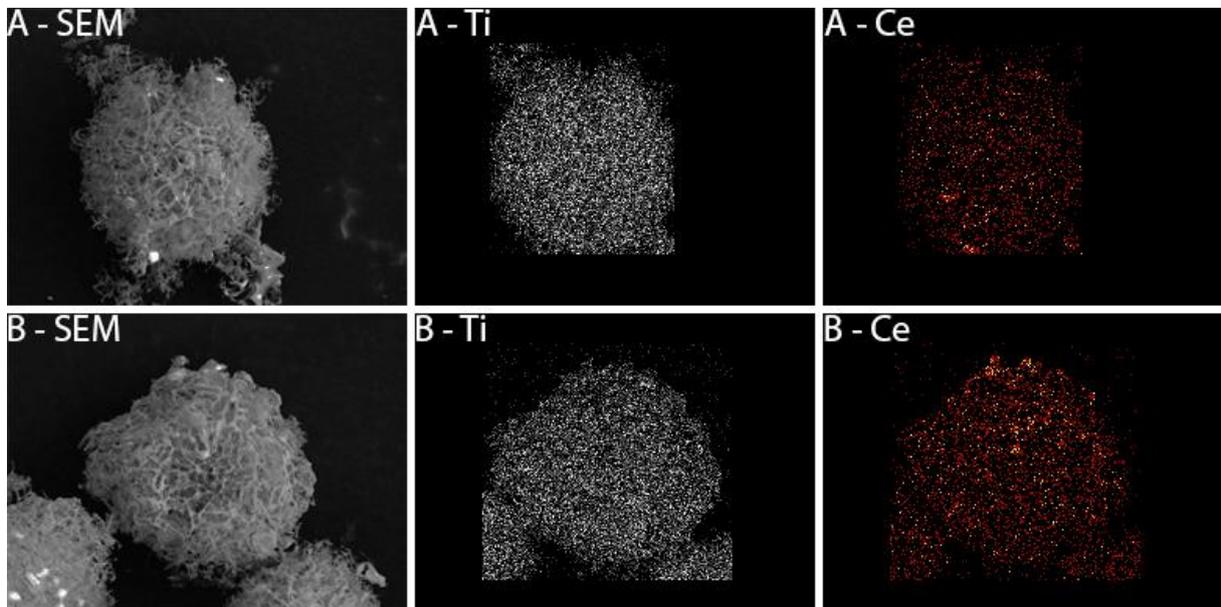


Figura 3.35. Mappe EDX dei campioni Ti85Ce15 (A) e Ti70Ce30 (B).
In ordine da sinistra a destra, immagine SEM, mappa del Ti (in bianco) e mappa del Ce (in rosso).

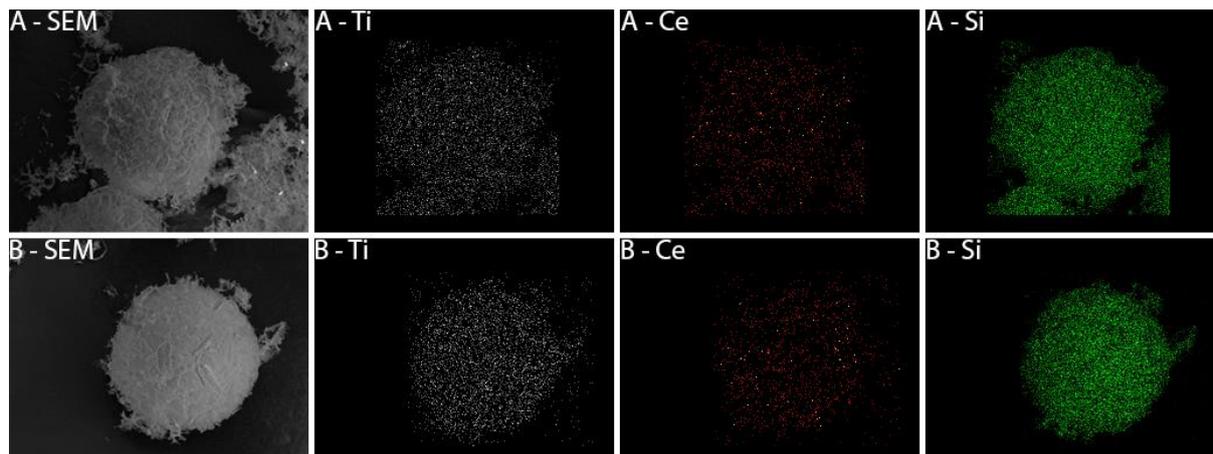


Figura 3.36. Mappe EDX dei campioni $Ti_{21}Ce_4Si_{75}$ (A) e $Ti_{19}Ce_6Si_{75}$ (B). In ordine da sinistra a destra, immagine SEM, mappa del Ti (in bianco), mappa del Ce (in rosso) e mappa del Si (in verde).

Le mappe EDX mostrano una distribuzione omogenea delle fasi e non si evidenziano fenomeni di segregazione in nessuno dei campioni. Questo lascia presumere che l'eterocoagulazione dei diversi ossidi sia avvenuta con successo.

Sono state successivamente determinate densità apparenti e aree superficiali specifiche dei diversi campioni. I risultati sono riportati in Tabella 3.8.

Tabella 3.8. Densità apparenti (ρ), aree superficiali specifiche (A_{sup}) e punti isoelettrici (IEP) dei nanocompositi preparati via spray-freeze drying.

<i>Campione</i>	ρ (g/cm^3)	A_{sup} (m^2/g)	<i>IEP</i>
<i>TiO₂-m SFD</i>	0.10	230	6.11
<i>Ti₅₀Si₅₀</i>	0.051	250	6.09
<i>Ti₂₅Si₇₅</i>	0.039	240	4.47
<i>Ti₁₅Si₈₅</i>	0.027	210	3.87
<i>SiO₂ HS-40</i>	0.15	220	<1.8
<i>TiO₂-m SFD</i>	0.10	230	6.11
<i>Ti₈₅Ce₁₅</i>	0.038	200	6.43
<i>Ti₇₀Ce₃₀</i>	0.040	170	6.38
<i>CeO₂</i>	0.53	30	4.70
<i>Ti₂₅Si₇₅</i>	0.039	240	4.47
<i>Ti₂₁Ce₄Si₇₅</i>	0.035	230	5.55
<i>Ti₁₉Ce₆Si₇₅</i>	0.027	250	5.31
<i>CeO₂</i>	0.53	30	4.70

3.4.3. Valutazione dell'attività fotocatalitica dei materiali composti

Sono state infine testate le prestazioni fotocatalitiche dei nanocompositi preparati, ottenendo i risultati riportati in Figura 3.37. Le condizioni di reazione sono le stesse utilizzate in precedenza ($C_{cat}=0.5g/L$, $T=30^{\circ}C$, $t=1h$, $P=1atm$).

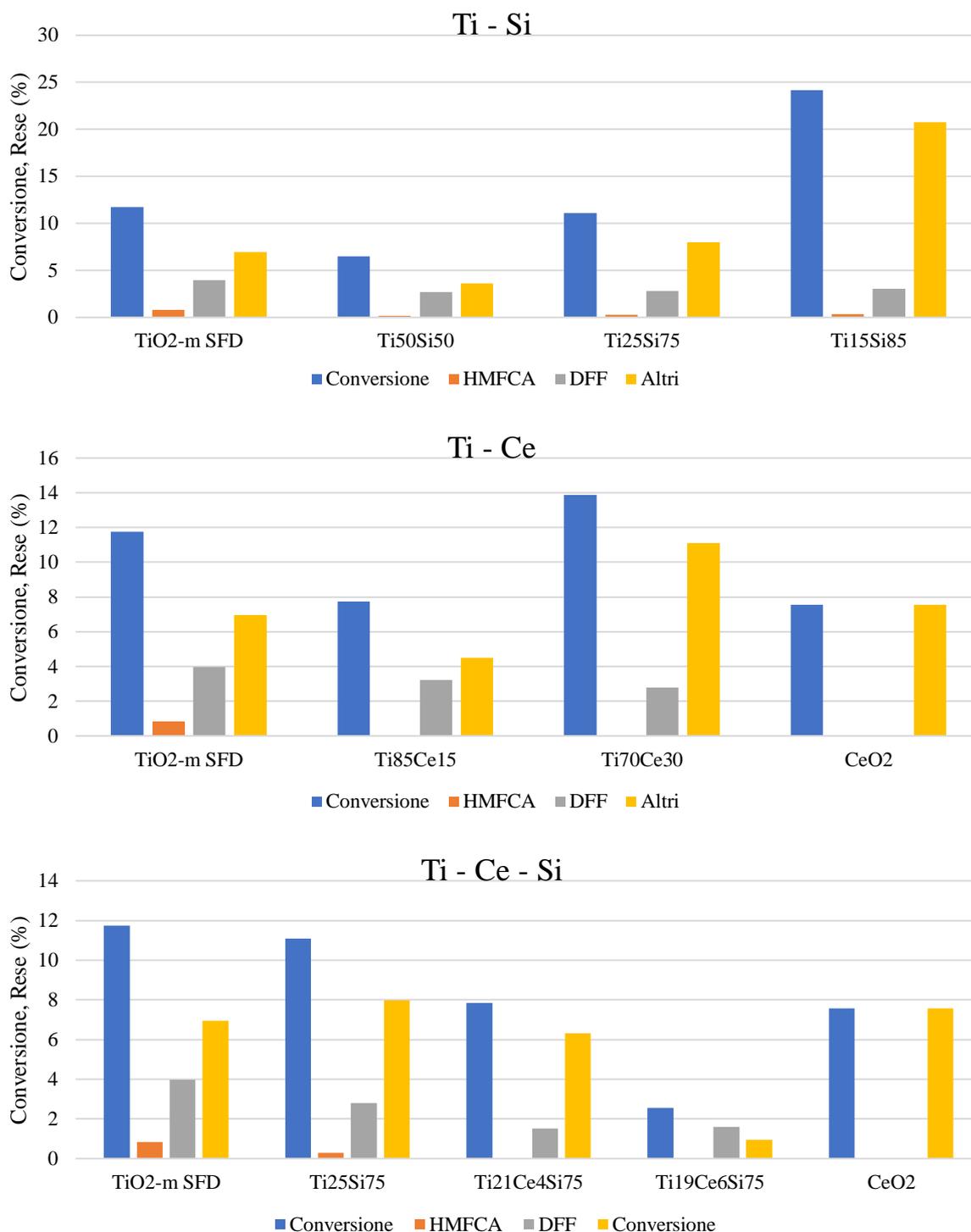


Figura 3.37. Confronto fra le prestazioni fotocatalitiche dei campioni preparati via SFD. Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $t=1h$, $T=30^{\circ}C$, $P=1atm$.

