

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna
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

Preparazione e caratterizzazione di membrane polimeriche catalitiche tramite elettrofilatura

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lavinia Tonioni

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Chiara Gualandi

Dott. Alessandro Allegri

Dott. Emanuele Maccaferri

Sessione II

Anno Accademico 2019-2020

Parole chiave

Valorizzazione delle biomasse

Membrane polimeriche catalitiche

Catalizzatore a base di Au/Pd

Elettrofilatura

Ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale

Riduzione del 4-nitrofenolo

Indice

Scopo della tesi.....	1
Capitolo 1: VALORIZZAZIONE DELLE BIOMASSE PER LA PRODUZIONE DI MATERIE PLASTICHE.....	3
1.1 Introduzione.....	3
1.2.1 Biomassa e bioraffineria.....	3
1.2.2 Biomasse: le materie prime.....	5
1.2.3 Trattamento delle biomasse lignocellulosiche.....	8
1.3 Molecole piattaforma.....	10
1.4 Il 5-idrossimetilfurfurale (HMF).....	11
1.4.1 Applicazioni e sintesi dell'HMF.....	11
1.5 L'acido 2,5-furandicarbossilico.....	14
1.5.1 Sintesi dell'FDCA.....	14
1.5.2 Applicazioni dell'FDCA.....	15
Capitolo 2: MEMBRANE NANOFIBROSE.....	17
2.1 Introduzione.....	17
2.2 Le membrane polimeriche.....	17
2.3 Preparazione di membrane polimeriche catalitiche.....	18
2.4 Tecnica dell'elettrofilatura.....	19
2.4.1 Parametri dell'elettrofilatura.....	20
2.5 Fibre di PVA-PAA.....	22
2.6 Fibre di PEO-PEGDA.....	23
Capitolo 3: PARTE SPERIMENTALE.....	26
3.1 Introduzione.....	26

3.2 Materie prime utilizzate.....	26
3.3 Sintesi delle nanoparticelle.....	27
3.4 Preparazione di membrane a base di PVA-PAA.....	29
3.4.1 Preparazione di membrane a base di PVA-PAA tal quale.....	29
3.4.2 Preparazione di membrane a base di PVA-PAA + Au₆Pd₁.....	30
3.4.3 Preparazione di membrane a base di PVA-PAA + Au₆Pd₁ + TiO₂.....	31
3.5 Preparazione membrane polimeriche a base di PEO-PEGDA.....	31
3.5.1 Introduzione.....	31
3.5.2 Preparazione di membrane a base di PEO-PEGDA tal quali.....	32
3.6 Caratterizzazione.....	34
3.6.1 Dynamic light scattering (DLS).....	34
3.6.2 Diffrazione raggi X (XRD).....	36
3.6.3 Microscopia ottica.....	37
3.6.4 Spettroscopia IR.....	38
3.6.5 Calorimetria a scansione differenziale (DSC).....	39
3.6.6 Analisi termogravimetrica (TGA).....	40
3.6.7 Microscopia a scansione elettronica (SEM).....	41
3.6.8 Microscopia a trasmissione elettronica (TEM).....	42
3.6.9 Lampade UV.....	43
3.7 Test catalitici.....	43
3.8.1 Reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale.....	43
3.7.2 Analisi HPLC della miscela di reazione.....	44
3.8 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo.....	45
3.8.1 Spettroscopia UV-Vis.....	47

Capitolo 4: RISULTATI E DISCUSSIONE.....	49
4.1 Introduzione.....	49
4.2 Sintesi e caratterizzazione nanoparticelle	49
4.2.1 Studio del lavaggio delle nanoparticelle.....	53
4.3 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA-PAA.....	55
4.3.1 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA- PAA tal quali.....	56
4.3.2 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA- PAA con inserimento di fase attiva (Au ₆ Pd ₁) e TiO ₂	59
4.3.3 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA- PAA + Au ₆ Pd ₁	61
4.3.4 Test catalitici.....	63
4.3.5 Studio IR delle membrane a base di PVA-PAA + Au ₆ Pd ₁	69
4.4 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PEO-PEGDA.....	73
4.4.1 Test preliminari.....	73
4.4.2 Ottimizzazione delle condizioni di foto-reticolazione.....	71
4.4.3 Preparazione di membrane a base di PEO-PEGDA + Au ₆ Pd ₁	80
4.5 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo PVA-PAA e PEO-PEGDA a confronto.....	83
4.5.1 Introduzione.....	83
4.5.2 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo monitorata in assorbanza su lunghezza d'onda.....	83
4.5.3 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo monitorando la cinetica.....	85
Capitolo 5: CONCLUSIONI.....	88
Bibliografia.....	92

SCOPO DELLA TESI

Le biomasse sono al giorno d'oggi le più adatte fonti alternative ai fossili per la produzione di sostanze chimiche e combustibili, usate allo scopo di ridurre il consumo di fonti non rinnovabili, oltre a quello di rallentare l'incremento dell'effetto serra e del consumo energetico globale [1]. Il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) è una molecola ottenibile direttamente dalla disidratazione di zuccheri derivanti dal trattamento di biomasse. Questa molecola, una volta sintetizzata, può essere convertita a diverse molecole di largo interesse industriale, come per esempio l'acido 2,5 furandicarbossilico (FDCA), ovvero il sostituto bio-derivato dell'acido tereftalico, utilizzato per la produzione di poliesteri. La reazione di ossidazione selettiva dell'HMF, che porta all'ottenimento dell'FDCA, è stata largamente esplorata, tra i sistemi catalitici testati, i catalizzatori a base dei metalli nobili Au e Pd [2] sono quelli che presentano la miglior attività catalitica, grazie all'elevata selettività in FDCA che raggiungono. La produttività di questa molecola tramite sistemi discontinui è molto bassa, perciò, per rendere sostenibile il processo, è fondamentale lo studio della reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA in reattori continui che sfruttano membrane ibride polimero-inorganiche prodotte tramite elettrofilatura. La motivazione che spinge l'interesse verso le membrane catalitiche risiede nella loro versatilità delle condizioni di filatura, in modo da ottenere un materiale nanofibroso che favorisca l'assorbimento dei reagenti e che faciliti la separazione dei prodotti [3].

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di sviluppare membrane nanofibrose catalitiche composte di una matrice polimerica e della fase attiva nanoparticellare a base di Au e Pd. La membrana scelta deve permettere una buona diffusione dei reagenti nell'ambiente di reazione. In lavori precedenti è emersa la necessità di produrre membrane a base di polimeri idrofili per favorire la reazione di ossidazione selettiva dell'HMF a FDCA in ambiente acquoso [4]. Per questo lavoro sono state scelte due miscele polimeriche composte da PVA-PAA e PEO-PEGDA, in modo da ottenere delle membrane catalitiche composite con un'elevata affinità all'acqua ma allo stesso tempo insolubili in essa. L'insolubilità della membrana è resa possibile grazie alla formazione di una maglia reticolata. Con i due differenti sistemi polimerici studiati vengono messe in risalto due diverse modalità di reticolazione

- Le membrane a base di PVA-PAA vengono reticolate grazie ad un trattamento termico a 130°C che fa avvenire la reazione di esterificazione tra il gruppo idrossile del PVA e l'acido carbossilico del PAA.
- Le membrane a base di PEO-PEGDA, la cui struttura è stata ottimizzata in un lavoro precedente [5], subiscono la reticolazione grazie all'aggiunta di un fotoiniziatore che,

- in seguito all'esposizione alla lampada UV, attiva i gruppi acrilato del PEGDA, i quali reagiscono tra di loro in modo da creare una maglia reticolata insolubile intorno alle catene di PEO solubili in acqua.

Una volta preparate le membrane catalitiche, esse sono state testate nella reazione di ossidazione dell'HMF, usando come agente ossidante l'ossigeno e modificando i parametri di reazione per valutare come con essi cambia l'attività catalitica del catalizzatore.

Un secondo set di test catalitici è stato effettuato tramite la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo, per valutare l'attività catalitica delle membrane, tramite una reazione in condizioni operative più blande: temperatura e pressione ambiente e nessuna agitazione.

1 VALORIZZAZIONE DELLE BIOMASSE PER LA PRODUZIONE DI MATERIE PLASTICHE

1.1 Introduzione

La ricerca di fonti rinnovabili di carbonio è stata stimolata da una crescente preoccupazione, generata dall'impatto ambientale dato dalle emissioni di CO₂, prodotte dalla combustione di combustibili di derivazione fossile. Lo studio si è focalizzato sullo sviluppo di metodi per la produzione di carburanti per il trasporto, che rispecchiano la principale fonte di emissione di CO₂, e in misura minore, sulla produzione di prodotti chimici e lubrificanti. Ai carburanti di natura fossile si possono aggiungere dei biocarburanti di prima generazione, per esempio il bioetanolo, che si produce dalla reazione di transesterificazione di trigliceridi con degli alcoli, in modo da formare una miscela di esteri grassi a lunga catena [6].

Dal punto di vista quantitativo, la produzione di biocarburanti è sicuramente l'obiettivo più interessante, poiché la maggior parte del consumo di fonti fossili è impiegata nella produzione di carburanti, mentre solo un 10% è utilizzato per la produzione di prodotti chimici. Tuttavia, le biomasse possono essere un'importante fonte di building blocks per la chimica fine e di massa, a patto che si riescano a trovare nuovi strumenti per convertire le biomasse, tramite processi economici e a basso impatto ambientale [7]. Negli ultimi decenni la ricerca ha lavorato sullo sviluppo di processi di bio-produzione di sostanze chimiche e di combustibili, nonostante solo pochi prodotti e processi riescono a risultare veramente competitivi. Alcuni esempi di sostanze chimiche di derivazione biologica che vengono già commercializzate sono l'acido lattico, l'n-butanolo e l'acido succinico [8].

1.2.1 Biomassa e bioraffineria

La produzione di molecole che possono essere soluzioni drop-in per prodotti derivanti da fonti fossili consente un uso efficiente delle infrastrutture esistenti, perciò è particolarmente interessante. In questo contesto, la fonte meglio utilizzabile per ottenere prodotti a base di carbonio rinnovabile è la biomassa cellulosica, ovvero materiale organico derivante da piante, rifiuti organici in generale (vedi Figura 1). Tramite la fotosintesi le piante e gli scarti di tipo organico si trasformano in biomassa, e si può perciò considerare la biomassa come un materiale in cui l'energia solare viene immagazzinata sotto forma di energia chimica [9].

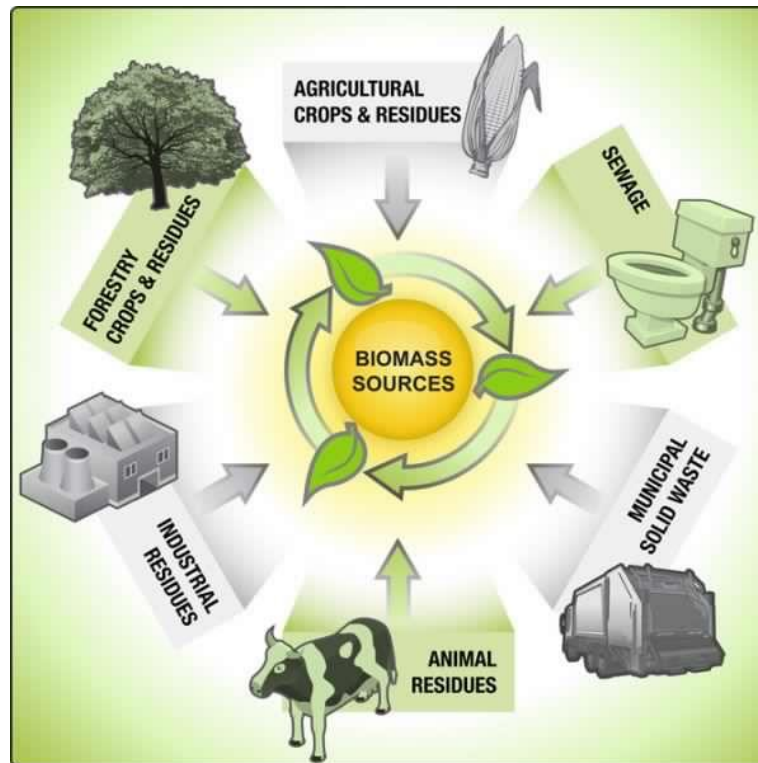


Figura 1 Fonti da cui deriva la biomassa [10]

Questo materiale è una complessa miscela di lignina, emicellulosa e cellulosa, ed è ampiamente disponibile.

Vi sono diversi vantaggi legati all'utilizzo delle biomasse. Innanzitutto, la diminuzione di gas serra dovuto al fatto che la CO₂ liberata dai bio-fuels viene riassorbita dalla biomassa durante la sua formazione, generando così un ciclo chiuso, come si osserva in Figura 2. Un ulteriore vantaggio è quello di ottenere direttamente, tramite la raffinazione della biomassa, molecole funzionalizzate con eteroatomi come ossigeno e azoto, diversamente dalle fonti non rinnovabili, dalle quali si ottengono principalmente idrocarburi alifatici [11].

Nonostante i vantaggi appena elencati, vi sono diverse problematiche legate all'uso delle biomasse. Uno dei principali è il loro stoccaggio: a causa della veloce degradazione alla quale sono soggette, le biomasse devono essere utilizzate in un breve periodo. Un secondo svantaggio è la biodiversità di questa materia prima, ogni specie possiede infatti una diversa composizione, la quale dipende dal luogo d'origine e dalla sua tipologia. L'eterogeneità della biomassa complica fortemente la progettazione di un impianto che debba essere in grado di trattare con materie prime spesso molto diverse tra loro. Inoltre, la materia prima è soggetta a periodicità, ovvero non tutto l'anno le colture sono disponibili, al contrario del petrolio che è continuamente disponibile [12].

Di pari passo con il crescente utilizzo delle biomasse si è sviluppato il concetto di bioraffineria, il cui ciclo è mostrato in Figura 2, che a differenza della raffineria tradizionale (operativa per il trattamento del petrolio) nasce per il trattamento delle biomasse in modo da ottenere molecole piattaforma e bio-fuels [13]. L'industria bio-based è stata sviluppata in modo da sfruttare al meglio la biomassa, valorizzandone tutti i prodotti, sia quelli desiderati che i sottoprodotti e gli scarti, in modo da ottenere un processo totalmente sostenibile sia a livello energetico che a livello ambientale, il cui ostacolo sembra essere il raggiungimento di una produzione massiccia.

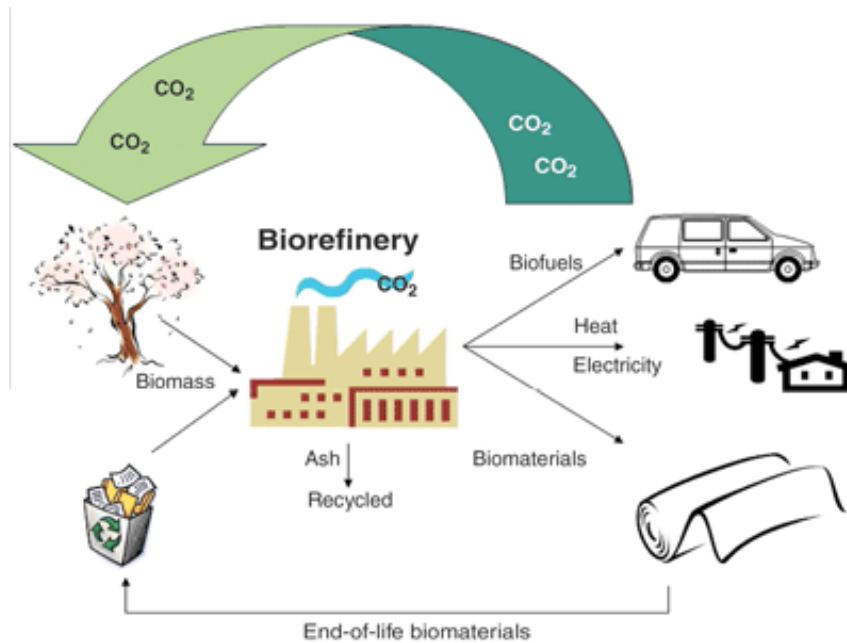


Figura 2 Schema del ciclo di una bioraffineria [14]

L'obiettivo della ricerca sul miglioramento dei processi nella bioraffineria è quello di divenire competitivi a livello economico con le raffinerie tradizionali, in modo da avere un vantaggio economico usando le biomasse al posto di materie prime di origine fossile. Per quanto riguarda la produzione di oli vegetali, bioetanolo e biogas vi sono impianti di bioraffineria realizzati con successo; al contrario, l'applicazione industriale sembra essere più difficile per i materiali lignocellulosici [15].