Le prestazioni fotocatalitiche dei composti preparati via SFD sono in generale peggiori di quelle del campione $\text{TiO}_2\text{-m}$ SFD, ma si possono osservare trend interessanti. In Figura 3.38 si può notare un aumento della conversione al diminuire del contenuto di titania nei campioni Ti-Si.

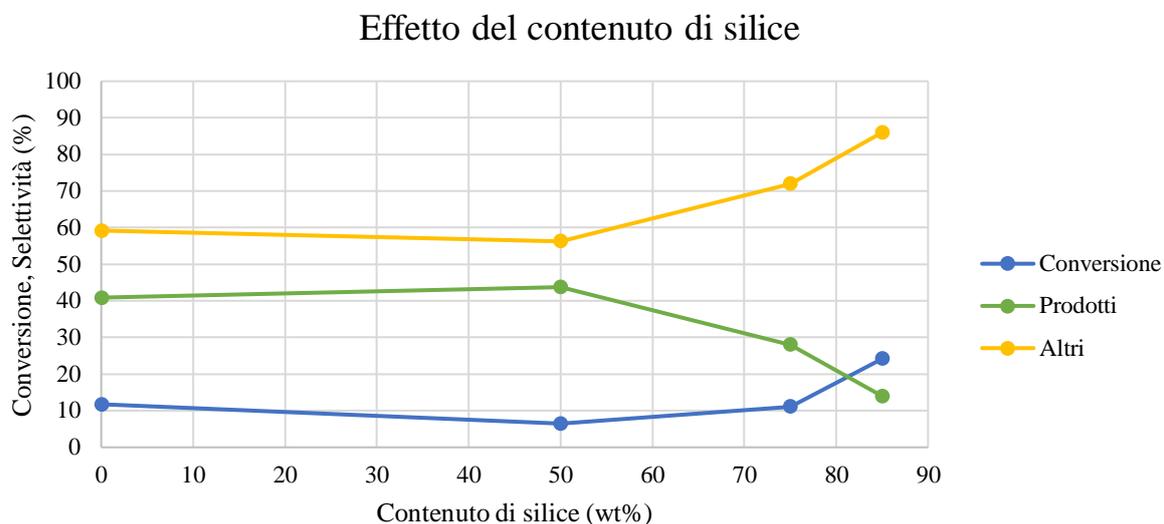


Figura 3.38. Effetto del contenuto di silice sulle prestazioni fotocatalitiche dei campioni a base di $\text{TiO}_2\text{-mp}$ e SiO_2 .

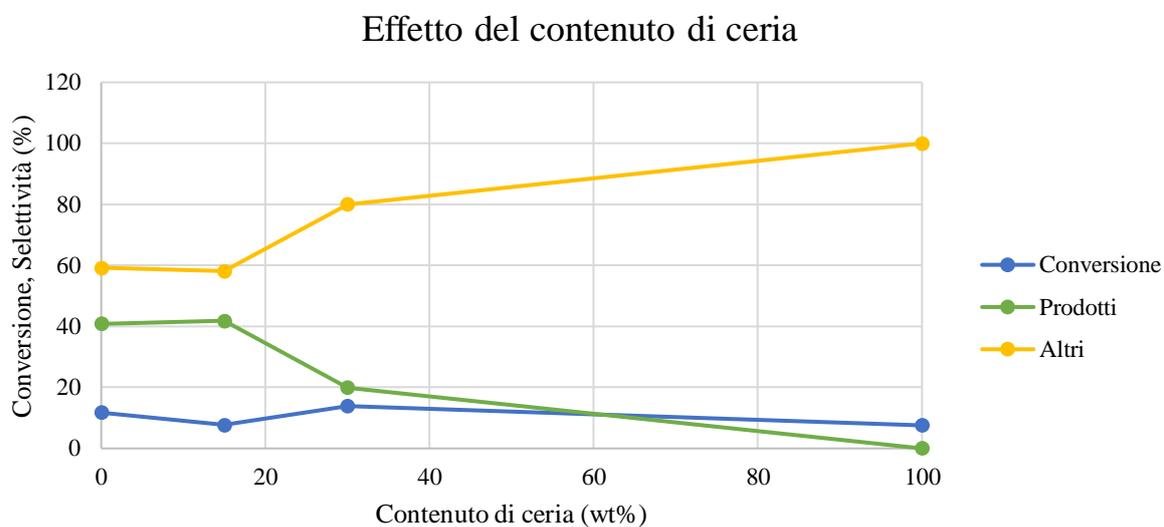


Figura 3.39. Effetto del contenuto di ceria sulle prestazioni fotocatalitiche dei campioni a base di $\text{TiO}_2\text{-mp}$ e CeO_2 .

Effetto del contenuto di ceria nei campioni Ti-Ce-Si

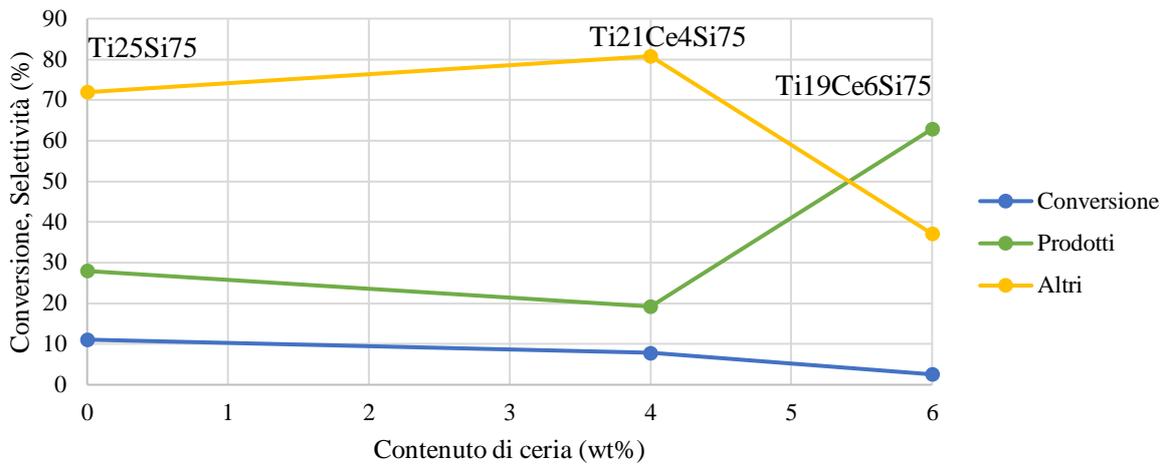


Figura 3.40. Effetto del contenuto di ceria sulle prestazioni fotocatalitiche dei campioni a base di TiO₂-mp, CeO₂ e SiO₂.

3.5. Effetto della decorazione con nanoparticelle metalliche

Per indagare sull'effetto dell'aggiunta di nanoparticelle metalliche al sistema fotocatalitico sono stati preparati due tipi di sospensioni: nanoparticelle monometalliche di oro e bimetalliche con composizione Au₃Cu₁. I tipi di nanoparticelle sono stati scelti a seguito di studi pregressi interni al dipartimento. La deposizione delle nanoparticelle sui supporti è avvenuta contestualmente al processo di spray-freeze drying, utilizzando la sospensione di nanoparticelle come fase liquida per la preparazione del campione per lo spray. Oltre alla titania preparata via microemulsione, è stato usato come supporto anche il campione Ti15Si85, per la sua alta attività fotocatalitica. I campioni sono stati preparati con un contenuto di metallo dell'1.5wt%. I campioni preparati sono elencati in Tabella 3.9.

Tabella 3.9. Campioni con nanoparticelle metalliche preparati per Spray-Freeze Drying.

<i>Campione</i>	<i>Nanoparticelle</i>	<i>Supporto</i>
<i>Au/TiO₂-m</i>	Au	TiO ₂ -m
<i>Au₃Cu₁/TiO₂-m</i>	Au ₃ Cu ₁	TiO ₂ -m
<i>Au₃Cu₁/Ti15Si85</i>	Au ₃ Cu ₁	Ti15Si85

3.5.1. Caratterizzazione dei campioni decorati

Una volta preparati i campioni, questi sono stati osservati tramite microscopia SEM, ottenendo le immagini in Figura 3. 41 e Figura 3.42. I campioni Au/TiO₂-m e Au₃Cu₁/TiO₂-m sono stati ulteriormente caratterizzati tramite microscopia TEM, ottenendo rispettivamente le immagini in Figura 3.43 e in Figura 3.44.

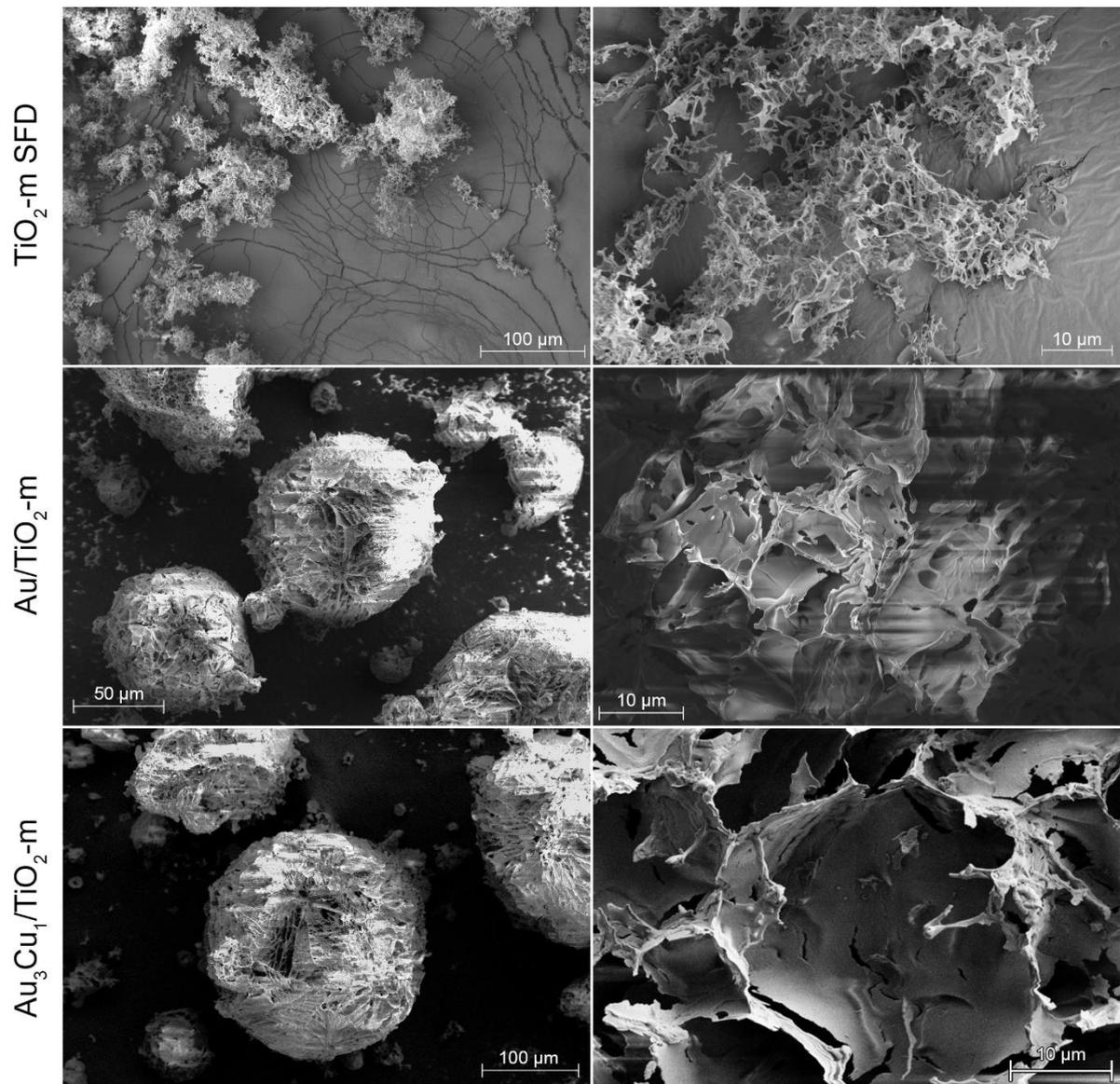


Figura 3. 41. Micrografie SEM dei campioni a base di $\text{TiO}_2\text{-m}$ decorata con nanoparticelle metalliche. Immagini ad elettroni secondari.