1.2.2 Biomasse: le materie prime

Le biomasse di prima generazione comprendono principalmente prodotti agricoli come canna da zucchero, barbabietola da zucchero, mais, semi di girasole e di colza. Da queste colture è possibile ottenere carboidrati, amido e trigliceridi, che sono facilmente trasformabili ad alcune molecole piattaforma o biocarburanti. La problematica di queste materie prime è che si sostituiscono alle colture per la produzione alimentare; le biomasse che generano una specie di

conflitto tra l'uso alimentare e quello per la produzione di *bulk chemicals* e bio-fuels vengono definite di prima generazione. Le biomasse di prima generazione sono state gradualmente sostituite da quelle di seconda generazione, derivanti principalmente da: colture a rapida crescita non utilizzabili per l'alimentazione e soprattutto tutti quelli che sono gli scarti di natura lignocellulosica, che possono provenire dall'agricoltura, dai processi di lavorazione del legno, dall'industria cartaria e dai rifiuti urbani [16]. Quest'ultima categoria di biomasse è composta principalmente da lignocellulosa, la quale è determinata da tre componenti principali: cellulosa, emicellulosa e lignina.

Nel diagramma mostrato in Figura 3 si evince che più del 90% della biomassa è composta da questi, mentre i componenti secondari sono: amido, saccarosio, oli vegetali, proteine, terpeni, ecc., tutti presenti in minime quantità.

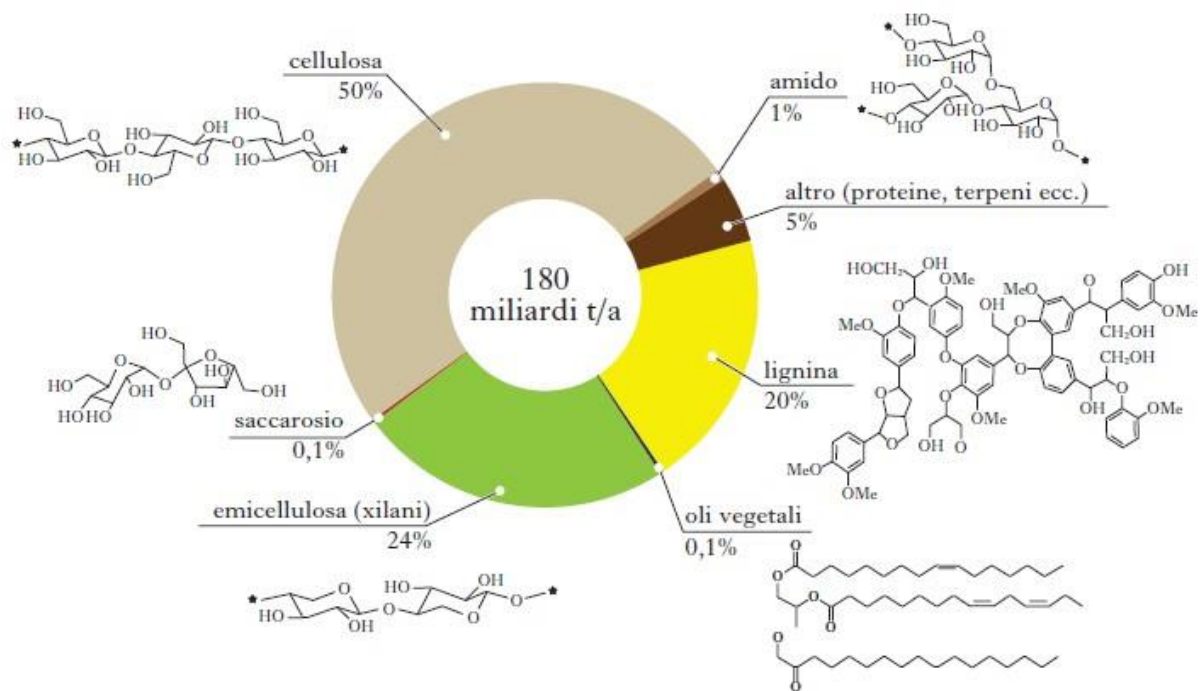


Figura 3 Composizione media della biomassa lignocellulosica [17]

La cellulosa è un polisaccaride composto da unità monomeriche di β -D-glucosio tenute assieme dal legame β -1,4-glicosidico. La cellulosa è un polimero naturale altamente idrofobico, infusibile (degrada prima della fusione) e biodegradabile. Queste caratteristiche sono dovute alla sua geometria, la quale è determinata dal tipo di legame che unisce le unità di glucosio, le catene polimeriche cellulose riescono a formare un reticolo cristallino, che si stabilizza grazie alle interazioni a idrogeno che si formano tra le catene, questo rende la cellulosa una

molecola difficile da solubilizzare e resistente [18]. La struttura della cellulosa è mostrata in Figura 4.

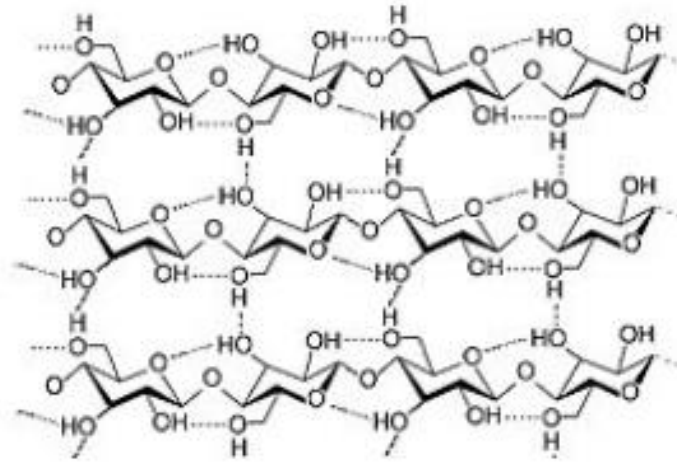


Figura 4 Struttura della cellulosa

L'emicellulosa è una miscela di polisaccaridi più complessa, costituita soprattutto da zuccheri a 5 atomi di carbonio (xilosio e arabinosio) e a 6 atomi di carbonio (galattosio, mannosio e ramnosio). La catena principale del polimero può essere composta da un unico zucchero, e in questo caso si parla di omopolimero (come mostrato in Figura 5), o composta da più zuccheri che determinano un eteropolimero. In ogni caso la catena principale si dirama con molte differenti unità e ciò non consente la formazione di domini cristallini, rendendo l'emicellulosa facilmente solubilizzabile e meno resistente rispetto alla cellulosa [19].

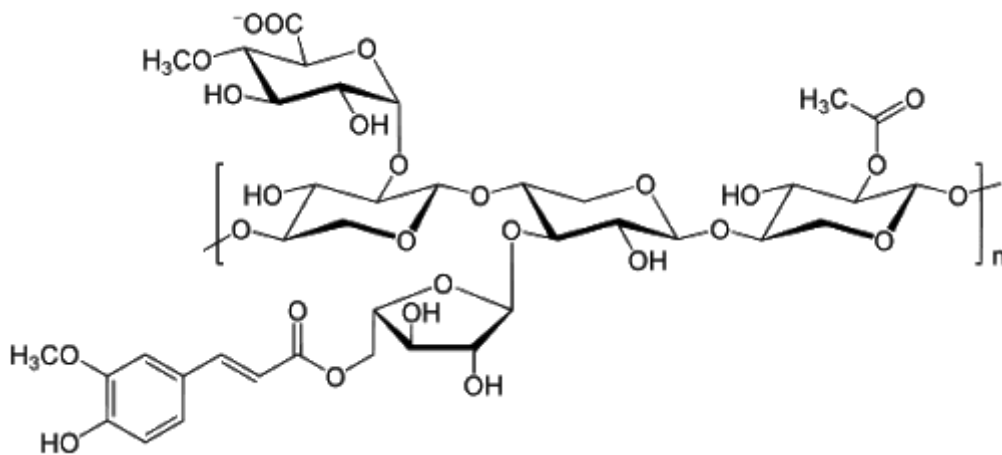


Figura 5 Esempio di struttura dell'emicellulosa con catena principale omopolimerica

La lignina è una macromolecola aromatica reticolata con una massa molecolare superiore a 10000 Da. Essa si genera partendo da tre monomeri di monolignolo, metossilati in vari gradi: l'alcol sinapilico, l'alcol para cumarilico e l'alcol coniferilico. La struttura ligninica si presenta

compatta e resistente, contiene diverse sottostrutture che conferiscono resistenza meccanica alla lignocellulosa, come si osserva in Figura 6. Il grado di polimerizzazione di questa complessa molecola è difficile da definire poiché depolimerizza durante l'estrazione, processo alla quale la lignina è sottoposta per ottenere molecole organiche di natura fenolica.

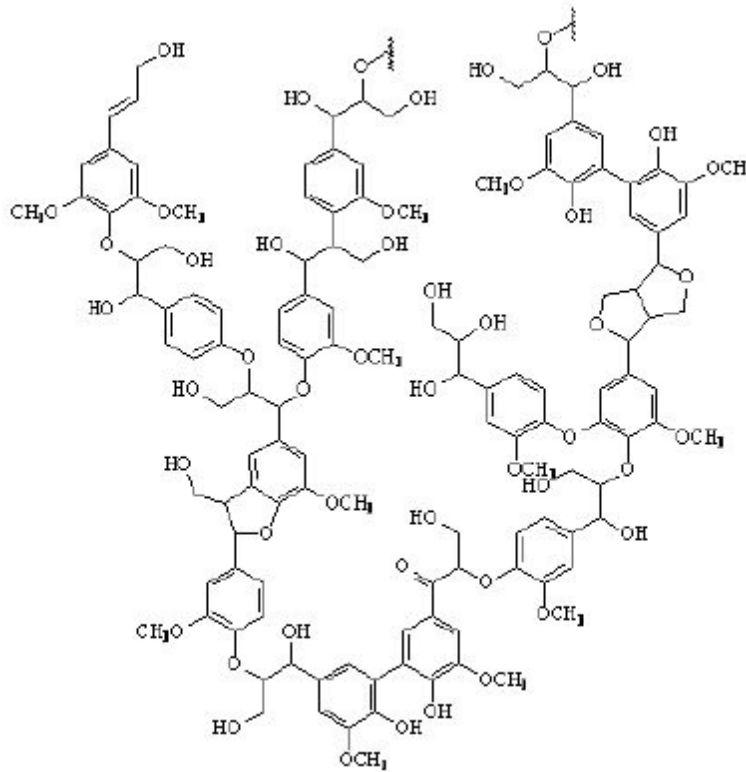


Figura 6 Esempio di una complessa struttura della lignina

1.2.3 Trattamento delle biomasse lignocellulosiche

La separazione delle tre componenti della lignocellulosa è un processo piuttosto difficile. Vi sono diversi metodi di trattamento della biomassa lignocellulosica che possono essere divisi in trattamenti termochimici e biochimici. I processi di conversione termochimica sono basati sull'azione del calore, il quale fa avvenire le reazioni chimiche necessarie per la degradazione delle biomasse [20]. I metodi termochimici principali sono: combustione, gassificazione, pirolisi e steam explosion.

La combustione è un processo che consiste nel trattamento termico della biomassa, a una temperatura che sta attorno ai 1500°C, in eccesso di ossigeno. Con la combustione si ottiene l'ossidazione completa della biomassa ad acqua e anidride carbonica, producendo in questo modo energia termica, la quale può essere sfruttata come tale o trasformata in energia elettrica.

La gassificazione consiste in un processo di ossidazione incompleta, avviene a temperature comprese tra 900-1000°C, con una concentrazione controllata di ossigeno. Da questo processo si ottengono prodotti gassosi (H_2 , CO_2 , CH_4 , CO e H_2O) che sono utilizzabili sia come combustibili che come materie prime per alcuni processi chimici.

La pirolisi è un trattamento che avviene tra i 400 e i 1000°C, in completa assenza di ossigeno, oppure con una ridottissima quantità di esso. Dalla pirolisi si ottengono tre fasi: la frazione gassosa, la frazione oleosa liquida (olio pirolitico) e la frazione solida (carbone vegetale). La proporzione con cui si ottengono le diverse frazioni dipende dal tempo di durata del trattamento e dalla composizione della biomassa utilizzata [21].

La steam explosion è un processo che sfrutta il vapore per far fisicamente “esplodere” le fibre di lignocellulosa. In questa tecnica, si pone la lignocellulosa ad una temperatura di 200 °C a pressioni elevate, in queste condizioni si ha la solubilizzazione dell’emicellulosa in acqua, quindi avviene una rapida decompressione che causa l’evaporazione dell’acqua, la rapida espansione del vapore all’interno delle fibre ne causa la rottura e quindi la separazione nelle diverse frazioni. Il tempo ha un ruolo importante in questo processo per quanto riguarda la prima fase di solubilizzazione dell’emicellulosa; infatti all’aumentare del tempo sarà favorita la completa idrolisi dell’emicellulosa che favorirà processi successivi quali per esempio la fermentazione, dato che l’emicellulosa si scinde in mono- e oligosaccaridi. La pressione invece ha un ruolo molto importante nella seconda fase, poichè maggiore sarà la differenza di pressione tra la fase iniziale e quella di decompressione e più efficace sarà la degradazione della lignocellulosa [22]. L’esplosione delle fibre di lignocellulosa è possibile anche tramite l’uso di ammoniacca o di CO_2 supercritica.

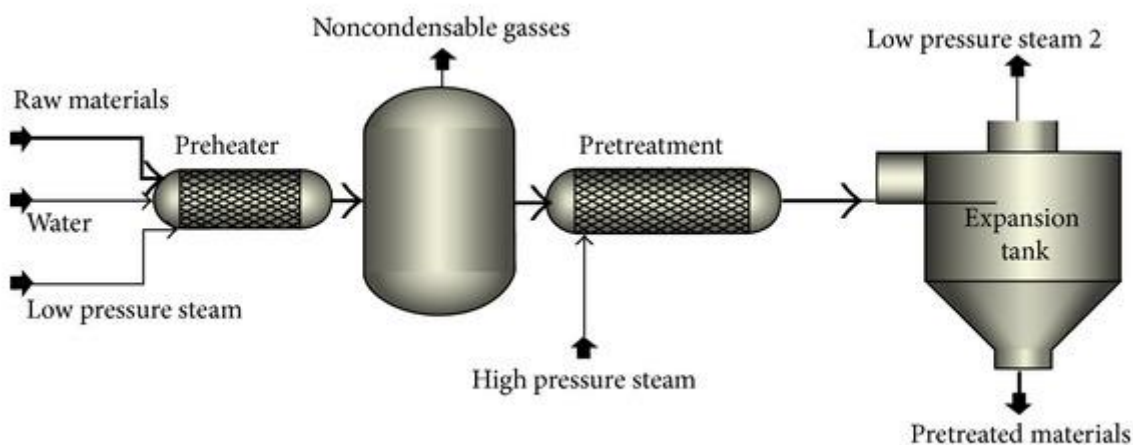


Figura 7 Schema di processo di *Steam Explosion* per il pretrattamento della biomassa lignocellulosica

I processi di tipo biochimico permettono di ricavare energia tramite la reazione chimica della biomassa col contributo di enzimi, funghi e microorganismi. Tra questi processi vi sono la digestione anaerobica e aerobica. La digestione anaerobica è un processo biochimico che avviene in assenza di ossigeno, in cui la biomassa, tramite l'utilizzo di specifici microorganismi che ne provocano la fermentazione, viene trasformata in biogas (i cui componenti principali sono metano e anidride carbonica). I sottoprodotti di questo processo sono ricchi di azoto, perciò sono ottimi fertilizzanti. La digestione aerobica è lo stesso trattamento, ma svolto in presenza di ossigeno, il quale permette la produzione di energia termica, liberando H_2O e CO_2 .