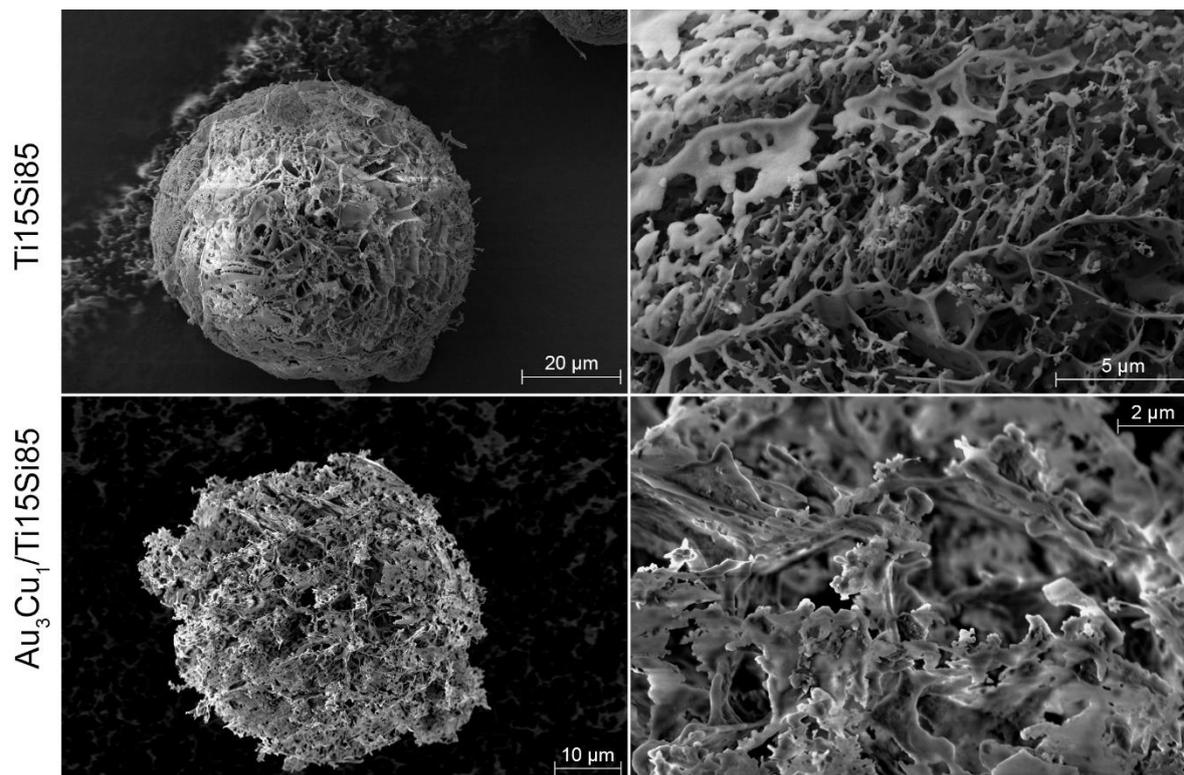


Figura 3.42. Micrografie SEM del campione a base di Ti15Si85 decorato con nanoparticelle metalliche. Immagini ad elettroni secondari.

Le immagini SEM suggeriscono che l'introduzione delle nanoparticelle non modifica il processo di spray-freeze drying, infatti la struttura morfologica dei granuli è fortemente riconducibile a quelle dei corrispondenti granuli di supporto non decorato.

Dalle immagini HAADF-STEM sono state misurate le dimensioni delle nanoparticelle, ottenendo le distribuzioni riportate assieme alle micrografie e i risultati riportati in Tabella 3.10.

Tabella 3.10. Dimensione delle nanoparticelle misurate da immagini HAADF-STEM. n : numero di particelle misurate; \bar{d} : diametro medio delle nanoparticelle; σ : deviazione standard; γ : fattore di asimmetria.

<i>Campione</i>	n	\bar{d} (nm)	σ (nm)	γ
<i>Au/TiO₂-m</i>	450	4.54	1.80	0.86
<i>Au₃Cu₁/TiO₂-m</i>	404	4.62	2.05	0.68

Le nanoparticelle non supportate hanno dimostrato in studi precedenti di avere un diametro medio di 4nm. Dal confronto fra questo valore di riferimento e i risultati ottenuti è possibile concludere che il processo di spray-freeze drying non ha comportato un accrescimento apprezzabile della dimensione delle particelle metalliche.

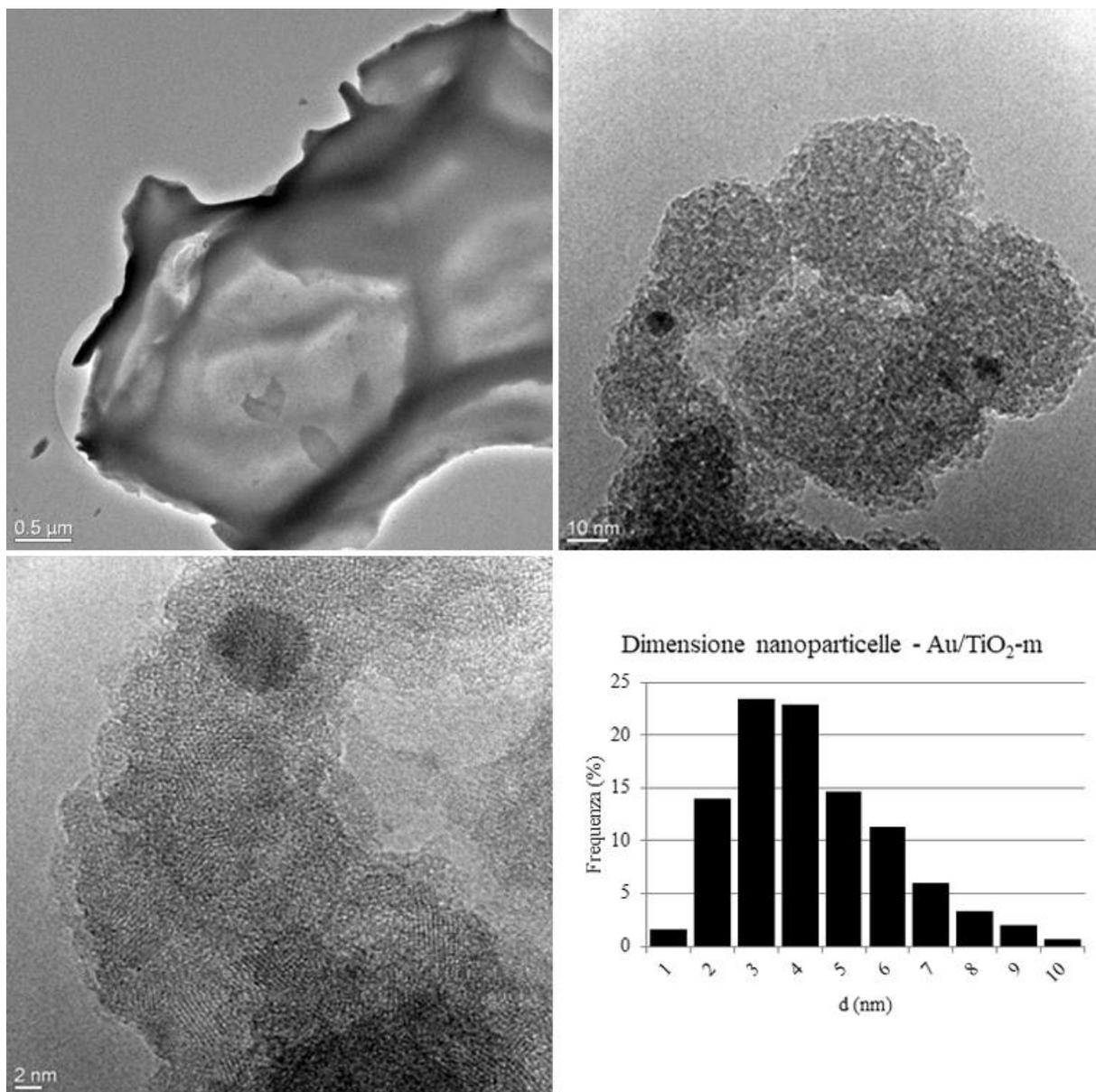


Figura 3.43. Immagini STEM e distribuzione della dimensione delle nanoparticelle (in basso a destra) del campione Au/TiO₂-m.

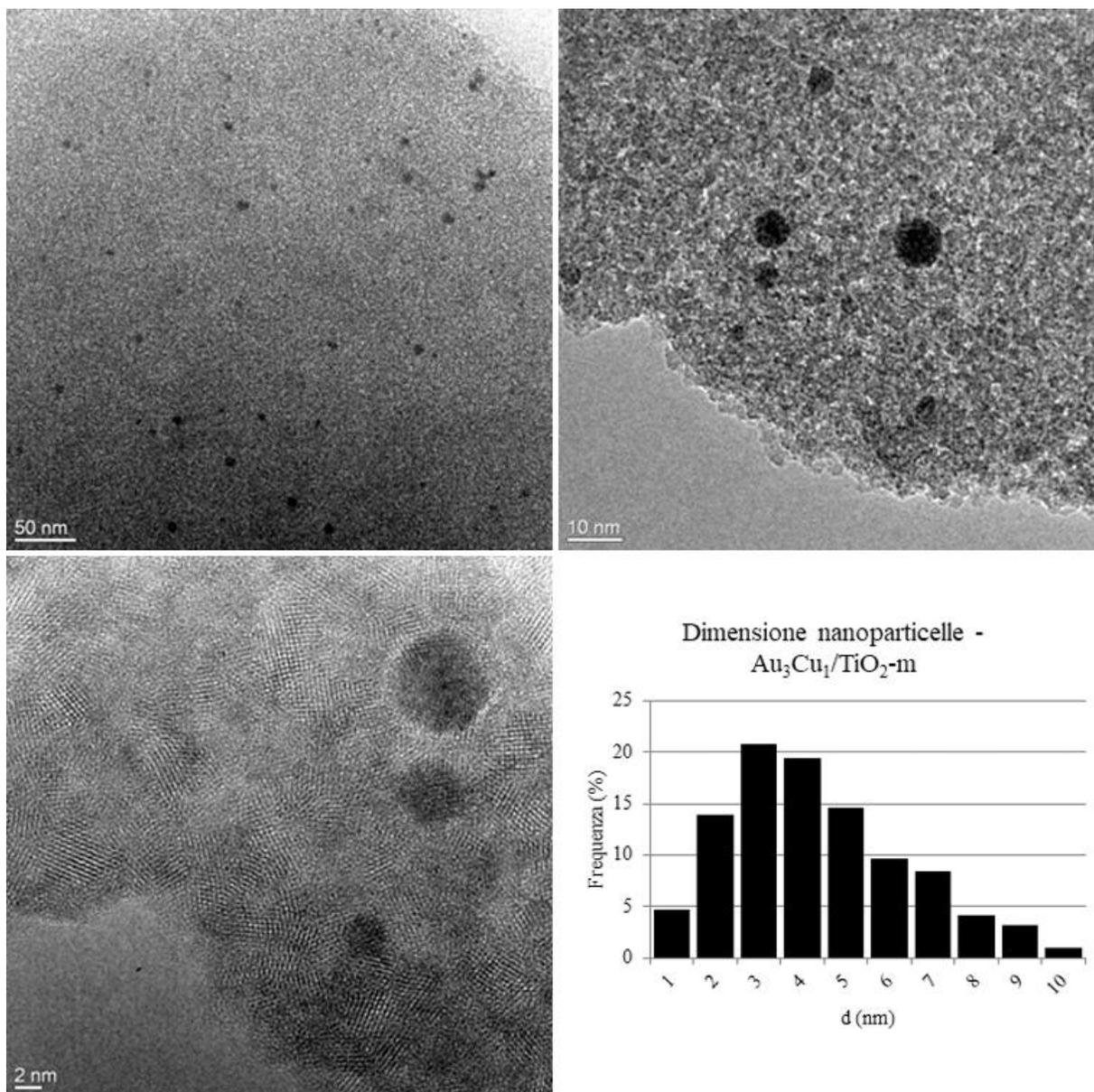


Figura 3.44. Immagini STEM e distribuzione della dimensione delle nanoparticelle (in basso a destra) del campione $\text{Au}_3\text{Cu}_1/\text{TiO}_2\text{-m}$.

Tabella 3.11. Densità apparenti (ρ) e aree superficiali specifiche (A_{sup}) dei campioni decorati con nanoparticelle metalliche.

Campione	ρ (g/cm^3)	A_{sup} (m^2/g)
$\text{TiO}_2\text{-m SFD}$	0.10	230
$\text{Au}/\text{TiO}_2\text{-m}$	0.067	180
$\text{Au}_3\text{Cu}_1/\text{TiO}_2\text{-m}$	0.093	180
Ti15Si85	0.027	210
$\text{Au}_3\text{Cu}_1/\text{Ti15Si85}$	0.044	140

Sono state misurate le aree superficiali specifiche e le densità dei campioni preparati, ottenendo i risultati riportati in Tabella 3.11.

3.5.2. Valutazione dell'attività fotocatalitica dei campioni decorati

I campioni sono stati infine testati nel fotoreattore, mantenendo le stesse condizioni di reazione utilizzate fino ad ora, per avere risultati quanto possibile confrontabili ($C_{cat}=0.5g/L$, $T=30^{\circ}C$, $t=1h$, $P=1atm$). I risultati ottenuti sono rappresentati in Figura 3.45.

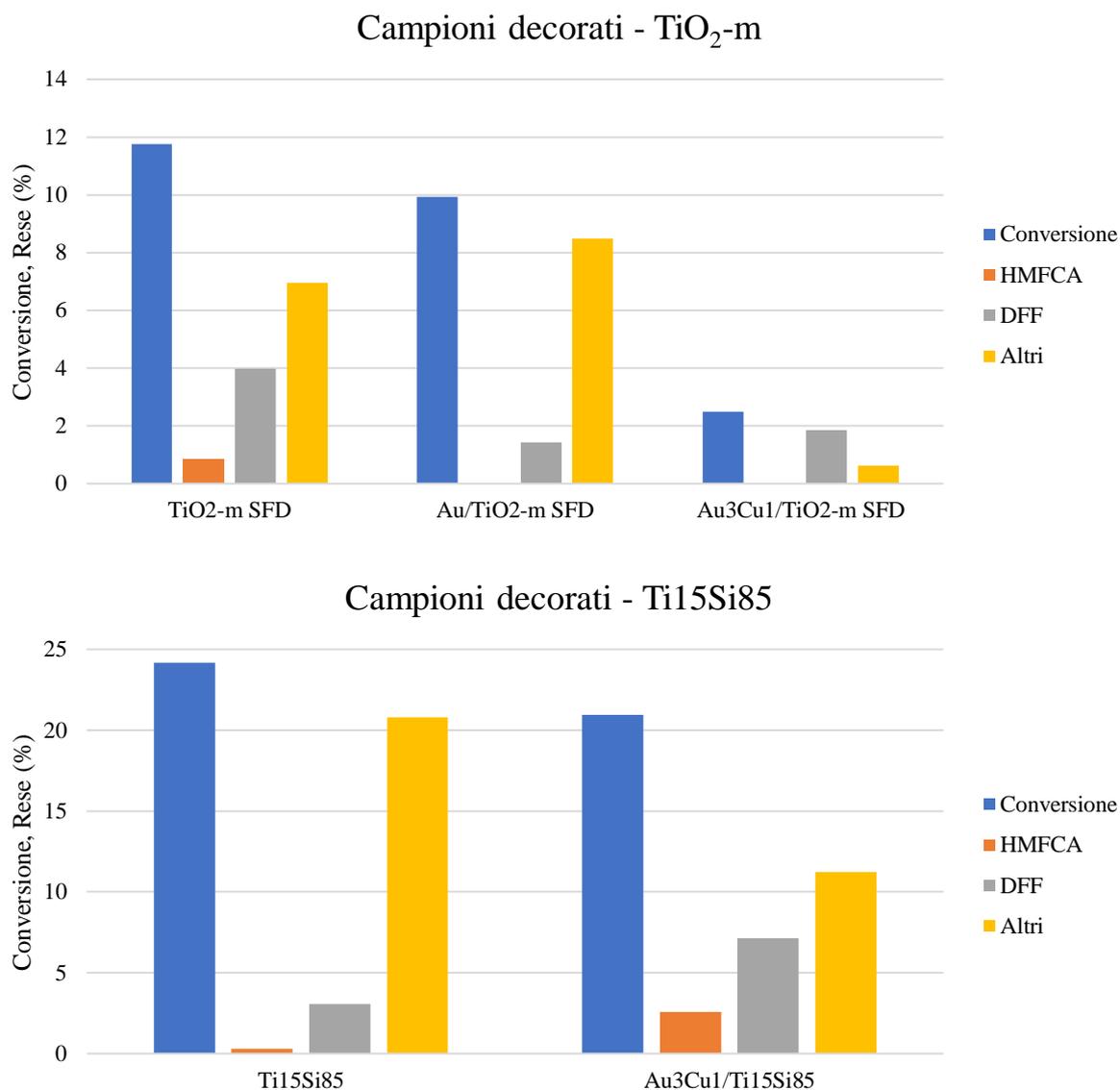


Figura 3.45. Prestazioni fotocatalitiche dei campioni decorati con nanoparticelle metalliche. Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $t=1h$, $T=30^{\circ}C$, $P=1atm$.

Il campione TiO₂-m SFD ha mostrato prestazioni fotocatalitiche migliori dei rispettivi campioni decorati. La conversione e le rese nei prodotti di ossidazione selettiva sono maggiori, e rispetto al campione decorato con particelle monometalliche, la resa nei prodotti di ossidazione non selettiva è minore. Il campione decorato con particelle bimetalliche mostra un'alta selettività nella produzione di DFF (75%), ma a fronte di una conversione molto bassa (2.5%). Il

comportamento dei campioni decorati è attribuibile al quantitativo di materiale organico presente nella sospensione delle nanoparticelle, che va a depositarsi sulla superficie della titania.

Il campione Ti15Si85 è stato scelto come confronto nel processo di decorazione per la sua capacità di conversione dell'HMF insolitamente alta, seppure portasse a rese nei prodotti di ossidazione selettiva molto basse. A seguito della decorazione con nanoparticelle bimetalliche, la conversione è diminuita di qualche punto percentuale, ma le rese sono nel complesso quasi triplicate.

3.5.3. Studio del meccanismo

Al fine di evidenziare eventuali differenze nel meccanismo fotocatalitico promosso dai catalizzatori decorati e non, sono stati nuovamente svolti test di reattività in presenza degli scavenger utilizzati in precedenza e riportati in Tabella 3.12. I risultati dei test sono rappresentati in Figura 3.46.

Tabella 3.12. Scavengers utilizzati per la determinazione delle specie attive nel meccanismo fotoossidativo.[3][4]

<i>Scavenger</i>	<i>Bersaglio</i>
<i>Isopropanolo</i>	$\cdot\text{OH}$
<i>p-Benzochinone</i>	e^-
<i>EDTA</i>	h^+

Il campione Au/TiO₂-m (Figura 3.46 A) presenta lo stesso comportamento presentato dal campione TiO₂-m non decorato nel capitolo 3.2.3. Studio del meccanismo di reazione, suggerendo che gli elettroni fotoattivati e/o i radicali $\cdot\text{O}_2^-$ da essi derivanti siano i principali responsabili dell'ossidazione selettiva, e che le lacune elettroniche e i radicali $\cdot\text{OH}$ da esse generati siano i principali fattori della decomposizione dell'HMF.

I risultati relativi al campione Au₃Cu₁/TiO₂-m (Figura 3.46 B) presenta una conversione quasi assente, e sia lo scavenger per elettroni fotoeccitati sia lo scavenger per vacanze elettroniche aumentano fortemente la conversione, ma non le rese. Questo suggerisce che la possibilità che le nanoparticelle depositate su questo campione promuovano la ricombinazione di elettroni e vacanze, senza favorire l'ossidazione selettiva.

Il campione Au₃Cu₁/Ti15Si85 presenta lo stesso comportamento del campione Au/TiO₂-m, ma il benzochinone riduce la conversione, probabilmente per lo stesso motivo illustrato in precedenza: assorbendo nell'UV, lo scavenger inibisce la fotoattivazione della titania.