Un ulteriore trattamento di tipo biochimico è la fermentazione alcolica. Questo processo porta alla trasformazione dei glucidi contenuti nella biomassa in etanolo e altri alcoli [21].

1.3 Molecole piattaforma

Una volta separata la lignina da emicellulosa e cellulosa, ci si deve occupare della trasformazione di questi polimeri a molecole piattaforma d'interesse industriale. I polisaccaridi della biomassa vengono fatti depolimerizzare in monosaccaridi (come glucosio, fruttosio, xilosio e arabinosio). Questi sono poi trasformati, tramite processi chimici o fermentativi, in molecole piattaforma, le quali hanno caratteristiche quasi identiche a quelle derivanti da fonti fossili, anche se le biomolecole piattaforma presentano generalmente un contenuto di ossigeno maggiore [23].

In Tabella 1 vengono riportate le principali molecole piattaforma ottenibili dalle biomasse:

Molecole piattaforma
Etanolo
Furfurale
5-HMF (5-idrossimetilfurfurale)
2,5-FDCA (acido 2,5-furandicarbossilico)
Glicerolo
Isoprene
Acido lattico
Acido succinico
Acido 3-idrossipropanoico
Acido levulinico
Sorbitolo
Xilitolo

Tabella 1 Principali biomolecole piattaforma ottenibili dalle biomasse [4]

Ognuna delle molecole citate in Tabella 1 è stata scelta in base al rispetto di alcuni criteri fondamentali di sostenibilità, la reazione di sintesi della molecola deve infatti rispettare i principi della Green Chemistry, il livello di riuso e di applicazione finale del prodotto, il livello di tossicità massimo della molecola ottenuta e il mantenimento della funzionalizzazione originale della struttura carboniosa [6].

1.4 Il 5-idrossimetilfurfurale (HMF)

Il 5-idrossimetilfurfurale è una molecola che si può ottenere facilmente per disidratazione partendo da glucosio o fruttosio. La sfida, su cui si concentrano molti studi, è l'ottenimento dell'HMF partendo da biomasse [24].

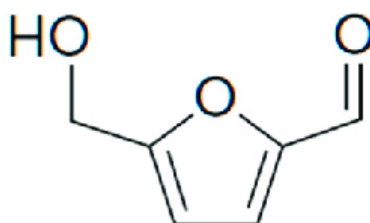


Figura 8 Struttura chimica del 5-idrossimetilfurfurale

La motivazione che risiede dietro all'interesse per questa molecola, riportata in Figura 8, sta nel fatto che essa rappresenta un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di prodotti chimici e combustibili alternativi, tra i quali l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), che è stato identificato come uno dei più interessanti composti chimici degli ultimi anni [7].

1.4.1 Applicazioni e sintesi dell'HMF

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

L'HMF grazie alla presenza dei suoi due gruppi funzionali può essere utilizzato per diverse reazioni. Può essere ossidato, idrogenato, dissociato e polimerizzato, si può avere l'idrolisi del legame C-O, in modo da poter ottenere una vasta gamma di molecole piattaforma differenti, come si osserva in figura Figura 9.

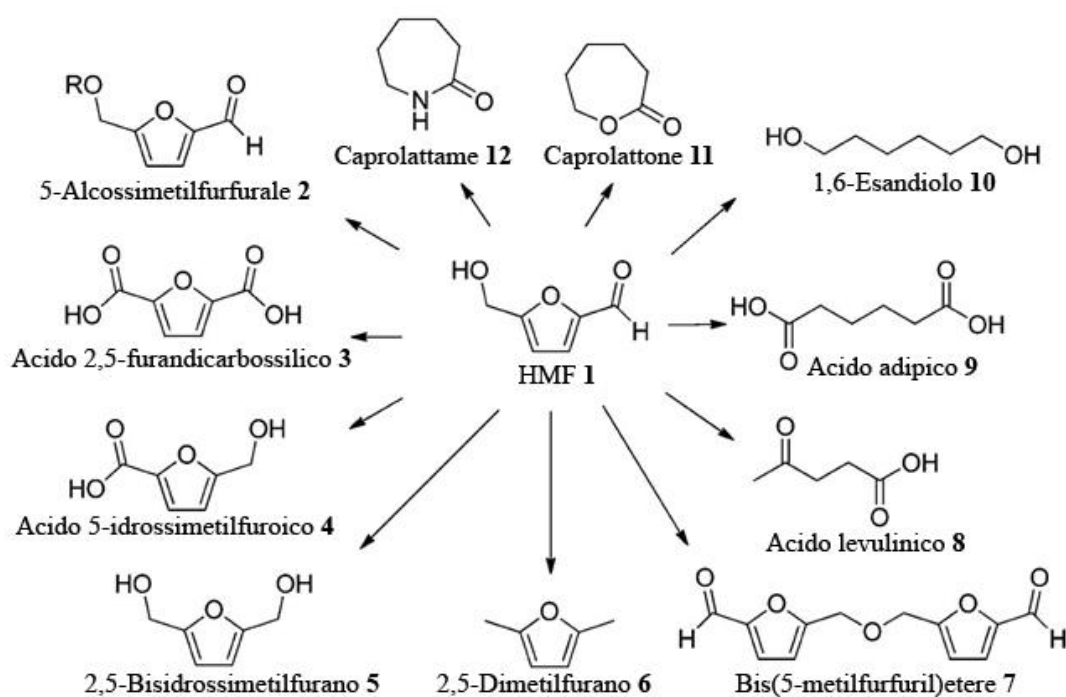


Figura 9 HMF come molecola piattaforma [25]

L'HMF ha un punto di fusione di 30°C e a temperatura ambiente tende a fondere parzialmente, rendendone difficile l'uso, infatti, è importante conservarlo in un luogo fresco e asciutto [26].

Come già detto nel precedente paragrafo, l'HMF si sintetizza tramite la disidratazione di monosaccaridi, come glucosio e fruttosio. I polisaccaridi di partenza possono essere il saccarosio e la cellulosa; partendo da essi è necessaria una reazione di idrolisi per far sì che avvenga la depolimerizzazione (Figura 10). La reazione di idrolisi del saccarosio necessita dell'ambiente basico, mentre la successiva disidratazione dei monomeri è promossa dalla catalisi acida, questo fatto porta ad una prima criticità di sintesi dell'HMF [7]. Un ulteriore stadio problematico è rappresentato dall'estrazione dell'HMF dalla fase acquosa, che può

essere risolta tramite l'applicazione dell'estrazione liquido-liquido con solventi come etil acetato e butanolo, i quali saranno poi recuperati tramite distillazione [4].

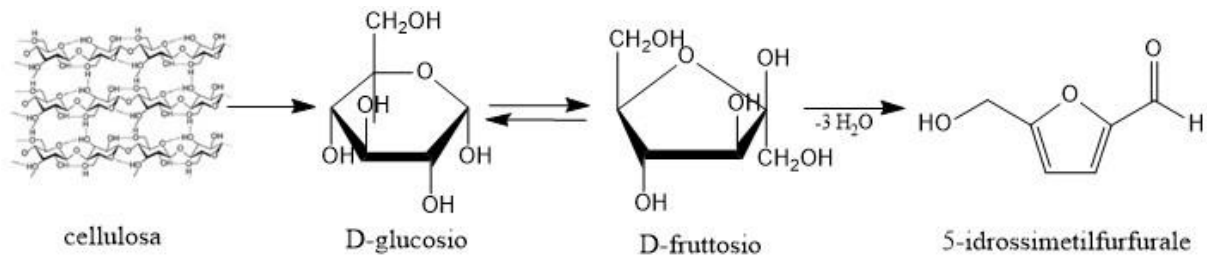


Figura 10 Schema di sintesi dell'HMF partendo da cellulosa

La struttura ciclica del glucosio è più stabile rispetto a quella del fruttosio, dato che il processo di enolizzazione è lo stadio determinante per la formazione dell'HMF, partendo da glucosio il processo di enolizzazione è sicuramente più lento data la stabilità della molecola, piuttosto che partendo da fruttosio. A questo proposito, la resa in HMF sarà più alta partendo da fruttosio, motivo per cui, una volta ottenuti i monomeri dall'idrolisi della cellulosa, si fa isomerizzare il glucosio in fruttosio [7].

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

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

La deidratazione e l'idrolisi della cellulosa sono reazioni che necessitano di alte temperature, oltre che di catalizzatori come acidi organici, sali metallici o zeoliti.

L'HMF è stabile in ambiente neutro, invece in ambiente acido viene catalizzata l'apertura dell'anello furanico, che porta alla formazione di acido levulinico e acido formico (Figura 11).

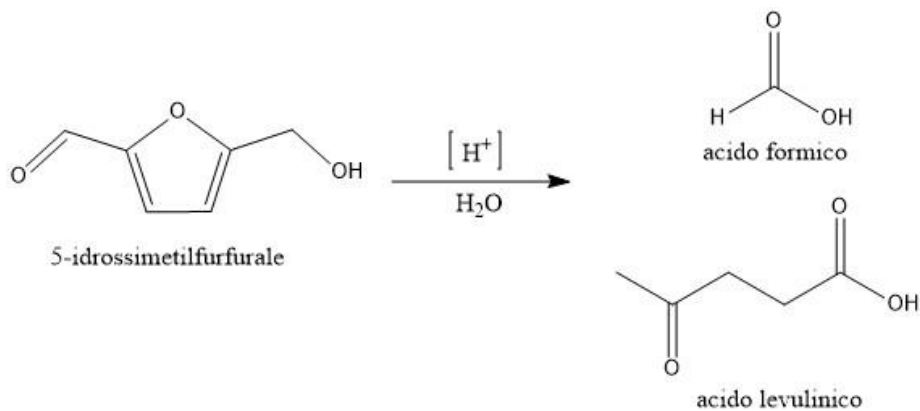


Figura 11 Degradazione acida dell'HMF

Anche in ambiente basico l'HMF può degradare formando degli anioni instabili che tendono a reagire tra loro, dando vita a oligomeri (Figura 12).

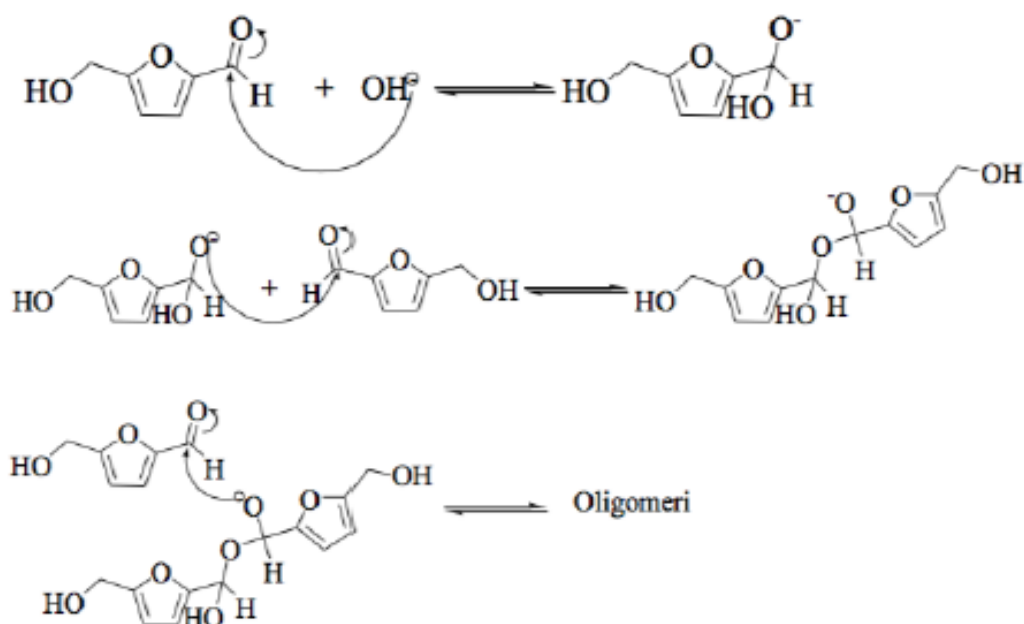


Figura 12 Degradazione basica dell'HMF

1.5 L'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)

Negli ultimi anni, l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) è soggetto a un sempre crescente interesse in quanto può essere utilizzato come monomero per la bio-sintesi di polimeri di largo interesse commerciale, come poliammidi, poliesteri e poliuretani. L'impiego più ampio che trova l'FDCA è come sostituto dell'acido tereftalico (derivato da fonti fossili) come monomero di partenza per la produzione del polietilentereftalato (PET). La sostituzione dell'acido tereftalico con l'FDCA costituisce un passo importante per la sostenibilità, nonché l'apertura di un nuovo mercato di base biologica. Il problema del processo di sintesi dell'FDCA è la non sostenibilità da cui ancora è affetto, dato che la sintesi prevede l'uso di metalli preziosi come catalizzatori, e che, oltre ad avere un costo elevato, generano una grande quantità di rifiuti [26].

1.5.1 Sintesi dell'FDCA

L'acido 2,5-furandicarbossilico è prodotto dalla reazione di ossidazione selettiva dell'HMF, secondo le modalità mostrate in Figura 13.

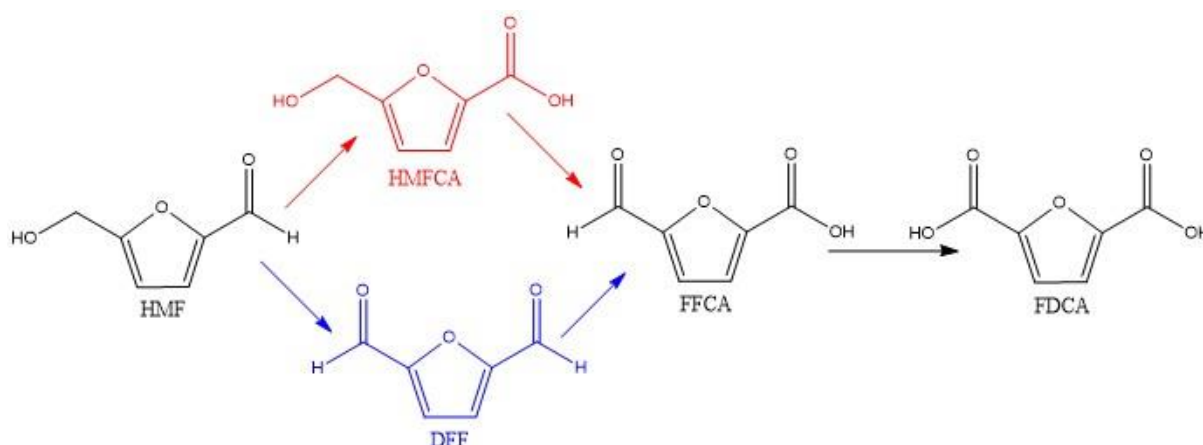


Figura 13 Schema della reazione di ossidazione dell'HMF

I due gruppi funzionali presenti nell'HMF (idrossilico e aldeidico) permettono due differenti percorsi di formazione dell'FDCA. Se l'ossidazione avviene prima sul gruppo idrossilico, si forma il diformilfurano (DFF), mentre se si ossida prima la funzione aldeidica si ottiene l'acido idrossimetilfurancarbossilico (HMFCFA). La DFF è un'interessante molecola di partenza per la sintesi di farmaci, polimeri furanici e resine urea-furaniche.