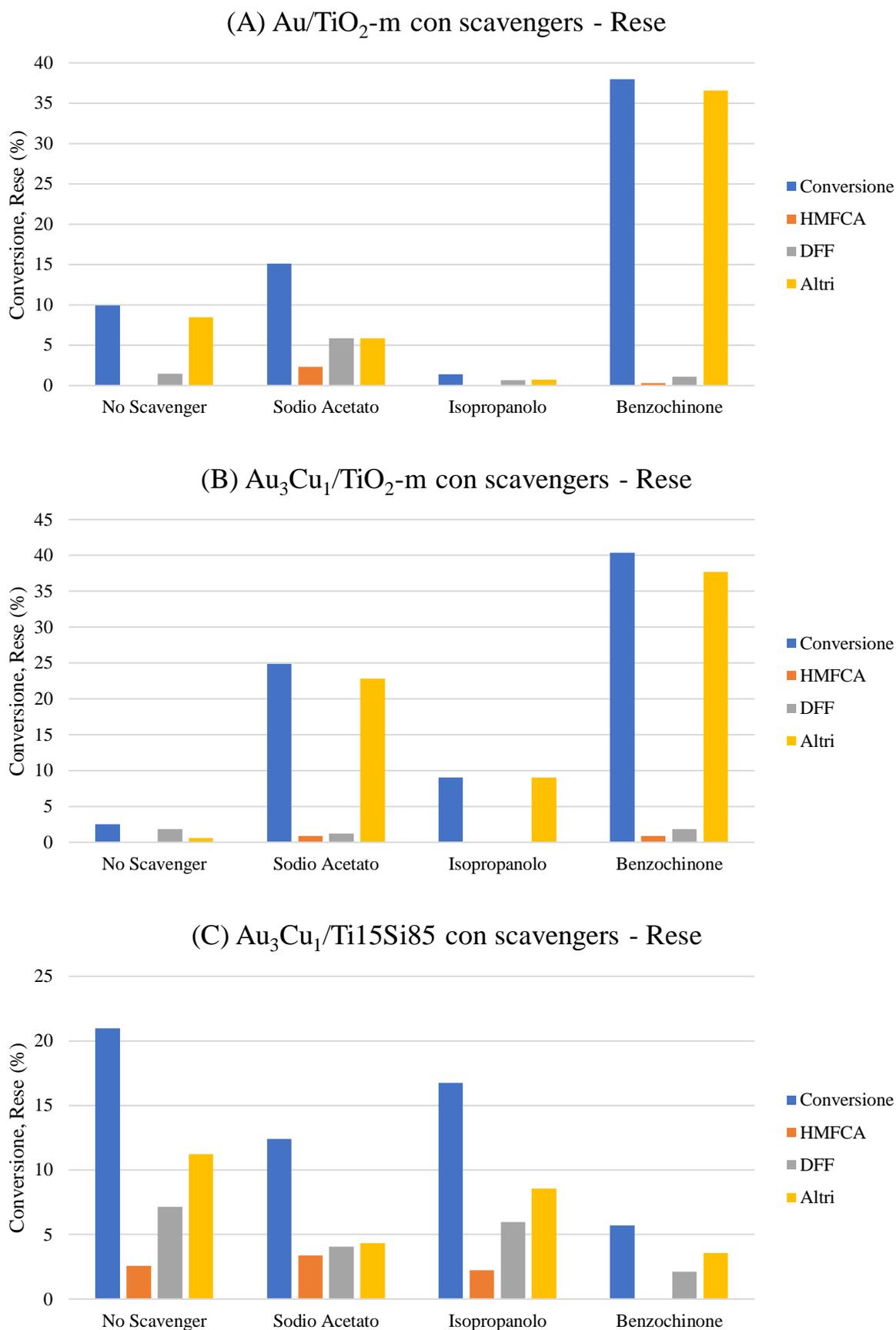


Figura 3.46. Risultati fotocatalitici in presenza di scavengers, espressi in rese. Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $t=1h$, $T=30^{\circ}C$, $P=1atm$.

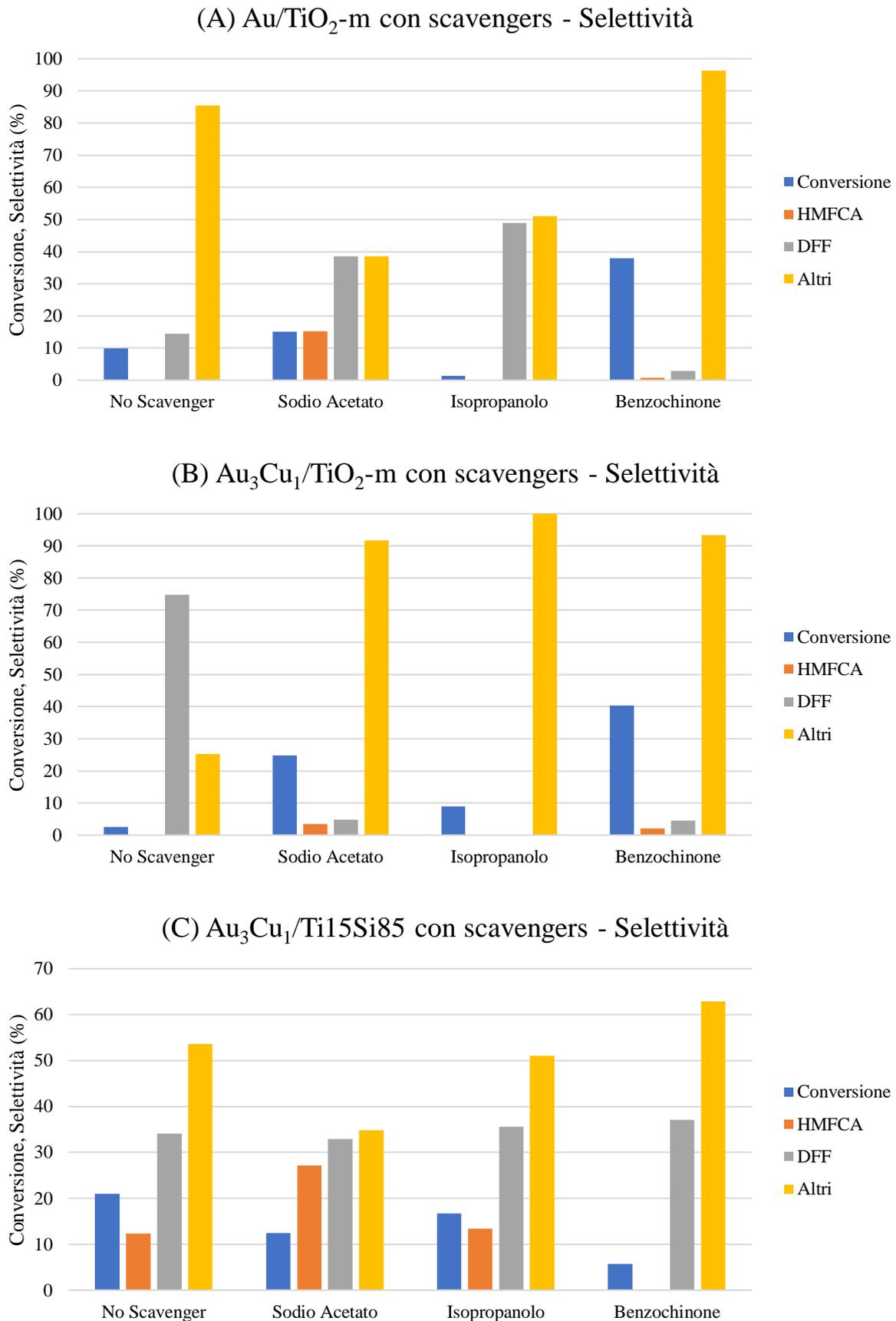


Figura 3.47. Risultati fotocatalitici in presenza di scavengers, espressi in selettività.
 Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $t=1h$, $T=30^{\circ}C$, $P=1atm$.

3.6. Bibliografia

- [1] A. Lolli *et al.*, “Innovative synthesis of nanostructured composite materials by a spray-freeze drying process: Efficient catalysts and photocatalysts preparation,” *Catal. Today*, vol. 334, no. July 2018, pp. 193–202, 2019.
- [2] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, and M. Boutonnet, “Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 265, no. 2, pp. 207–219, 2004.
- [3] H. Zhang, Q. Wu, C. Guo, Y. Wu, and T. Wu, “Photocatalytic Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran over Nb₂O₅ under Visible Light,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 3517–3523, 2017.
- [4] M. A. Henderson and M. Shen, “Electron-Scavenging Chemistry of Benzoquinone on TiO₂(110),” *Top. Catal.*, vol. 60, no. 6–7, pp. 440–445, 2017.
- [5] W. Kim, T. Tachikawa, G. H. Moon, T. Majima, and W. Choi, “Molecular-level understanding of the photocatalytic activity difference between anatase and rutile nanoparticles,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 51, pp. 14036–14041, 2014.
- [6] M. J. Muñoz-Batista, M. de los Milagros Ballari, A. Kubacka, A. E. Cassano, O. M. Alfano, and M. Fernández-García, “Acetaldehyde degradation under UV and visible irradiation using CeO₂-TiO₂ composite systems: Evaluation of the photocatalytic efficiencies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 255, pp. 297–306, 2014.
- [7] A. Molinari, A. Maldotti, A. Bratovic, and G. Magnacca, “Photocatalytic properties of sodium decatungstate supported on sol-gel silica in the oxidation of glycerol,” *Catal. Today*, vol. 206, pp. 46–52, 2013.
- [8] S. Ortelli and A. L. Costa, “Nanoencapsulation techniques as a ‘safer by (molecular) design’ tool,” *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 13, pp. 155–162, 2018.

4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state preparate nanopolveri di TiO_2 ad alta area superficiale specifica, utilizzando la tecnica della microemulsione. Il tipo di sintesi impiegata è un'idrolisi in un'emulsione a micelle inverse, in quanto la fase continua è organica e l'acqua è contenuta nelle micelle. Il campione preparato per microemulsione è stato caratterizzato in confronto a due campioni commerciali (Evonik P25 e Millenium DT51). Le aree superficiali specifiche sono state misurate tramite analisi BET, mostrando un valore molto maggiore per il campione microemulsione. Gli spettri DRS hanno mostrato un band gap minore di circa 0.2eV rispetto ai materiali commerciali. I diffrattogrammi XRD hanno rivelato, tramite il confronto con i riflessi tipici, che il materiale preparato è principalmente anatase, con rutilo e brookite presenti in tracce. Tutti i risultati delle caratterizzazioni sono riportati in Tabella 4.1.

Tabella 4.1. Riassunto delle proprietà chimico-fisiche dei diossidi di titanio studiati.
 A_{sup} =area superficiale specifica, ρ =densità apparente, ϕ =dimensione media dei cristalliti, E_g =band gap.