Il secondo e il terzo step della reazione di ossidazione dell'HMF in FDCA sono invece uguali per entrambi gli intermedi. Si viene a formare dapprima l'acido formilfurancarbossilico, tramite l'ossidazione del gruppo idrossido dell'HMFCFA o attraverso la reazione di ossidazione di uno dei due gruppi aldeidici della DFF. L'ultimo passaggio prevede l'ossidazione del gruppo aldeidico rimasto ad acido carbossilico, per formare l'FDCA [27].

1.5.2 Applicazioni dell'FDCA

Come già introdotto nel paragrafo 1.5 l'FDCA suscita un grande interesse poiché è un potenziale sostitutivo dell'acido tereftalico come monomero per la produzione del PET. Il polietilene furanoato (PEF), polimero ottenuto dal monomero dell'FDCA e dall'etilenglicole, sembra avere migliori caratteristiche del PET. Il PEF ha un'alta permeabilità all'ossigeno, all'anidride carbonica e all'acqua, ed inoltre presenta proprietà termiche e meccaniche superiori rispetto a quelle del PET.

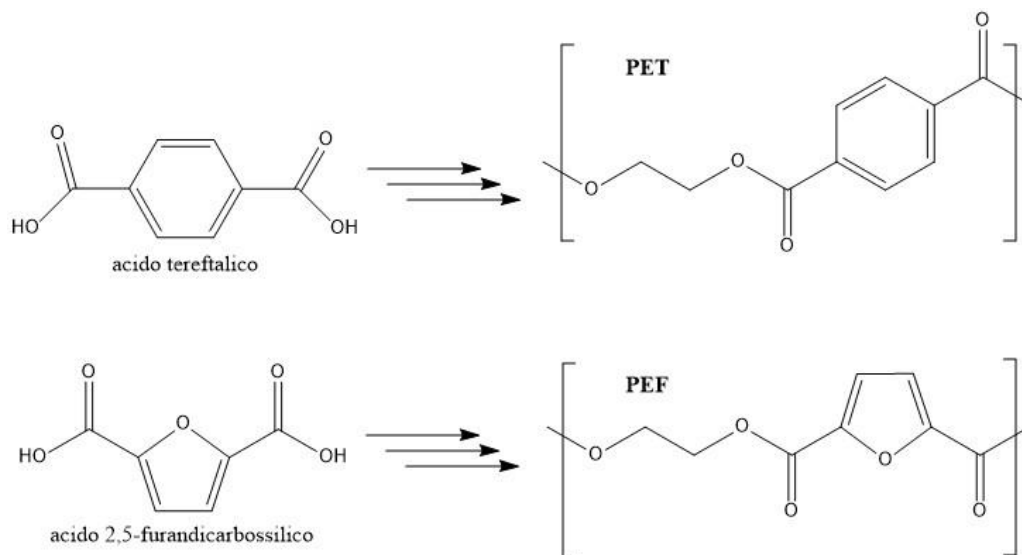


Figura 14 Polimeri di PET e PEF [26]

2 MEMBRANE NANOFIBROSE

2.1 Introduzione

In questo capitolo viene trattato lo studio e la preparazione di membrane polimeriche composite usate per scopi catalitici. In particolare, si tratterà il metodo di produzione delle membrane nanofibrose per elettrofilatura e i parametri che regolano questa tecnica, da cui dipendono le caratteristiche delle membrane ottenute. Verranno esposti gli ambiti di applicazione delle membrane polimeriche composite e i loro vantaggi. Infine, saranno descritti i polimeri usati in questo lavoro e la loro preparazione.

2.2 Le membrane polimeriche

In generale, una membrana è una barriera fisica che è in grado di separare due fasi diverse, oppure può permettere il passaggio selettivo di un'unica fase attraverso di essa. Le membrane polimeriche sono ampiamente utilizzate in molti ambiti, grazie alla loro versatilità e funzionalità. Le membrane hanno trovato una posizione significativa nelle tecnologie chimiche, in particolare, la tecnica di separazione a membrana è divenuta sempre più importante grazie ai suoi diversi vantaggi, come l'alta produttività e selettività, il minimo ingombro delle apparecchiature e il basso dispendio sia economico che energetico [28].

Rispetto alle membrane ceramiche, vi sono però dei limiti che rendono le membrane polimeriche inutilizzabili per certe applicazioni; infatti è difficile la produzione di membrane di grandi dimensioni, inoltre, esse presentano generalmente una bassa resistenza alla temperatura e le loro proprietà meccaniche sono ridotte [29].

Le membrane polimeriche si basano su polimeri termoplastici o termoindurenti allo stato gommoso o vetroso, a seconda della temperatura alla quale si trovano. Quando si riscalda un polimero amorfo sino a superare la sua T_g (temperatura di transizione vetrosa) esso passa dallo stato vetroso allo stato gommoso, passando così da essere un materiale con elevata selettività e bassa permeabilità ai gas, sino ad ottenerne uno con bassa selettività ed alta permeabilità ai gas. È di fondamentale importanza che le membrane abbiano la maggior permeabilità possibile ai gas. I parametri fisico-chimici che influenzano la permeabilità ai gas dei polimeri sono: la mobilità delle catene polimeriche, la spaziatura intersegmentale (misura del volume libero medio del polimero) e l'interazione reagente-polimero [30].

Per rendere ottimali le proprietà della membrana polimerica sono diventati ampio argomento di studio i materiali compositi, ovvero materiali prodotti partendo da due materiali differenti, con

proprietà uniche e migliori di quelle dei singoli materiali che lo compongono. L'obiettivo degli studi sulle membrane composite polimero/inorganico è l'ottenimento di un materiale con una buona resistenza termica e meccanica e che abbia sia le proprietà chimiche della fase inorganica, sia la versatilità del polimero scelto [28].

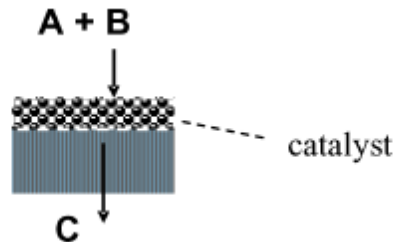


Figura 15 Metodo di azione di una membrana cataliticamente attiva

Una delle applicazioni più recenti è l'utilizzo delle membrane polimeriche composite come catalizzatori, come si può osservare in Figura 15, ottenute intrappolando una fase attiva inorganica all'interno di una matrice polimerica; un esempio può essere una membrana in cui vengono incorporate delle nanoparticelle metalliche che ne costituiscono la fase attiva. Queste membrane hanno la duplice funzione di catalizzare la reazione e di fungere da separatore del catalizzatore, una volta terminata la reazione. Questo tipo di processo si chiama separazione attiva [3].

2.3 Preparazione di membrane polimeriche catalitiche

Una delle procedure più difficili è la preparazione della membrana, infatti il metodo di produzione influenza fortemente quella che è l'attività finale del catalizzatore. La tecnica di produzione scelta è di fondamentale importanza, poiché influenza la distribuzione della fase attiva nel polimero e la permeabilità dei reagenti: è necessario quindi che il catalizzatore sia omogenizzato con il polimero [31].

Le membrane polimeriche si possono produrre tramite diverse tecniche, le più note sono:

- La tecnica del *coating* prevede l'attacco di uno strato polimerico ad un substrato, per ottenere la membrana composita.
- La tecnica della fase inversa riguarda prevede la solidificazione della miscela polimerica che avviene grazie al cambio di solvente, al fine di ottenere particolari morfologie della membrana.
- Il *sintering* prevede il trattamento delle particelle di polimero ad alta pressione e temperatura, in modo da ottenere membrane porose costituite da polimeri insolubili.

- Tramite la tecnica dello *stretching*, si ottiene un polimero semicristallino, in cui si ha la formazione di un film polimerico ottenuto per estrusione.
- La tecnica dell'elettrofilatura, usata in questo lavoro di tesi, consiste nell'ottenimento di nanofibre polimeriche grazie allo stiramento dovuto all'applicazione di un campo elettrostatico.

2.4 Tecnica dell'elettrofilatura

La tecnica dell'elettrofilatura o *electrospinning* permette di ottenere, partendo generalmente da soluzioni polimeriche, delle nanofibre continue con diametri ridotti (da decine di nanometri a pochi micrometri), grazie all'azione di un campo elettrostatico.

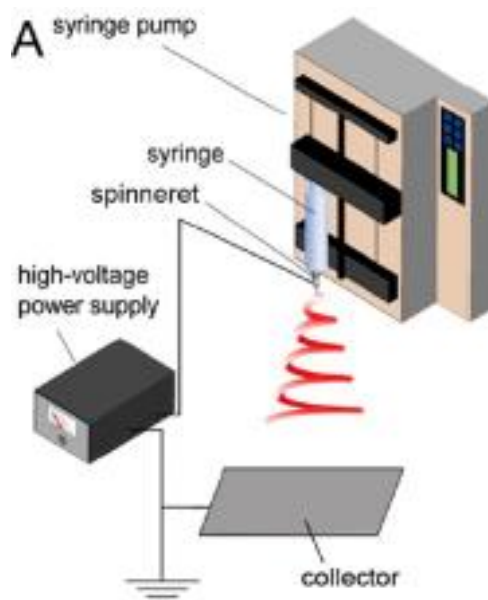


Figura 16 Illustrazione schematica della strumentazione tipica dell'elettrofilatura

La strumentazione utilizzata per questa tecnica, illustrata in Figura 16, prevede un generatore di potenziale ad alto voltaggio, una pompa volumetrica dosatrice, una siringa di vetro munita di ago, un collettore sul quale le fibre si depositano formando la membrana. Il collettore è scelto in base a all'orientazione delle fibre desiderata, può essere cilindrico o rotante, piatto o ad elettrodi paralleli, in questo lavoro di tesi si è scelto di usare un collettore piatto in modo da ottenere fibre random. La soluzione polimerica viene posta all'interno della siringa, e viene spinta dalla pompa sino all'ago. Applicando il potenziale, la goccia di polimero, inizialmente semi-sferica, si deforma formando un cono chiamato "cono di Taylor" da cui parte un getto continuo quando si raggiunge la tensione critica, come si osserva in Figura 17. Il getto polimerico risulta carico positivamente ed è quindi attratto verso il collettore collegato alla terra

elettrica del sistema. Durante il processo di filatura il solvente evapora, e il getto continuo di soluzione solidifica formando la fibra [32].

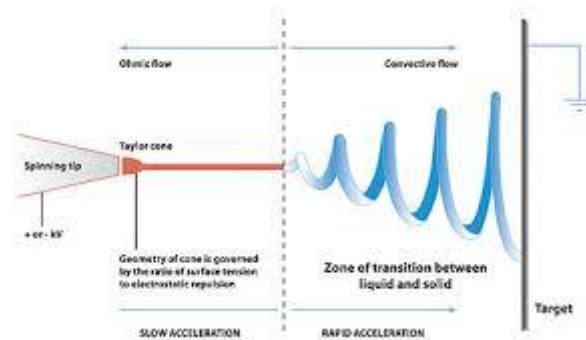


Figura 17 Processo di formazione delle fibre tramite elettrofilatura [33]

2.4.1 Parametri dell'elettrofilatura

In generale, tutti i polimeri solubili o fusibili possono teoricamente essere processati tramite l'elettrofilatura purché siano correttamente regolati i parametri della soluzione, riguardanti le proprietà intrinseche del materiale da filare, i parametri di processo e quelli ambientali [34].

- **Parametri della soluzione**

I parametri relativi alla soluzione polimerica sono di fondamentale importanza ai fini dell'elettrofilatura. Le proprietà reologiche della miscela sono il fattore che più di tutti incide sull'elettrofilabilità del polimero. Nella tecnica dell'elettrofilatura, le nanofibre sono generate da un processo di stretching uniassiale di un getto polimerico viscoso che sotto forze elettrostatiche diviene solido. Se la viscosità della soluzione è appropriata il getto solido avrà sezione costante, così da ottenere fibre omogenee prive di *beads*. La viscosità della soluzione incide perciò in maniera diretta sul diametro della nanofibra, se la viscosità fosse troppo alta o troppo bassa si interromperebbe la formazione delle fibre. Infine, è necessario anche che la tensione superficiale della soluzione sia bassa per far sì che si formino fibre omogenee e prive di *beads*.

Un altro parametro della soluzione che influenza l'elettrofilatura è il peso molecolare della miscela polimerica, da cui dipende direttamente la viscosità. Infatti, al crescere del peso molecolare del polimero, da cui dipende dalla densità degli *entanglements*, cresce la viscosità della soluzione (a parità di concentrazione) [35]. La viscosità dipende però anche da un ulteriore parametro fondamentale: la concentrazione della soluzione polimerica.

La conducibilità della soluzione polimerica è un altro parametro importante poiché il getto trasporta un enorme quantità di cariche elettriche, se la conducibilità fosse troppo bassa sarebbe

opportuno aggiungere dei sali al fine di aumentarla, sempre allo scopo di ottenere fibre omogenee.

Infine, un altro parametro della soluzione che incide sull'elettrofilatura è la tensione di vapore del solvente utilizzato. È importante che essa sia bassa, in modo che il solvente evapori con facilità prima di raggiungere il collettore, altrimenti le fibre arriverebbero ancora bagnate, collassando sotto il proprio peso e perdendo così la morfologia fibrosa.

Parametri di processo

I parametri di processo sono necessari per l'ottenimento di una buona micro e macrostruttura della membrana. I parametri principali, illustrati in Figura 18, sono tre: portata, voltaggio e distanza ago-collettore.

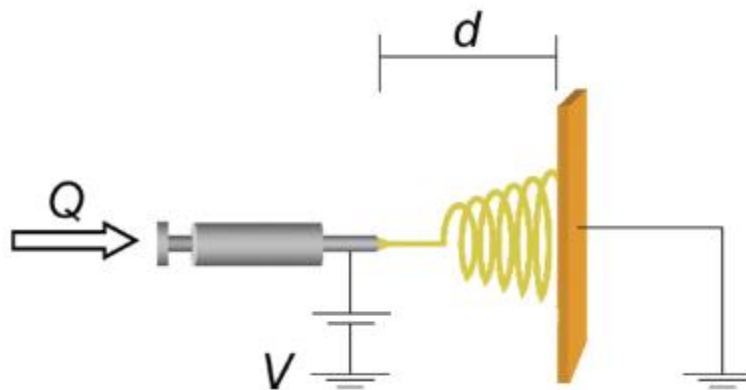


Figura 18 Parametri di processo dell'elettrofilatura: Q, portata; d, distanza ago-collettore; V, voltaggio applicato [36]

Innanzitutto, è necessario regolare il voltaggio applicato: aumentando il voltaggio diminuisce lo stress applicato e cala il diametro delle fibre; al contrario con un campo elettrostatico troppo basso si otterranno delle fibre con diametro maggiore. L'impiego di una tensione ottimale durante il processo di filatura sarà appropriato per la generazione del cono di Taylor.

Un altro parametro di processo è la portata volumetrica, ovvero la quantità di soluzione che passa attraverso l'ago della siringa per unità tempo. È necessario ricercare la portata critica perché si generi il cono di Taylor, in modo da limitare la comparsa di *beads* e per ottenere la morfologia desiderata delle nanofibre. Infatti, una portata troppo bassa favorisce la formazione di vuoti all'interno della siringa, portando all'interruzione del processo, mentre una portata troppo alta comporta la formazione di accumulo di soluzione polimerica sul bordo dell'ago, col rischio che arrivino gocce di soluzione sul filato.

Infine, un ulteriore parametro strumentale da tenere in considerazione è la distanza che intercorre tra l'ago della siringa e il collettore. Il rapporto tra potenziale e distanza ago-collettore determina il campo elettrostatico, perciò all'aumentare della distanza ago-collettore diminuisce

il campo elettrostatico e viceversa. La morfologia della nanofibra ne è influenzata perché essa dipende dall'evaporazione del solvente. Se ago e collettore sono troppo vicini, l'elongazione delle fibre è ridotta e perciò si otterranno fibre con un diametro maggiore. Al contrario, se la distanza è maggiore le nanofibre saranno più sottili [35].

- **Parametri ambientali**

Sono da considerare anche le condizioni di umidità e temperatura esterna che influiscono sul processo di elettrofilatura. In generale, i parametri ambientali influiscono sulla morfologia della nanofibra, soprattutto sul diametro. Dalla temperatura dipende la velocità di evaporazione del solvente, ad un aumento della temperatura consegue la diminuzione della viscosità del polimero che causa la diminuzione del diametro della fibra. Un aumento di umidità può creare strutture porose; la goccia d'acqua che condensa sul getto polimerico, in contemporanea con l'evaporazione del solvente può infatti generare la comparsa di pori nella struttura fibrosa [37].

2.5 Fibre di PVA-PAA

Il polivinil alcol (PVA) è un polimero altamente idrofilo, semicristallino, biocompatibile e non tossico, è solubile in acqua e permeabile ai gas. Il PVA si sintetizza idrolizzando il polivinilacetato (PVAc); a seconda del grado d'idrolisi si otterranno più o meno gruppi OH nel polimero. Il grado d'idrolisi influenza la resistenza meccanica del polimero: un contenuto di OH dell'87-88% porta a una resistenza minore rispetto a un contenuto del 98-99,9%, oltre che avere una minore capacità di interagire con altri polimeri polari.

Le fibre di PVA possono essere modificate tramite reticolazione chimica o fisica per migliorarne le proprietà meccaniche e la resistenza all'acqua. Uno dei metodi più indicati è filare una soluzione polimerica di PVA miscelata con l'acido poliacrilico (PAA) e poi generare dei punti di reticolazione tramite trattamento termico (vedi Figura 19).

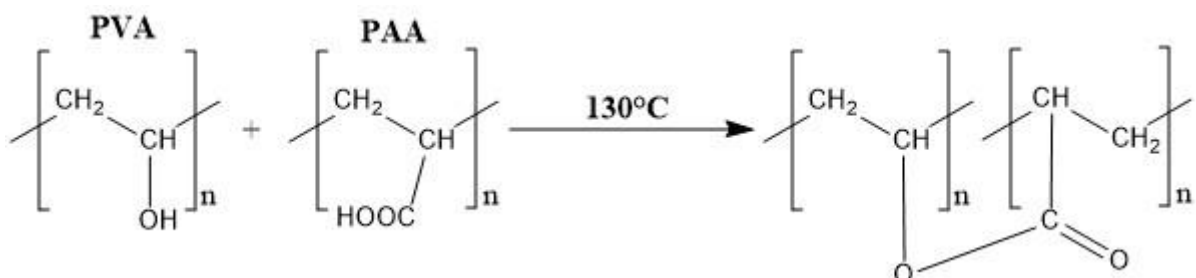


Figura 19 Reazione chimica tra PVA e PAA durante il trattamento termico

Il trattamento termico tra PVA e PAA provoca un'esterificazione tra il gruppo idrossido del PVA e il gruppo carbossile del PAA. La caratterizzazione IR dovrebbe permettere di verificare

la presenza del legame estereo. Le membrane nanofibrose prima del trattamento termico mostrano una gran quantità di gruppi idrossilici, con assorbimento a 3400 cm^{-1} , che diminuiranno a causa del trattamento termico. Inoltre, il segnale dello stretching del -C=O , che si trova a 1640 cm^{-1} prima del trattamento termico, risulta shiftato a 1720 cm^{-1} dopo l'esterificazione. Un ulteriore test per verificare che la membrana sia stata efficacemente reticolata consiste nell'immergere la membrana in acqua a 90°C : se il *crosslinking* è avvenuto la membrana non si scioglie. [38]

I parametri utilizzati per l'elettrofilatura della miscela di PVA-PAA sono riportati in letteratura, ma causa di fattori ambientali e delle diverse apparecchiature presenti in ogni laboratorio questi devono essere riottimizzati. Il solvente usato per la preparazione della soluzione polimerica di PVA-PAA è una miscela di acqua ed etanolo [39].

Le membrane costituite da fibre di PVA-PAA sono utilizzate come filtri antibatterici per l'aria [38], per applicazioni biomedicali [40], drug-delivery e sensori di gas.

2.6 Fibre di PEO-PEGDA

Il glicole polietilenico è un polimero biocompatibile standard per applicazioni farmaceutiche, cosmetiche e mediche. Il polimero dell'etilenossido ad alto peso molecolare si chiama comunemente polietilenossido (PEO), mentre i polimeri con pesi molecolari inferiori a $30'000\text{ g/mol}$ sono indicati come glicole polietilenico (PEG). Questi due polimeri hanno caratteristiche fisico-meccaniche differenti a causa del diverso peso molecolare. I PEO a basso peso molecolare, ovvero i PEG, sono liquidi a temperatura ambiente e possono essere utilizzati come agenti di lavaggio, additivi per cosmetici, surfattanti o anche come lubrificanti. I PEO ad elevato peso molecolare possono invece essere utilizzati per l'incapsulazione di farmaci. In questo lavoro di tesi si utilizzano il PEO ad alto peso molecolare e il polietilenglicole diacrilato (PEGDA), ovvero un polietere a basso peso molecolare funzionalizzato con gruppi acrilici terminali, mostrati in Figura 20.

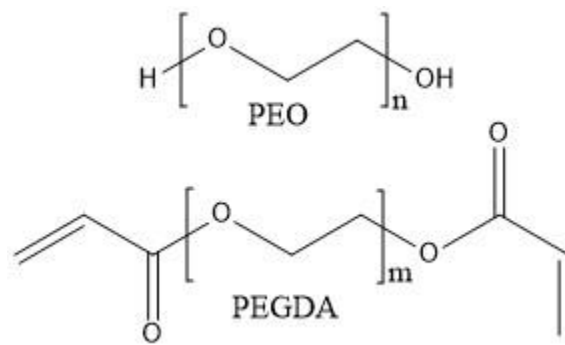


Figura 20 Struttura chimica del polietilenoossido (PEO) e del poliglicole etilenico diacrilato (PEGDA)

Il PEG è un polietere termoplastico cristallino. È altamente solubile in acqua in tutte le concentrazioni possibili e ciò rende il PEO diverso dalla maggior parte di polieterei alifatici che non sono solubili in acqua, questa caratteristica è attribuita alla distanza degli ossigeni nella struttura del polimero che è compatibile con la distanza degli idrogeni nella molecola d'acqua. Presenta una tossicità molto bassa [41].

Il PEO può essere ottenuto tramite diversi metodi di sintesi; il primo metodo ad essere utilizzato è stato la polimerizzazione ossoanionica dell'etilene ossido con catalisi basica. Questo metodo è ancora largamente utilizzato malgrado non sia dei più convenienti dal punto di vista del bilancio atomico. In Figura 21 viene schematicamente rappresentato il processo di produzione del PEO, come si osserva il primo passaggio è un rapido trasferimento di protoni che porta ad un equilibrio tra alcossidi attivi e specie PEG-OH dormienti.

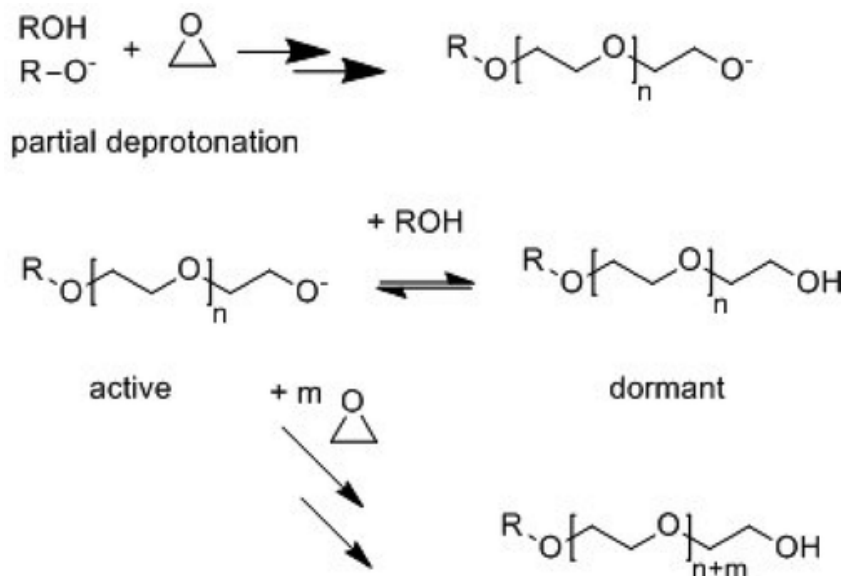


Figura 21 Polimerizzazione ossoanionica dell'etilene ossido [41]

Un'altra proprietà importante dei PEO è che quelli a basso peso molecolare possono essere funzionalizzati sostituendo il gruppo ossidrile terminale. La funzionalizzazione può essere poi sfruttata in ulteriori processi come nel caso di questo lavoro sperimentale dove il PEG a basso peso molecolare, funzionalizzato con i gruppi acrilato, viene fatto reticolare. La temperatura di transizione vetrosa del PEO può variare da $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ in funzione del peso molecolare, mentre la temperatura di fusione ricade in un intervallo da -20 a circa $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. [42]

3 PARTE SPERIMENTALE

3.1 Introduzione

In questo capitolo viene trattata la sintesi e la caratterizzazione delle membrane polimeriche catalitiche. Nella prima parte viene descritta la sintesi delle soluzioni nanoparticellari di fase attiva della lega oro-palladio e del successivo processo di impregnazione, tramite *incipient wetness impregnation*, su biossido di titanio (TiO₂). Nella seconda parte si è illustrato il processo di preparazione di due differenti membrane polimeriche catalitiche mediante la tecnica dell'elettrofilatura.

Infine, vengono descritte la reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-acido furandicarbossilico (FDCA) e la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo, utilizzate per svolgere i test catalitici sulle membrane catalitiche elettrofilate.

3.2 Materie prime utilizzate

In tabella sono state riportate tutte le materie prime utilizzate durante l'attività di tesi: i polimeri utilizzati per le membrane, i precursori metallici per la sintesi delle nanoparticelle, e i reagenti necessari per effettuare i test catalitici. Per ogni composto è stato indicato lo stato fisico, il suo peso molecolare, la sua purezza e la casa produttrice.

Materia prima	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Casa produttrice
HAuCl ₄	Solido giallo	393,83	-	Sigma-Aldrich
PdCl ₂	Solido marrone	177,33	-	Sigma-Aldrich
NaOH	Pellets bianco	40,00	-	Sigma-Aldrich
Glucosio	Solido bianco	180,156	-	Sigma-Aldrich
Polivinilpirrolidone (PVP)	Solido bianco	111	-	Sigma-Aldrich
Polivinilalcol (PVA) (idrolizzato all'87-89%)	Solido bianco	85'000- 124'000	-	Sigma-Aldrich
Acido poliacrilico (PAA) e poliacrilato di sodio	Liquido viscoso		Soluzione acquosa al 63 wt%	Sigma-Aldrich
TiO ₂ (DT51)	Solido bianco	79,87	-	Millenium

5-idrossimetilfurfurale (HMF)	Solido giallo	126,11	99	AVABiochem
Polietilenossido (PEO)	Solido bianco	1'000'000	≥99	Sigma-Aldrich
Polietilenglicole diacrilato (PEGDA)	Liquido incolore	575 ²	≥99	Sigma-Aldrich
2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone (IRGACURE)	Solido bianco	256,30	99	Sigma-Aldrich
4-nitrofenolo (4-NP)	Solido giallo	139,11	≥99,5	Sigma-Aldrich
Sodio boroidruro (NaBH ₄)	Solido bianco	37,83	≥99,9	Sigma-Aldrich

Tabella 2 Elenco delle materie prime utilizzate

3.3 Sintesi delle nanoparticelle

Le nanoparticelle (NPs) usate come fase attiva del catalizzatore sono costituite dalla lega bimetallica oro/palladio, con rapporto atomico Au:Pd 6:1. La scelta è stata fatta grazie a precedenti studi catalitici portati avanti nel mio gruppo di ricerca [1].

La sintesi viene fatta in ambiente acquoso. Si usa polivinilpirrolidone (PVP) come agente stabilizzante delle nanoparticelle, il glucosio come agente riducente dei precursori metallici e la NaOH che ha la duplice funzione di favorire la riduzione dei metalli assieme al glucosio e di attivare quest'ultimo.

I precursori metallici utilizzati sono palladio dicloruro (PdCl₂) e acido tetracloroaurico (HAuCl₄), in rapporti molari riportati in Tabella 3.

	Mol Au ³⁺ (%)	Mol Pd ²⁺ (%)	[PVP]/ ([Au ³⁺]+[Pd ²⁺]) (mol/mol)	[NaOH]/ ([Au ³⁺]+[Pd ²⁺]) (mol/mol)	[Glucosio]/ ([Au ³⁺]+[Pd ²⁺]) (mol/mol)
Au ₆ Pd ₁	86	14	3,14	8,00	3,28

Tabella 3 Rapporti molari reagenti/metallo usati per la sintesi delle nanoparticelle

La sintesi è una ossidoriduzione che avviene in un unico step, in cui lo scopo è la riduzione dell'oro trivalente e del palladio bivalente a oro e palladio metallici, con la conseguente ossidazione del glucosio ad acido gluconico, la base stabilizza l'acido che si forma, aumentando il potere riducente dell'aldeide.

Il processo di sintesi è molto delicato, poiché influenzato da molteplici fattori: temperatura, agitazione del sistema, rapporto metallo/reagenti, raffreddamento della soluzione e soprattutto

dai tempi con cui si effettua ognuna delle operazioni richieste. Le dimensioni delle nanoparticelle sono fortemente influenzate da tutti questi parametri, e poiché l'attività catalitica è maggiore al crescere dell'area superficiale della fase attiva, che a sua volta cresce al diminuire del diametro delle nanoparticelle, le condizioni di sintesi sono state ottimizzate in modo da ottenere NPs col diametro minore possibile.

La strumentazione necessaria per la sintesi, mostrata in Figura 22, è: piastra riscaldante, bagno di glicole, pallone a tre colli, termometro, ancoretta magnetica, refrigerante.