<i>Material</i>	<i>Fase</i>	A_{sup} (m^2/g)	ρ (g/cm^3)	ϕ (nm)	E_g (eV)
<i>Millenium DT51</i>	Anatase	80	0.36	21	3.21
<i>Evonik P25</i>	80% Anatase 20% Rutilo	60	0.10	22	3.14
<i>TiO₂-m</i>	Anatase con tracce di rutilo e brookite	130	1.3	7	2.97

I test fotocatalitici hanno messo in luce un comportamento significativamente diverso rispetto all'ossidazione fotocatalitica selettiva dell'HMF: mentre i materiali commerciali raggiungono conversioni maggiori, le rese nei prodotti di ossidazione selettiva rimangono basse, mentre il campione preparato via microemulsione presenta una selettività molto maggiore, come mostrato in Figura 4.1.

Selettività e conversione - Confronto fra i tipi di titania

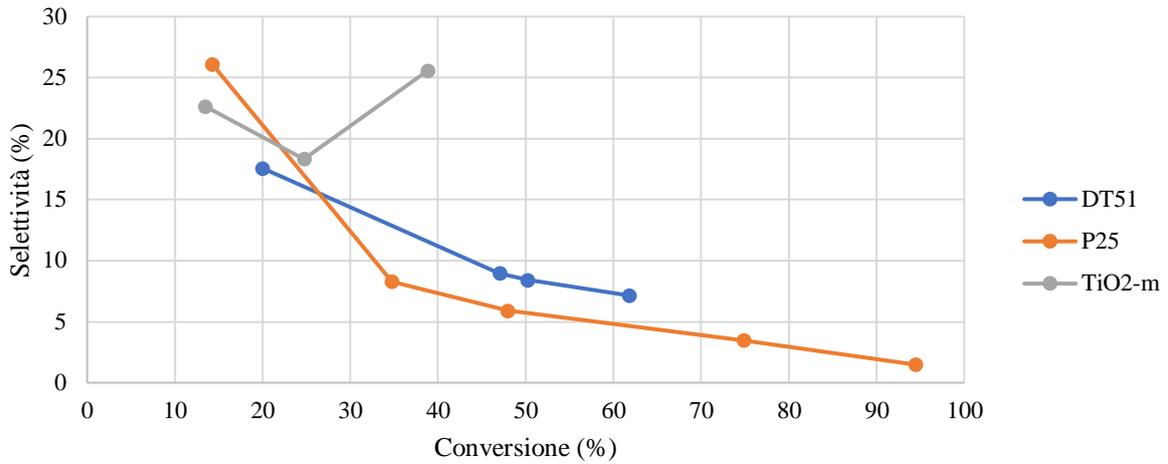


Figura 4.1. Selettività complessiva nei prodotti di interesse in funzione della conversione per i tre tipi di titania.

Per indagare sulle cause della differenza di prestazioni fra i campioni di titania analizzati, sono stati svolti dei test fotocatalitici in presenza di scavengers di specie attive. Lo schema in Figura 4.2 riporta il processo fotocatalitico e gli scavengers utilizzati.

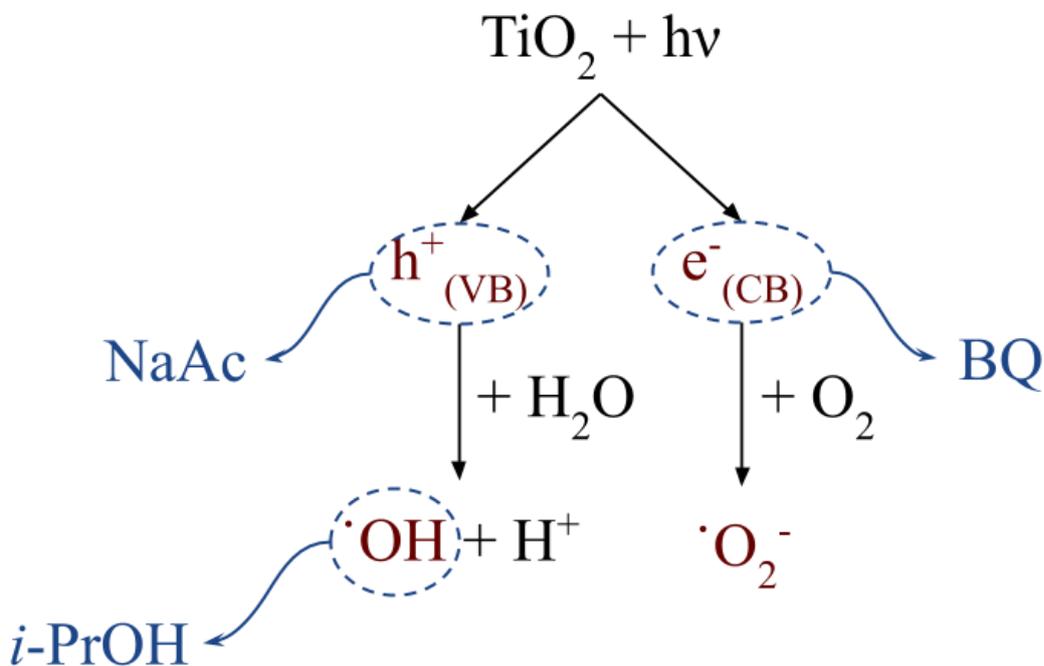


Figura 4.2. Schema di reazione fotocatalitica per la produzione di radicali in ambiente acquoso.

In rosso le specie reattive, in blu gli scavenger utilizzati.

h^+ : lacuna elettronica nella banda di valenza della titania; e^- : elettrone fotoeccitato nella banda di conduzione della titania; NaAc: Sodio acetato; BQ: p-Benzochinone; i-PrOH: 2-Propanolo.

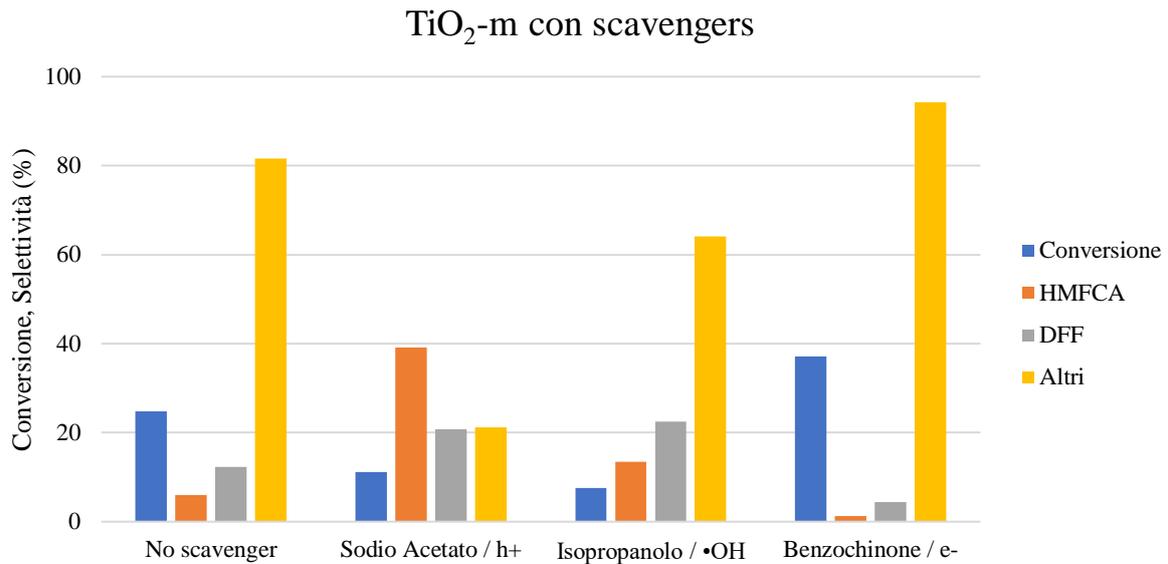


Figura 4.3. Risultati fotocatalitici in presenza di scavengers, espressi in selettività. Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $t=1h$, $T=30^{\circ}C$, $P=1atm$.

Pur non essendo risultata alcuna differenza apprezzabile nella risposta dei tre campioni all'aggiunta degli scavengers, i risultati (Figura 4.3) forniscono indizi sul possibile meccanismo di ossidazione fotocatalitica: le lacune elettroniche e i radicali $\cdot OH$ da esse derivanti sembrano essere coinvolti unicamente nella decomposizione, mentre gli elettroni fotoeccitati e^- o i radicali $\cdot O_2^-$ da essi derivanti sembrano essere i principali agenti nell'ossidazione selettiva.

Allo scopo di aumentare le prestazioni fotocatalitiche della titania preparata via microemulsione, questa è stata sottoposta a spray-freeze drying. La microstruttura del campione dopo spray è stata osservata tramite SEM e TEM.

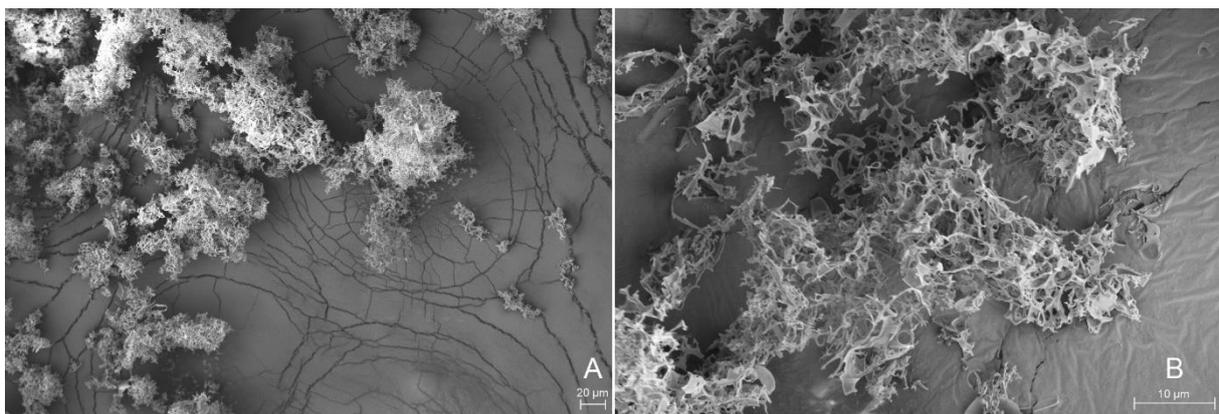


Figura 4.4. Micrografie SEM del campione TiO₂-m SFD. Immagini ottenute tramite elettroni secondari.

Le immagini SEM (Figura 4.4) mostrano che il processo di spray-freeze drying permette l'ottenimento di granuli non perfettamente sferici e regolari, ma caratterizzati da un'alta porosità, caratteristica importante per un catalizzatore.