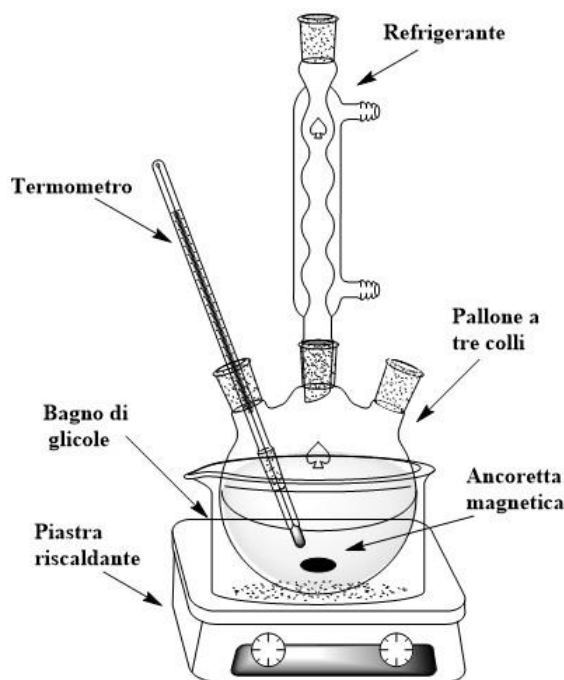


Figura 22 Strumentazione necessaria per la sintesi della sospensione nanoparticellare

Il bagno di glicole viene portato alla temperatura di 113°C tramite una piastra riscaldante, in modo da ottenere una temperatura omogenea di circa 95°C all'interno del pallone. La sintesi avviene nel pallone a tre colli, in cui si pongono il PVP, la NaOH, il glucosio e i precursori metallici. Il refrigerante posto in uno dei colli del pallone serve per evitare che un'eccessiva evaporazione dell'acqua vada a variare la concentrazione dei reagenti. L'ancoretta deve avere una dimensione ottimale per far sì che si crei un vortice, in modo da garantire una buona agitazione e un'ambiente di reazione omogeneo.

La sintesi avviene in un volume totale di 100mL, in cui la concentrazione totale di ioni metallici è $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$.

L'acido tetracloroaurico è stato sciolto in 10mL d'acqua in un becher e si solubilizza velocemente, a differenza del palladio dicloruro, che è stato aggiunto subito dopo, il quale impiega molto tempo a solubilizzarsi. Per procedere con la sintesi è necessario che questo sia completamente disciolto, perciò ci si è aiutati immergendo il becher nel bagno di glicole in

modo che la temperatura favorisca la solubilizzazione del PdCl_2 . Questa operazione è stata effettuata in più step per evitare che un riscaldamento continuo favorisca l'evaporazione dell' H_2O .

Una volta sciolto il palladio dicloruro, sono stati posti nel pallone la base (NaOH), il polivinilpirrolidone e 80mL di acqua. Nel collo a sinistra è stato posizionato il termometro, in quello centrale il refrigerante e quello a destra è stato momentaneamente tappato.

Il pallone, dotato di un'ancoretta ovale di 3,0 x 1,5 cm, è stato immerso nel bagno di glicole con l'agitazione impostata a 750rpm. Nel momento esatto in cui è stata raggiunta la temperatura di 95°C all'interno del pallone, è stato aggiunto il glucosio. Il glucosio che rimane adeso alle pareti del pallone viene recuperato con 10mL di acqua. Quando la soluzione ha assunto un colore giallo limpido e la temperatura è tornata a 95°C , è stata aggiunta, con un movimento il più rapido possibile, la soluzione dei precursori metallici. La soluzione ha assunto immediatamente un colore viola scuro.

Con un cronometro sono stati contati due minuti e mezzo e dopodiché è stato rimosso il pallone dal bagno di glicole e lo si è posto velocemente in un bagno di ghiaccio per evitare l'accrescimento delle nanoparticelle.

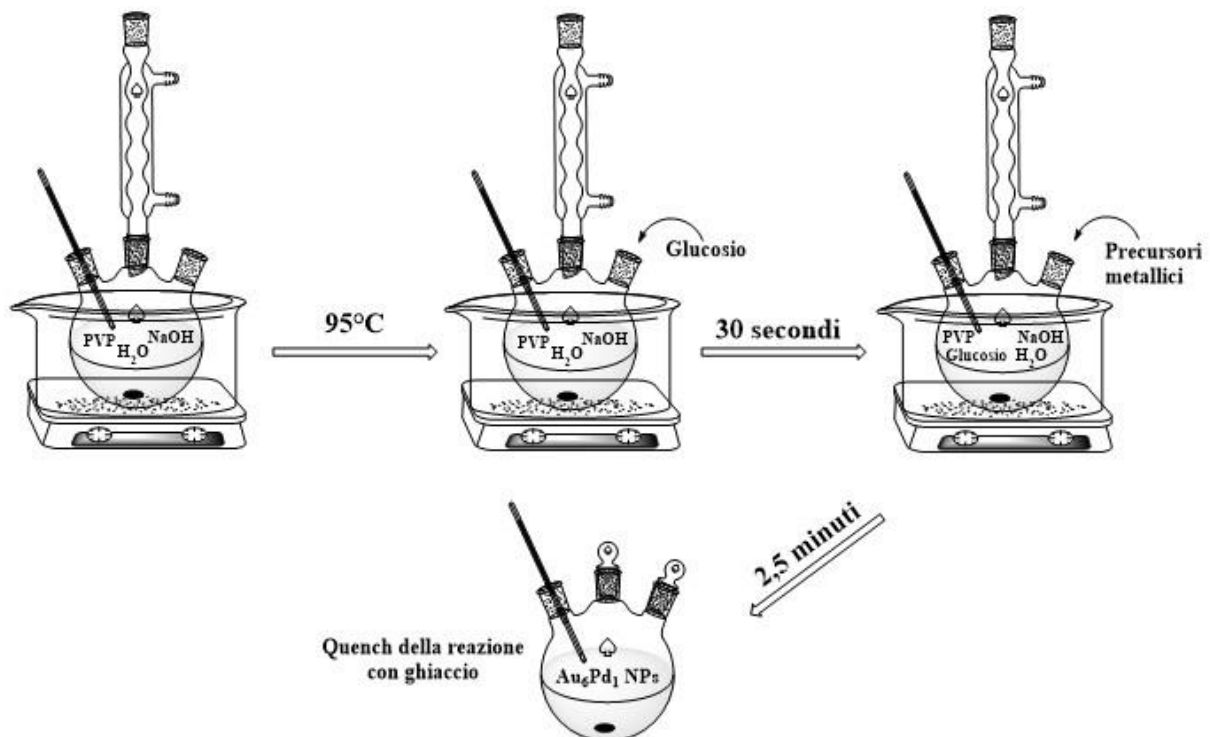


Figura 23 Schema del processo di produzione delle nanoparticelle

3.4 Preparazione delle membrane polimeriche a base di PVA-PAA

3.4.1 Preparazione di membrane a base di PVA-PAA tal quale

In un primo approccio sono state preparate delle membrane a base di polivinil alcol e acido poliacrilico con un rapporto in peso di PVA:PAA 55:45 e con concentrazione polimerica globale all'interno del solvente del 15% in peso. La miscela solvente migliore, ottimizzata in lavori precedenti è H₂O: EtOH 50:50 in volume [38]. Per la preparazione della miscela polimerica si aggiungono i due polimeri e i due solventi all'interno di un vial, dotato di ancoretta magnetica. La soluzione viene agitata tutta la notte su una piastra riscaldante, la cui temperatura è stata impostata a 40°C, in modo da solubilizzare tutto il PVA. Se il giorno seguente si osserva che il PVA non è ancora totalmente disciolto lo si scalda ulteriormente finché non è tutto solubilizzato.

A questo punto, parte della soluzione polimerica è stata inserita in una siringa da 5 ml ed è posta nell'apparecchiatura per elettrofilatura. Prima di iniziare a elettrofilare si sono ottimizzati i parametri di filatura: si attiva la pompa, si regolano il voltaggio e la velocità del flusso in modo da osservare un getto continuo. Sono stati prelevati dei campioni di fibre e sono stati osservati al microscopio ottico per vedere se queste sono sufficientemente omogenee, in tal caso si può procedere, in caso contrario si vanno a modificare i parametri dell'elettrofilatura. Una volta terminata la filatura, è stata staccata delicatamente la membrana dal collettore e la si è fatta aderire su di una piastra petri. Infine, è stato effettuato il trattamento termico per permettere la reticolazione tra l'acido poliacrilico e il polivinilalcol, ponendo la membrana in stufa a 130°C per tutta la notte. La membrana PVA-PAA elettrofilata risulta di colore bianco.

3.4.2 Preparazione di membrane a base di PVA-PAA + Au₆Pd₁

Per la preparazione di membrane PVA-PAA contenenti la sola fase attiva è stata utilizzata una sospensione acquosa nanoparticellare di Au₆Pd₁. In generale si sono utilizzate le stesse condizioni utilizzate per la membrana tal quale (PVA:PAA con un rapporto in peso 55:45, miscela solvente H₂O: EtOH 50:50 e concentrazione del polimero 15% in peso all'interno del solvente).

La sospensione nanoparticellare, prelevata in quantità opportuna per ottenere una membrana con un carico metallico voluto (del 1,5 o 3% in peso) è stata concentrata con i filtri da ultrafiltrazione in modo tale da rispettare il 15% in peso di polimero nella miscela solvente.

In una tipica sintesi, per la preparazione di circa 14g di soluzione polimerica per l'ottenimento di una membrana al 3% di fase attiva, sono stati usati 2g di polimero totale. 1,3g di soluzione

acquosa commerciale di PAA, 5,5g della sospensione acquosa di Au₆Pd, 1g di PVA e 6g di EtOH sono stati posti all'interno di un vial con l'aiuto di una pipetta. Il vial è stato lasciato in agitazione una notte intera. Se il giorno seguente si osserva che il PVA non è ancora totalmente disciolto lo si scalda ulteriormente finché non è tutto solubilizzato.

La soluzione completamente disciolta è stata elettrofilata, come descritto nel paragrafo precedente "Preparazione delle membrane polimeriche a base di PVA-PAA".

Una volta terminata la filatura, è stato effettuato il trattamento termico per favorire la reticolazione tra l'acido poliacrilico e il polivinilalcol, ponendo la membrana in stufa a 130°C per tutta la notte. La membrana PVA-PAA elettrofilata risulta di colore grigio/viola dovuto alla presenza delle nanoparticelle.

3.4.3 Preparazione di membrane a base di PVA-PAA + Au₆Pd₁ + TiO₂

Per la preparazione di membrane PVA-PAA contenenti la fase attiva ed il TiO₂ è stata utilizzata una sospensione acquosa nanoparticellare di Au₆Pd₁ e l'ossido di titanio disperso in etanolo. Il sol contenente la fase attiva è stato pesato in modo da rispettare il carico metallico desiderato nella membrana: 1,5% e 3% sul peso totale. La sospensione nanoparticellare è stata poi concentrata con i filtri da ultrafiltrazione (usati anche per l'impregnazione) in modo tale da rispettare anche la percentuale di polimero all'interno del solvente, ossia il 15%wt. Una volta scelta la percentuale di filler inorganico adatta, è stato pesato e aggiunto alla miscela solvente EtOH:H₂O 50:50 in volume. A questo punto è stato possibile miscelare insieme il filler inorganico, la sospensione nanoparticellare, il PVA ed il PAA, in un vial da 10mL. Per favorire la completa dissoluzione dei polimeri il vial è stato posto sotto agitazione, alla temperatura di 40°C, per tutta la notte.

Il giorno seguente è stata effettuata l'elettrofilatura come descritto nel paragrafo precedente (Preparazione di membrane a base di PVA-PAA tal quale), e al termine della filatura le membrane sono state sottoposte al trattamento termico. Le membrane risultano essere di un colore grigio/viola, dovuto alla presenza delle nanoparticelle.

3.5 Preparazione delle membrane polimeriche a base di PEO-PEGDA

3.5.1 Introduzione

Un ulteriore sistema studiato per la preparazione di membrane polimeriche è composto da polietilenoossido (PEO) ad alto peso molecolare (1.000.000 g/mol), il quale ha il compito di assicurare l'elettrofilabilità del blend polimerico, e da polietilenglicole diacrilato (PEGDA), che deve reticolare per rendere complessivamente insolubile la membrana polimerica. Il PEO infatti

è solubile in acqua, per ottenere una membrana insolubile lo si fa reticolare con degli oligomeri di PEGDA grazie all'aggiunta del 2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone (IRGACURE), un iniziatore radicalico attivato dalla radiazione UV.

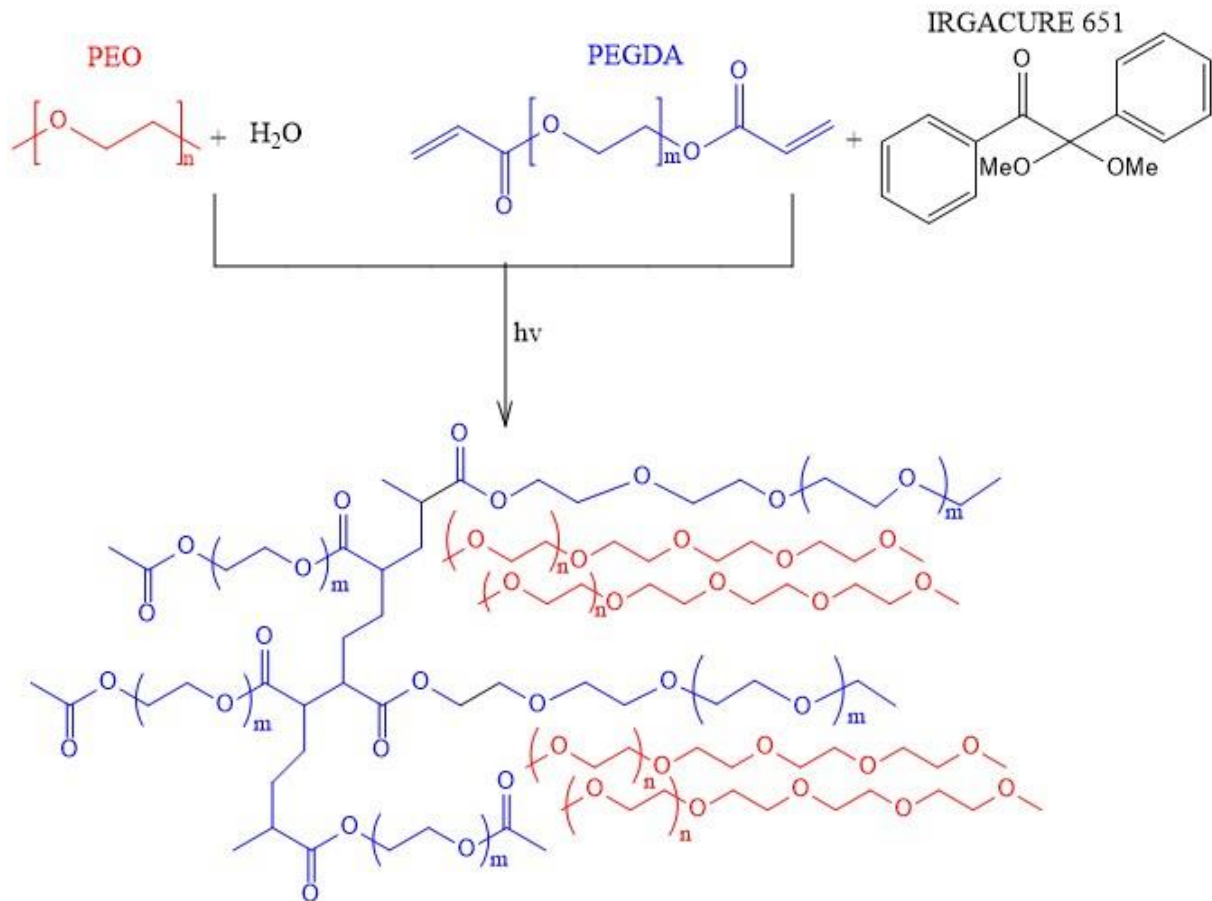


Figura 24 Reazione di fotoreticolazione del PEGDA in seguito al trattamento sotto la lampada UV

In questa fase di *screening* sono stati ottimizzati alcuni parametri: la quantità di foto-iniziatore, il rapporto PEO/PEGDA e il tempo di esposizione alla lampada UV per la fotoreticolazione. Le membrane sono state studiate tal quali, senza l'inserimento del catalizzatore, al fine di rendere più semplice il processo di ottimizzazione iniziale.

Il blend polimerico è stato ottenuto solubilizzando prima il PEO con l'acqua e poi aggiungendo una soluzione di PEGDA/IRGACURE. Le soluzioni preparate sono state elettrofilate, le membrane ottenute sono state fotoreticolate e osservate al *microscopio ottico a scansione* (SEM).

3.5.2 Preparazione di membrane a base PEO-PEGDA tal quali

Per la preparazione delle membrane elettrofilate tal quali, si parte dalla preparazione della soluzione acquosa del PEO, lo si pesa accuratamente, lo si pone in un *vial* e si aggiunge la

quantità d'acqua necessaria per ottenere una soluzione a concentrazione 4% in peso. Per garantire una totale solubilizzazione del polimero in acqua, la soluzione viene lasciata 24h in agitazione a temperatura ambiente.

Successivamente si prepara la soluzione a base di PEGDA e IRGACURE. Quest'ultimo si presenta in forma solida, viene perciò sciolto all'interno del PEGDA che è liquido a temperatura ambiente. La quantità esatta di IRGACURE da sciogliere nel polimero è stata calcolata pensando di voler ottenere delle soluzioni con una specifica percentuale in moli (%_{mol}) di fotoiniziatore rispetto ai gruppi acrilici del PEGDA, i quali sono due per ogni molecola di oligomero. Per evitare l'inizio prematuro della foto-reticolazione dovuta alla luce solare, tutti i *vial* contenenti IRGACURE devono essere ricoperti con un foglio di alluminio.

Infine, la soluzione acquosa del PEO viene addizionata al PEGDA/IRGACURE, secondo le quantità che garantiscano uno specifico rapporto tra i polimeri al netto del solvente (nel calcolo della massa di soluzione PEGDA/IRGACURE è stata trascurata la presenza del fotoiniziatore).

L'elettrofilatura delle membrane a base di PEO-PEGDA si svolge dopo aver ottimizzato i parametri di filatura. Si regolano il voltaggio, la portata e la distanza ago-collettore al fine di ottenere un getto continuo. Variando questi parametri nelle prove di filatura di singole soluzioni si è ricercata la nanostruttura della migliore qualità possibile, ossia una struttura con nanofibre singole e il più possibile esenti da *beads*. Le morfologie delle membrane elettrofilate sono state esaminate al SEM.

La fase successiva per la preparazione delle membrane a base di PEO-PEGDA è la reazione di foto-reticolazione del PEGDA. In lavori precedenti, ci si era serviti di una lampada UV di un visore per lastre TLC, ma a causa della scarsa intensità della radiazione incidente erano necessari 60 minuti di esposizione alla lampada per ottenere una buona reticolazione. In questo lavoro si sono testate lampade UV a 254nm e 366nm. Per quanto riguarda il tempo di esposizione alla lampada UV delle membrane filate è stato effettuato uno *screening*, servendosi della microscopia SEM, per valutare quale sia il giusto tempo di esposizione.

Dopo la foto-reticolazione delle membrane a base di PEO-PEGDA sono state effettuate prove di tenuta in acqua per verificare se la membrana e la sua nanostruttura rimanessero intatte, in seguito alla foto-reticolazione. I campioni delle membrane sono stati ancorati sul fondo di una *petri* con del nastro adesivo per impedirne il movimento ed è stata aggiunta acqua sufficiente per ricoprirle completamente. Le membrane sono state ricoperte d'acqua per 90 minuti. In seguito, sono stati posti i campioni di membrana in un essiccatore per almeno 12 ore, in modo

da far evaporare tutta l'acqua assorbita dal materiale. Infine, è stata eseguita l'analisi SEM per osservare eventuali cambiamenti della nanostruttura in seguito al lavaggio in acqua.

3.6 Caratterizzazione

Nel capitolo che segue vengono riportate tutte le caratterizzazioni eseguite sui campioni di sospensione nanoparticellare e sulle membrane polimeriche a base di PVA-PAA e PEO-PEGDA.

3.6.1 Dynamic Light Scattering (DLS)

La tecnica del DLS (Dynamic Light Scattering), attuata utilizzando lo strumento *Zetasizer Nanoseries* (Malvern Instruments), consente di ottenere una misura delle dimensioni medie delle particelle in sospensione.

La tecnica si basa sullo scattering subito da un raggio laser che colpisce una sospensione colloidale, contenente delle particelle le cui dimensioni devono rientrare nel range di rilevanza dello strumento: da 0,6 nm a 6 μm . La tecnica DLS non è invasiva, ed è basata sull'assunzione per cui ogni particella soggetta ad un moto casuale di tipo *browniano*, una volta investita dal laser, produce lo scattering.

Lo strumento misura la dimensione delle particelle grazie alla correlazione che lega questa dimensione alla velocità con cui esse si muovono: le particelle con un moto veloce, avranno dimensioni minori rispetto a quelle che si muovono più lentamente, come si osserva in Figura 25. Questa correlazione è dovuta al fatto che l'intensità della luce diffusa ha una frequenza di fluttuazione che dipende dalla velocità di diffusione, che a sua volta dipende dalle dimensioni della particella; quindi è possibile estrapolare le dimensioni delle particelle dall'analisi delle fluttuazioni dell'intensità della luce diffusa.

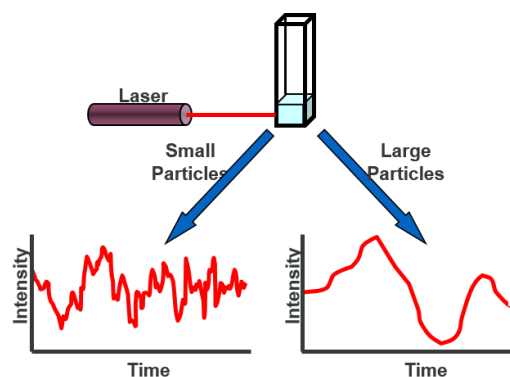


Figura 25 Ipotetico DLS di due campioni: particelle più grandi a destra e particelle più piccole a sinistra [43]

La luce laser che investe il campione ha una lunghezza d'onda di 633 nm, perciò è una luce rossa. Essa viene diffusa in tutte le direzioni, ma viene rilevata solo nella direzione del detector,

che nello strumento utilizzato è posizionato ad un angolo di 173° rispetto alla direzione del fascio incidente. Il correlatore digitale elabora i dati convertiti in segnali elettrici, restituendo il diametro idrodinamico delle particelle. Il diametro idrodinamico comprende il diametro della particella e quello di tutto ciò che è presente sulla superficie della particella, quindi per esempio dello stabilizzante (polimeri e tensioattivi). Affinché la misura del diametro idrodinamico sia attendibile, bisogna rispettare le concentrazioni di solido consigliate: per diametri inferiori ai 10 nm, viene considerato solo un limite inferiore per il solido (concentrazione $> 0,5$ g/L), mentre per particelle con un diametro compreso tra 10 e 100 nm, l'intervallo di concentrazione ideale è compreso tra 0,1 mg/L e il 5% in peso, per evitare fenomeni di interazione particella-particella, che modificando la velocità di diffusione potrebbero alterare la stima delle dimensioni. Un altro effetto negativo di una concentrazione di solido troppo alta è lo scattering multiplo, ovvero quando la luce diffusa non arriva direttamente al fotorivelatore, ma viene diffusa nuovamente dalle particelle, sottostimando le dimensioni. Questo fenomeno è minimizzato grazie al rivelatore posto a 173° rispetto al campione, inoltre lo strumento se rileva una concentrazione troppo elevata, in modo automatico sposta la zona di misurazione dal centro della cuvetta alle pareti, dove il fenomeno di scattering multiplo è molto inferiore. Al contrario, se la sospensione da analizzare contiene una quantità troppo bassa di solido, la posizione di acquisizione della misura si sposta verso il centro della cuvetta, al fine di massimizzare l'effetto di scattering, come si osserva in Figura 26.

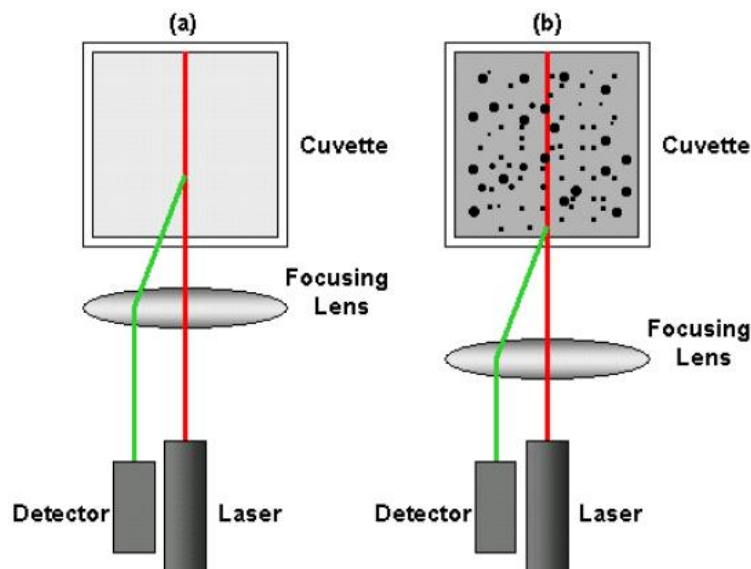


Figura 26 Diagramma schematico di funzionamento del *Dynamic Light Scattering*. a) sospensione con bassa concentrazione di solido, b) sospensione maggiormente concentrata [44]

Lo strumento fornisce una distribuzione statistica del diametro idrodinamico delle particelle, basato sull'intensità dello scattering. Dai risultati ottenuti, si possono ricavare due diversi tipi

di distribuzioni: quella in base al numero di particelle e quella in base al volume occupate dalle particelle.

La misura fornisce la curva di distribuzione granulometrica, il valore medio del diametro, e l'indice di polidispersione della sospensione. Questo indice, abbreviato "PDI", è un valore compreso tra 0 e 1. La soluzione si considera monodispersa per valori di $PDI \leq 0,2$ e polidispersa per valori di $PDI \geq 0,6$ [7].

Analisi sospensioni particellari

Per determinare il raggio idrodinamico delle nanoparticelle metalliche Au_6Pd_1 è necessario inserire una goccia della sospensione nanoparticellare in una cuvetta di polistirene e si diluisce con la quantità d'acqua di cui necessita l'analisi. S'inserisce la cuvetta nello strumento, e nel computer s'impostano le informazioni specifiche della sospensione.

3.6.2 Diffrazione raggi X (XRD)

La tecnica della diffrazione a raggi X è utilizzata per analizzare campioni solidi, di questi è in grado di investigarne la struttura della cella elementare, il quantitativo di fase cristallina e fase amorfa, determinare la composizione del campione, infine è possibile misurare i cristalliti che compongono il campione. Lo strumento utilizzato per le misure in questo lavoro sperimentale è stato un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical.

L'analisi consiste nel far collidere su un campione un fascio di raggi X, la radiazione incidente viene diffratta con un angolo che dipende dalla struttura cristallina del campione, in particolare dipende dalla distanza dei piani atomici della cella cristallina. La legge di Bragg correla la distanza tra i piani cristallini e la diffrazione dei raggi X incidenti, ed è la seguente:

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

Equazione 1 Legge di Bragg

I parametri indicati sono i seguenti:

- n = numero intero
- λ = lunghezza d'onda del fascio di raggi X incidenti
- d = distanza dei piani atomici del cristallo
- θ = angolo con cui viene riflessa la radiazione diffratta

Ogni cella cristallina di ogni elemento avrà quindi una “riflessione” caratteristica che consentirà di individuarlo.

In questo lavoro di tesi la tecnica XRD è stata utilizzata per la determinazione effettiva delle dimensioni delle NPs metalliche. La dimensione è ricavabile dalla legge di Debye-Scherrer, la quale sfrutta l’area di un riflesso dell’elemento in esame, calcolata sfruttando la larghezza a metà altezza del riflesso. La legge di Debye-Scherrer viene così espressa:

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

Equazione 2 Equazione di Debye-Scherrer

I parametri indicati sono i seguenti:

- K: costante di proporzionalità, legata alla forma dei cristalliti. K=0.9
- λ : lunghezza d’onda della radiazione incidente. Cu K- α $\lambda=0.15406\text{nm}$
- β : differenza fra la larghezza a metà altezza del picco sul diffrattogramma ($2,38^\circ 2\theta$) e la costante di allargamento strumentale dei picchi ($0.082^\circ 2\theta$)
- θ : angolo di Bragg del riflesso ($38,5^\circ 2\theta$)
- τ : dimensione media dei cristalliti, calcolata essere $3,5\text{nm}$

Analisi sospensioni nanoparticellari

L’analisi della sospensione viene eseguita posizionando sopra un vetrino alcune gocce della sospensione, il campione viene inserito in stufa a 120°C in modo da far evaporare l’acqua, così da far aderire le NPs sul vetrino. Il processo di posizionamento della sospensione e di essiccazione viene ripetuto per 3-4 volte, o comunque lo si ripete finché non si ottiene un film omogeneo di nanoparticelle sul vetrino. Per l’analisi è stato preso come riferimento il riflesso più intenso dell’oro, che si trova a $38,2^\circ 2\theta$, questo riflesso è riferito al piano cristallografico [111] [45].

3.6.3 Microscopia ottica

Il microscopio ottico è uno strumento che tramite la radiazione luminosa nel campo del visibile, riesce a ingrandire l’immagine di un campione, per poterne valutare i dettagli non visibili a occhio nudo. Il campione viene investito dalla radiazione luminosa generata dalla sorgente, che è modificata tramite un sistema di lenti, grazie alle quali ha luogo l’ingrandimento, infine l’immagine ingrandita raggiunge il nostro occhio, che è il rivelatore.

L'efficienza di questo strumento è indicata da tre parametri: ingrandimento, potere risolutivo e diffrazione. L'ingrandimento indica il rapporto tra le dimensioni dell'oggetto reale e le dimensioni dell'immagine ottenuta, i microscopi ottici hanno ingrandimenti che vanno da 4x a 1000x.

La diffrazione è un fenomeno che si viene a generare quando un'onda che si propaga incontra un oggetto di dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda della radiazione. In questo caso l'interazione onda-oggetto fa sì che le due immagini non possano essere separate ed appariranno come un'unica immagine.

L'ultimo fattore che incide sull'efficienza del microscopio è il potere risolutivo, esso è dato dal valore dell'ingrandimento al quale due punti vicini tra loro risultano perfettamente distinguibili. La distanza minima alla quale due punti risultano perfettamente distinguibili tra loro prende il nome di "limite di risoluzione", all'aumentare dell'ingrandimento si riduce la risoluzione dello strumento, in alcuni casi le immagini potrebbero diventare sgranate e gli oggetti indistinguibili.

Analisi delle membrane polimeriche di PVA-PAA

Per verificare se i parametri di processo dell'elettrofilatura sono stati scelti in maniera adeguata, bisogna assicurarsi che la fibra sia continua, che non vi siano zone di filmazione e che non si formino *beads*. A questo proposito, dopo pochi minuti dall'inizio dell'elettrofilatura è necessario raccogliere un campione di fibre, posizionando un vetrino da microscopio sul collettore, in modo da osservarle al microscopio ottico. È necessario raccogliere solo poche fibre, poiché un accumulo di fibre di polimero causerebbe dei problemi di messa a fuoco.

3.6.4 Spettroscopia IR

La spettroscopia IR è un metodo di caratterizzazione fondamentale per individuare la struttura chimica delle molecole, tramite una radiazione che cade nell'infrarosso. La tecnica è prevalentemente utilizzata per misure di superficie, è molto versatile in quanto il campione non richiede alcuna preparazione, non è un'analisi distruttiva e impiega poco tempo.