Tabella 4.2. Confronto fra le proprietà dei campioni TiO₂-m e TiO₂-m SFD.

Materiali	Fase	A_{sup} (m ² /g)	ρ (g/cm ³)	ϕ (nm)	E_g (eV)
TiO ₂ -m	Anatase	130	1.3	7	2.97
TiO ₂ -m SFD	Anatase	230	0.10	3	3.04

L'area superficiale specifica è stata misurata nuovamente tramite BET, rilevando un aumento dell'80% rispetto al campione non-SFD. La densità apparente della polvere è diminuita grazie al processo di spray-freeze drying di più del 90%, arrivando ad un valore di 0.10g/cm³. I risultati derivanti dalla caratterizzazione sono riportati in Tabella 4.2). I test fotocatalitici hanno rivelato un aumento dell'attività a seguito dello spray.

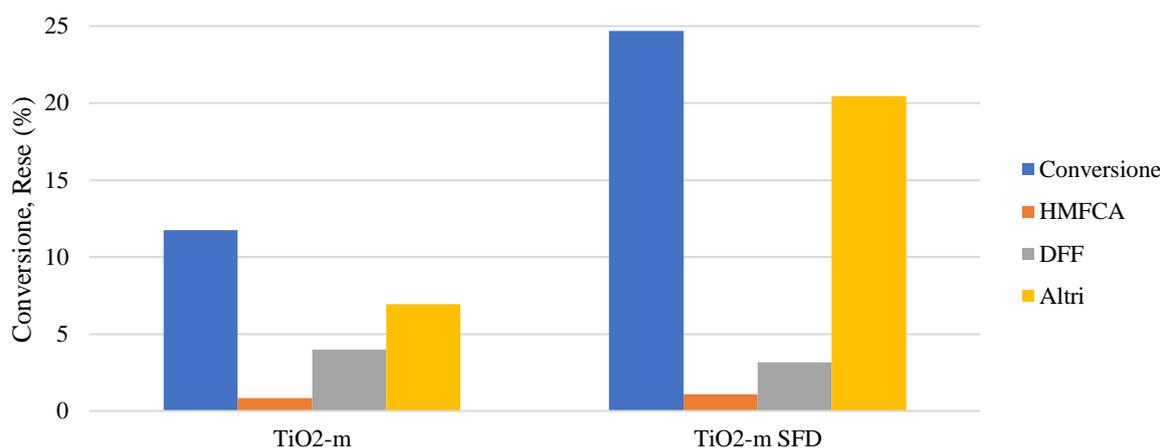


Figura 4.5. Confronto fra le prestazioni fotocatalitiche dei campioni TiO₂-m e TiO₂-m SFD. Condizioni di reazione: C_{cat}=0.5g/L, t=1h, T=30°C, P=1atm.

La tecnica dello spray-freeze drying è stata poi utilizzata per creare nanocompositi a base di titania, silice e ceria. I compositi così preparati sono stati osservati tramite SEM, EDX e TEM, verificando la formazione di un materiale coerente, senza visibili effetti di segregazione. La misura della densità delle polveri ha rivelato valori compresi fra 0.027 e 0.051g/cm³, mentre i valori di area superficiale specifica ottenuti variano da 170 a 250m²/g (Tabella 4.3). I test fotocatalitici hanno mostrato effetti particolari, soprattutto per i campioni contenenti titania e silice: in Figura 4.6 si può notare un aumento della conversione al diminuire del contenuto di titania.

Tabella 4.3. Densità apparenti (ρ), aree superficiali specifiche (A_{sup}) e punti isoelettrici (IEP) dei nanocompositi preparati via spray-freeze drying.

Campione	ρ (g/cm ³)	A_{sup} (m ² /g)	IEP
<i>TiO₂-m SFD</i>	0.10	230	6.11
<i>Ti50Si50</i>	0.051	250	6.09
<i>Ti25Si75</i>	0.039	240	4.47
<i>Ti15Si85</i>	0.027	210	3.87
<i>SiO₂ HS-40</i>	0.15	220	<1.8
<i>TiO₂-m SFD</i>	0.10	230	6.11
<i>Ti85Ce15</i>	0.038	200	6.43
<i>Ti70Ce30</i>	0.040	170	6.38
<i>CeO₂</i>	0.53	30	4.70
<i>Ti25Si75</i>	0.039	240	4.47
<i>Ti21Ce4Si75</i>	0.035	230	5.55
<i>Ti19Ce6Si75</i>	0.027	250	5.31
<i>CeO₂</i>	0.53	30	4.70

Effetto del contenuto di silice

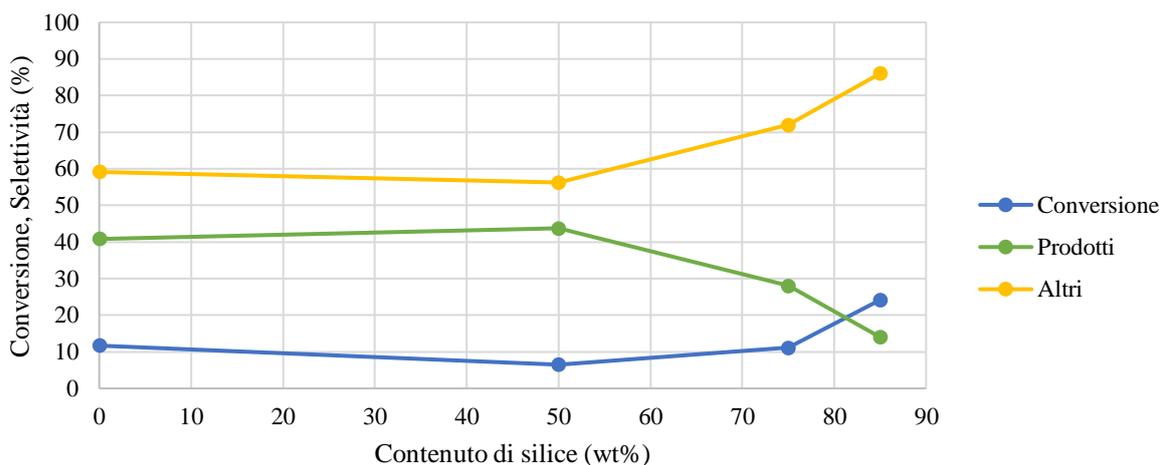


Figura 4.6. Effetto del contenuto di silice sulle prestazioni fotocatalitiche dei campioni a base di TiO₂-mp e SiO₂.

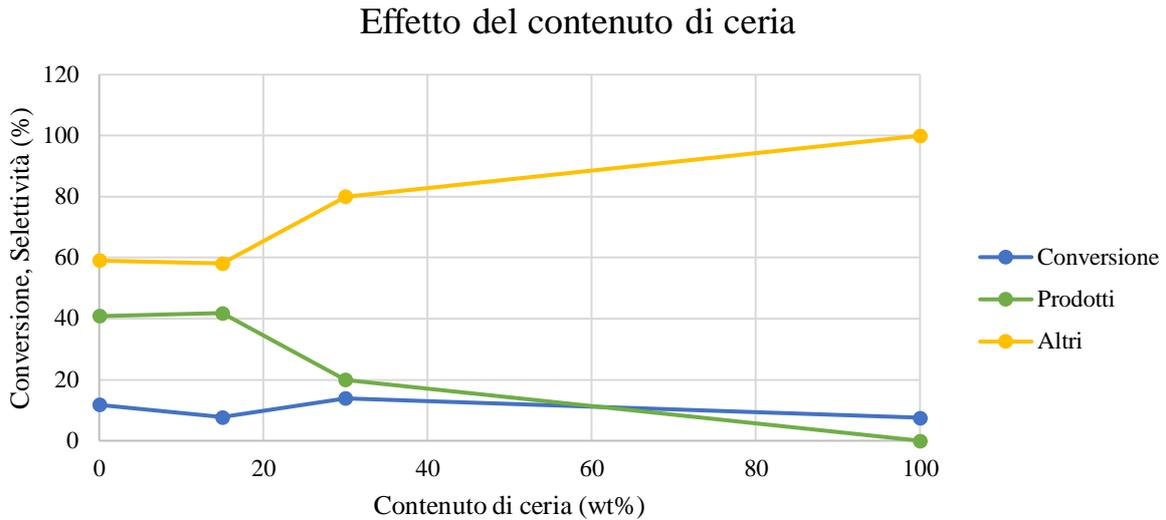


Figura 4.7. Effetto del contenuto di ceria sulle prestazioni fotocatalitiche dei campioni a base di $\text{TiO}_2\text{-mp}$ e CeO_2 .

La tecnica di spray-freeze drying è stata impiegata nuovamente per depositare nanoparticelle metalliche preformate sui campioni $\text{TiO}_2\text{-m SFD}$ e Ti15Si85 . Le analisi SEM, TEM e HAADF-STEM hanno evidenziato come il processo sia avvenuto con successo, con un trascurabile accrescimento delle particelle ($\bar{d} < 5\text{nm}$). La densità delle polveri ottenute è simile a quella dei rispettivi campioni senza nanoparticelle, e comunque molto bassa ($< 0.1\text{g/cm}^3$), mentre le aree superficiali specifiche si attestano nel range $140\text{-}180\text{m}^2/\text{g}$. I valori sono riportati in Tabella 4.4.

Tabella 4.4. Densità apparenti (ρ) e aree superficiali specifiche (A_{sup}) dei campioni decorati con nanoparticelle metalliche.

Campione	ρ (g/cm^3)	A_{sup} (m^2/g)
$\text{TiO}_2\text{-m SFD}$	0.10	230
$\text{Au/TiO}_2\text{-m}$	0.067	180
$\text{Au}_3\text{Cu}_1/\text{TiO}_2\text{-m}$	0.093	180
Ti15Si85	0.027	210
$\text{Au}_3\text{Cu}_1/\text{Ti15Si85}$	0.044	140

I test fotocatalitici in Figura 4.8 hanno evidenziato effetti discordanti ma promettenti sui diversi campioni.

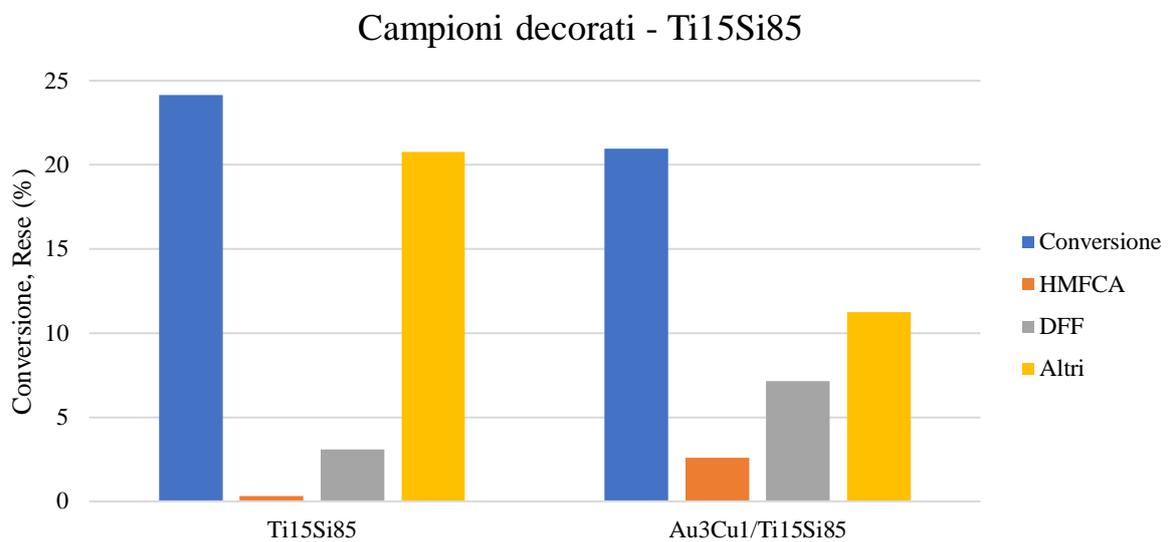
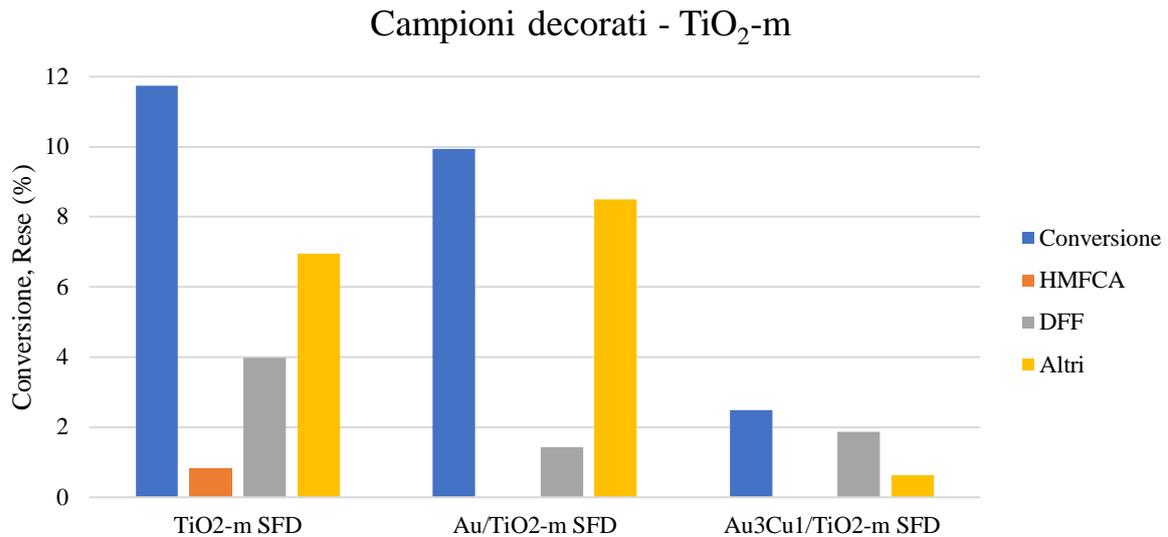


Figura 4.8. Prestazioni fotocatalitiche dei campioni decorati con nanoparticelle metalliche.
Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $t=1h$, $T=30^{\circ}C$, $P=1atm$.

Lo studio del comportamento dei campioni decorati con nanoparticelle in presenza di scavenger di specie attive mostra comportamenti interessanti: i campioni Au/TiO₂-m e Au₃Cu₁/Ti₁₅Si₈₅ presentano lo stesso comportamento della titania preparata via microemulsione, mentre il campione Au₃Cu₁/TiO₂-m mostra che le nanoparticelle metalliche favoriscono la ricombinazione degli elettroni fotoeccitati e delle lacune elettroniche, inibendo l'attività fotocatalitica.

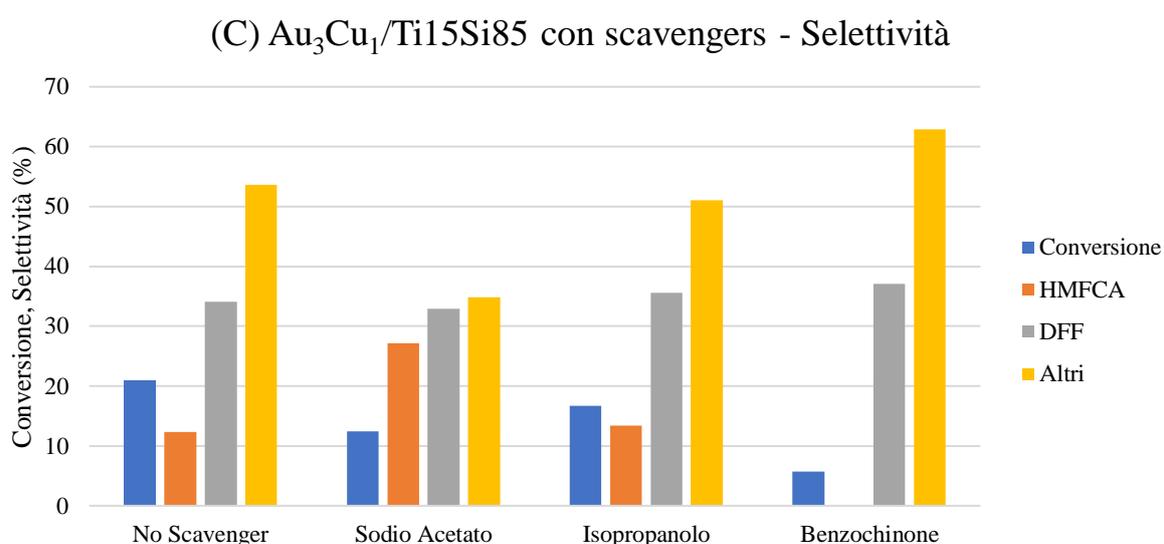
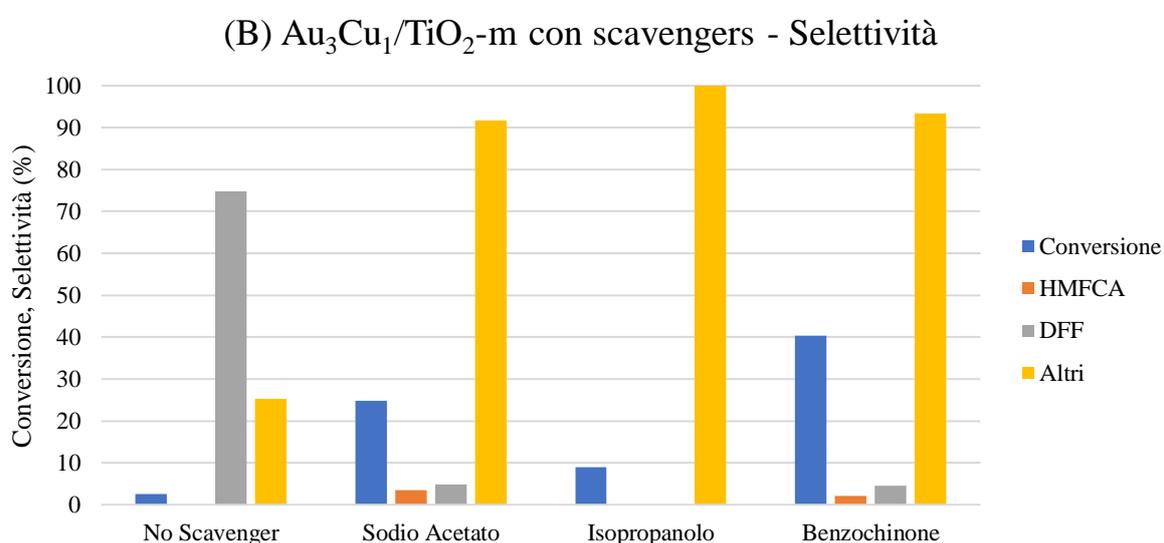
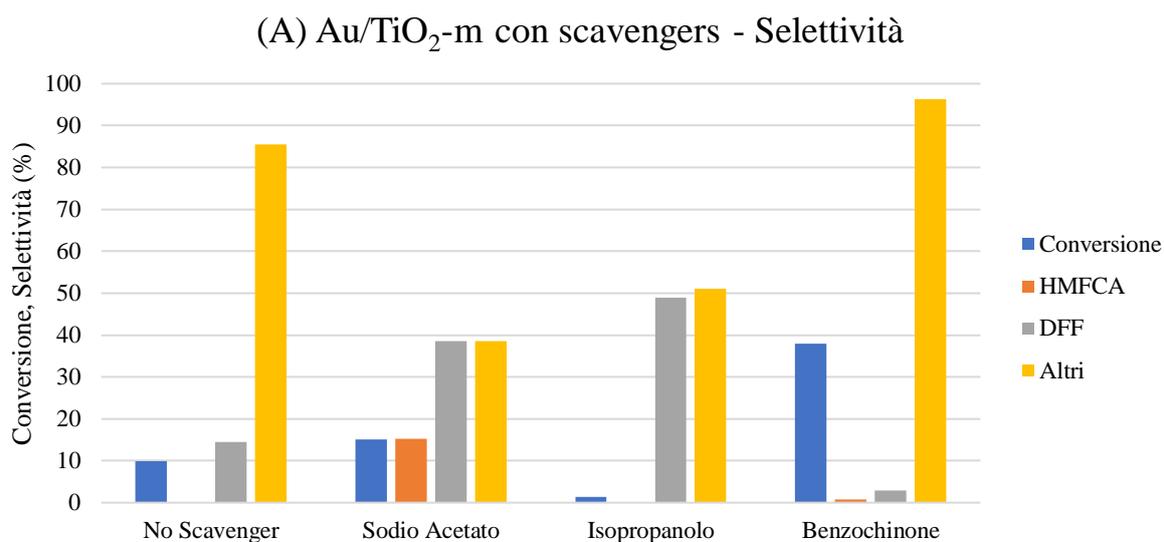


Figura 4.9. Risultati fotocatalitici in presenza di scavengers, espressi in selettività.
 Condizioni di reazione: $C_{cat}=0.5g/L$, $t=1h$, $T=30^{\circ}C$, $P=1atm$.

Nel complesso la tecnica di spray-freeze drying si è mostrata flessibile ed efficace nel preparare una vasta gamma di polveri a bassa densità e alta area superficiale. La totale assenza di trattamento termico nella preparazione del campione rende possibile la deposizione di nanoparticelle metalliche in maniera semplice, conservandone la dimensione ridotta. I test catalitici mostrano risultati promettenti, suggerendo la possibilità di ottimizzare la composizione dei materiali e delle particelle metalliche al fine di ottenere una maggior conversione dell'HMF e un'alta selettività verso i prodotti di interesse.