Lo strumento utilizzato è uno spettrometro Bruker Alpha FTIR, in cui si usa una riflessione totale attenuata in trasformata di *Fourier*. Il campione è posto sopra un cristallo a cui viene fatto aderire perfettamente grazie ad una pressa regolabile, la radiazione viene inviata attraverso il cristallo, che essendo in diamante ha l'indice di rifrazione più alto possibile, ed è riflessa più volte colpendo il campione, ad ogni riflessione si ha un'attenuazione della radiazione, raggiunto il rivelatore si avrà la misura di quanto una specifica radiazione è stata attenuata.

La frequenza con cui si irradia il campione va da 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , grazie all'elevata intensità energetica è possibile eccitare sia i livelli energetici rotazionali che vibrazionali. Generalmente uno spettro IR presenta in ordinata la trasmittanza (rapporto tra radiazione misurata e incidente) mentre in ascissa il numero d'onda in cm^{-1} . La tecnica IR permette di effettuare un'analisi qualitativa di un campione, infatti ogni gruppo funzionale presente su una molecola dà un segnale di stretching e di bending ben distinto e ad una determinata frequenza.

3.6.5 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

L'analisi calorimetrica differenziale a scansione misura la differenza di flusso di calore presente tra campione e riferimento, solitamente in funzione della temperatura, mentre entrambi vengono sottoposti ad un riscaldamento/raffreddamento programmato a velocità costante per poter valutare a quali fenomeni termici è soggetto il polimero, come ad esempio la transizione vetrosa, la fusione e i processi di reticolazione. Le analisi DSC sono state svolte con un calorimetro Q1000 della TA Instruments equipaggiato con sistema refrigerante RCS.

Vi sono principalmente due tipologie di DSC. La DSC a flusso di calore è quella in cui campione e riferimento sono riscaldati dalla stessa fornace e si misura la differenza di temperatura che si instaura tra i due, questo segnale viene poi convertito in differenza di flusso di calore. La seconda è quella a compensazione di potenza in cui il campione e il riferimento vengono riscaldati in due fornaci separate e la temperatura è mantenuta costante, in questo caso si misura la differenza di energia necessaria a mantenere la temperatura costante [46].

L'analisi DSC fornisce un grafico in cui come ascissa si trova la temperatura oppure il tempo, e come ordinata vi è il flusso di calore. Le transizioni termiche che si vanno a valutare con l'analisi DSC sono principalmente tre:

- La temperatura di transizione vetrosa (T_g), che si osserva tramite la formazione di un flesso nella linea di base, il quale rappresenta un cambio di capacità termica.
- La temperatura di fusione (T_f) si manifesta come picco endotermico, poiché rappresenta un assorbimento di calore.
- La temperatura alla quale avvengono i processi di reticolazione è rappresentata da un picco esotermico, poiché la reticolazione cede energia tramite la formazione di nuovi legami chimici.

Analisi delle membrane a base di PVA-PAA

In questo lavoro di tesi, la tecnica della calorimetria a scansione differenziale è stata usata allo scopo di valutare se il trattamento termico delle membrane a base di PVA-PAA fosse andato a buon fine col conseguimento della reticolazione. Per questa analisi innanzitutto viene riscaldato e mantenuto il campione a 50°C per 45 minuti, sotto flusso di azoto, al fine di eliminare l'umidità assorbita dal materiale idrofilo. Il primo ciclo di riscaldamento è stato effettuato con una velocità di riscaldamento di 20°C/min, fino a 130°C, in seguito è stato fatto un veloce raffreddamento, per poi eseguire un secondo ciclo di riscaldamento uguale al primo.

3.6.6 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica è una tecnica che permette di misurare la variazione del peso di un campione in funzione della rampa di temperatura. Lo strumento utilizzato in questo lavoro è la TGA Q500 della TA instruments.

Il campione è sottoposto a un riscaldamento che può avvenire in atmosfera inerte (N₂) oppure in atmosfera ossidante (aria, O₂). Durante la rampa di temperatura il campione tende a decomporsi liberando dapprima le molecole assorbite, come acqua e altri solventi, poi le componenti organiche, se si lavora in ambiente ossidante si osserverà anche l'ossidazione. Ad ogni perdita corrisponde una diminuzione in peso del campione. I termogrammi che si ottengono dalla TGA sono dei grafici che mostrano la percentuale del campione persa in funzione della temperatura, da questi si osservano degli "scalini" ognuno dei quali rappresenta la perdita in peso di molecole contenute nel materiale di partenza.

L'analisi che si svolge è di tipo quantitativo. In generale questa tecnica si usa per valutare fino a quale temperatura è possibile portare un certo materiale, prima che esso inizi a degradare. L'analisi TGA è utile anche per quantificare la percentuale di inorganico o di acqua presente nel materiale.

Analisi di membrane polimeriche catalitiche

In questo lavoro di tesi, sono state analizzate le membrane polimeriche catalitiche tramite analisi TGA. Prima dell'analisi si è preparato il campione, pulendo bene il crogiolo di platino con l'uso della fiamma ossidrica, e tarandolo. A questo punto si sono pesati 5-10 mg di membrana tagliata a piccoli pezzi nel crogiolo. La rampa di temperatura è di 10°C/min dalla temperatura ambiente fino a 600°C in atmosfera ossidante. A questa temperatura si osserva la completa degradazione della componente organica della membrana.

3.6.7 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

La microscopia a scansione elettronica è una tecnica molto utilizzata per le analisi delle superfici, in particolare per valutare la morfologia di un dato campione. Il principio su cui si basa la tecnica è l'interazione tra un fascio di elettroni e la superficie del campione. Gli elettroni vengono generati da un filamento di tungsteno, che permette il passaggio degli elettroni grazie all'applicazione di una differenza di potenziale. Per ottenere il massimo dell'intensità in corrispondenza della punta del filamento di tungsteno è necessario che esso abbia una specifica geometria. Tra la sorgente di elettroni e il campione da analizzare vengono inserite delle lenti affinché il fascio elettronico risulti ben focalizzato sul campione, in modo da ottenere una risoluzione ottimale. Quando il campione viene colpito dal fascio elettronico, gli elettroni di valenza degli atomi che compongono il campione vengono emessi, dando il via al fenomeno dell'emissione di elettroni secondari. Il numero di elettroni emessi dipende dal tipo di atomo colpito e dall'intensità del raggio incidente. In Figura 27 viene mostrato il funzionamento dello strumento.

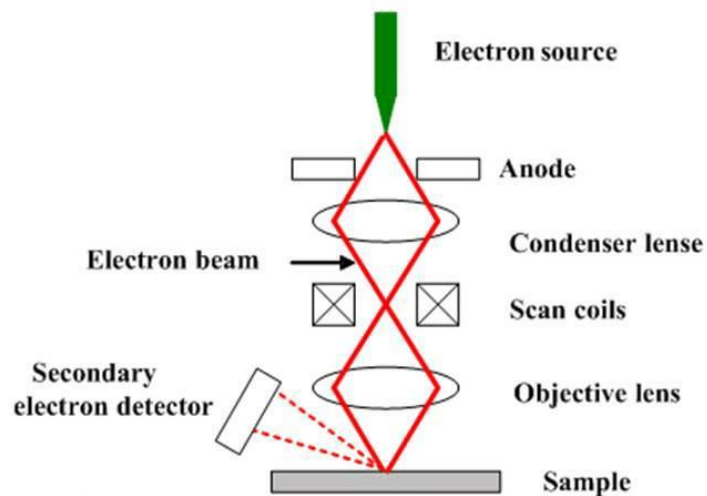


Figura 27 Diagramma schematico del funzionamento della microscopia a scansione elettronica (SEM)

Si può verificare la distorsione dell'immagine, che avviene quando il materiale non presenta una carica, e gli elettroni iniziano ad accumularsi sul campione, generando una carica negativa superficiale che respingerà i successivi elettroni incidenti. Questo fenomeno si manifesta nei polimeri, che sono materiali non conduttori. Se invece il campione presenta una carica superficiale gli elettroni riescono a fluire attraverso esso generando corrente, per questo motivo si riveste il polimero con un sottile strato metallico, in modo da renderli conduttori [47]. Come agente metallizzante si utilizza l'oro, visto che ha gli orbitali d pieni permettendo così una facile

estrazione degli elettroni, il quale viene applicato per 90 secondi sulla superficie del portacampioni, detto stub.

I microscopi a scansione elettronica utilizzati durante questo lavoro di tesi sono un Phenom ProX e un microscopio Leica Cambridge Stereoscan 360.

3.6.8 Microscopio a trasmissione elettronica (TEM)

Il microscopio elettronico in trasmissione (TEM) è una tecnica utilizzata per ottenere elevati ingrandimenti di un campione (non ottenibili tramite microscopia ottica), grazie alla trasmissione di un fascio di elettroni sulla superficie del campione. Il microscopio è molto simile al SEM, come possiamo osservare in Figura 28 la differenza sta nel fatto che nel TEM il rivelatore è posto dopo il campione, in modo da poter rilevare gli elettroni che vengono trasmessi e diffusi attraverso il campione. Nel SEM invece il rivelatore sta prima del campione, così da rilevare gli elettroni prima emessi poi retro diffusi.

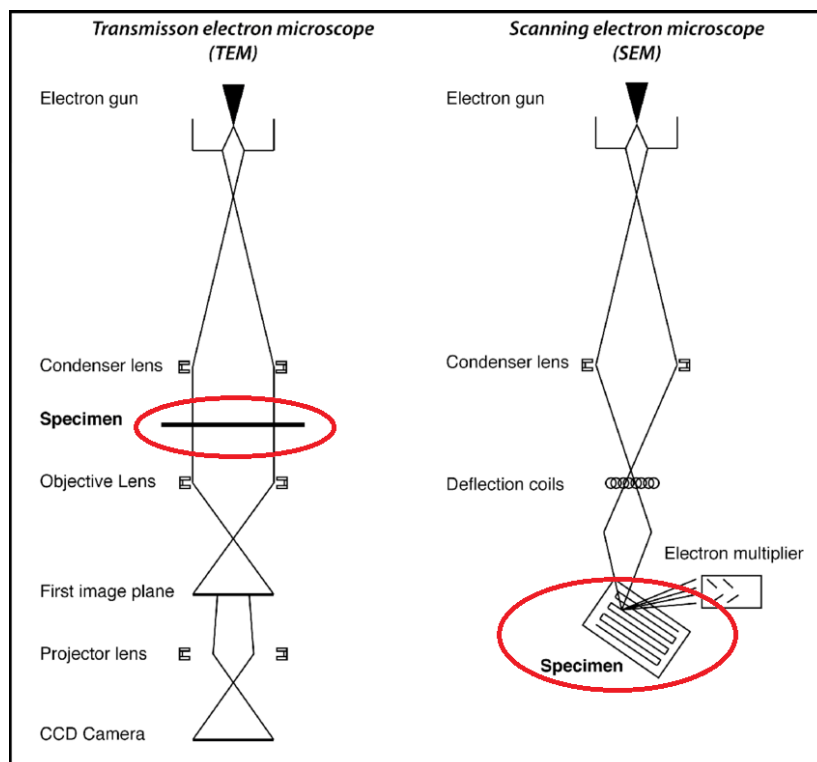


Figura 28 Schema d'azione del fascio elettronico nel SEM e nel TEM

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

3.6.9 Lampade UV

La reazione di foto-reticolazione del PEGDA, che ha come scopo quello di rendere insolubile le membrane e di “bloccarne” la nanostruttura. È stata eseguita irraggiando i campioni con 3 lampade UV a mercurio assemblate in un sistema home-made, aventi una potenza di 18W ognuna, e una radiazione di 254 nm e di 366 nm.

3.7 Test catalitici in autoclave

Sono stati svolti dei test catalitici per valutare l'attività delle membrane prodotte. I test sono stati eseguiti sulla stessa reazione. Le membrane in PVA-PAA e quelle in PEO-PEGDA sono state testate nella reazione di ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

3.7.1 Reazione di ossidazione dell'5-idrossimetilfurfurale

Le reazioni, per testare l'attività catalitica delle membrane in questo lavoro di tesi, sono state effettuate in una autoclave Parr Instruments 550. L'autoclave, rappresentata schematicamente in Figura 29, non è altro che un reattore batch in cui è possibile controllare le condizioni di temperatura e pressione.

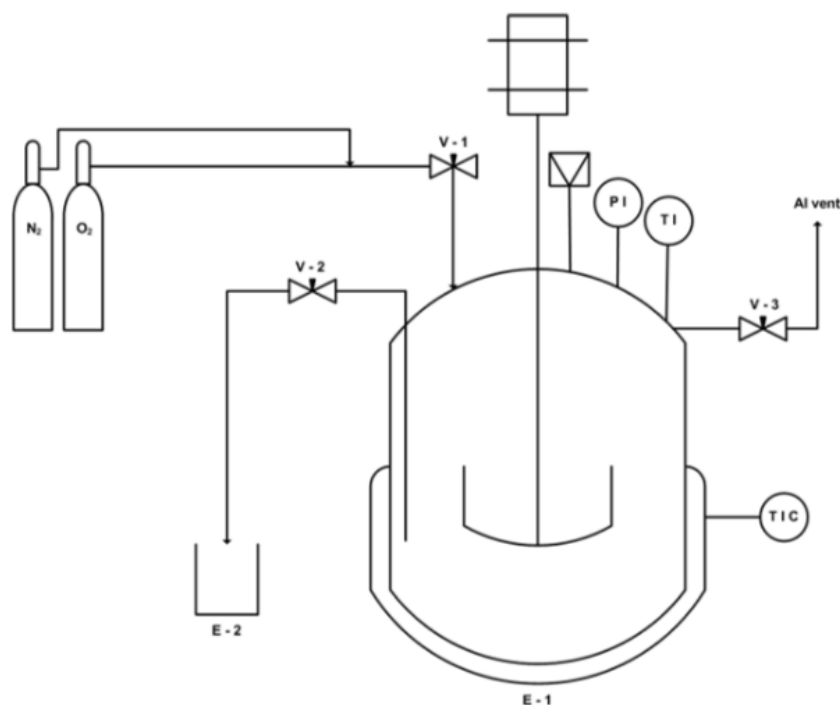


Figura 29 Rappresentazione schematica dell'autoclave [4]

La reazione di ossidazione dell'HMF è condotta in fase acquosa, mantenendo un sistema in pressione di ossigeno, con un volume di solvente pari a 25 ml, e l'agitazione impostata a seconda della resistenza meccanica delle membrane (generalmente 400rpm). Nelle prove di reattività, eseguite con il catalizzatore nanoparticellare a base di Au/Pd si utilizzano i seguenti rapporti molari:

HMF : NaOH 1:2

HMF : Metallo 100:1

3.7.2 Analisi HPLC della miscela di reazione

In seguito alla prova di reattività, la miscela di reazione viene separata dalla membrana. Per poter eseguire l'analisi HPLC al fine di quantificare i prodotti di reazione, è necessario fare un'opportuna diluizione della miscela di reazione. Se quest'ultima appare limpida e di colore tendente al trasparente è sufficiente una diluizione 1:5, mentre se la miscela si mostra torbida e di colore giallo intenso è necessario diluire 1:10. Il setup dell'HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity) è composto dalla colonna Biorad AMINEX HPX 87H (300 x 7,8 mm), e dal rilevatore DAD UV-vis. La fase stazionaria della colonna è una resina stirene-divinilbenzene, funzionalizzata con siti acidi per separare meglio gli acidi organici, i cui pori permettono l'ingresso delle molecole più piccole, mentre quelle più grandi fuoriescono con il solvente tramite i cammini interparticellari. Come fase mobile si utilizza invece una soluzione acquosa di H₂SO₄ 0,005M. Lo strumento è fornito di un autocampionatore che eseguirà in autonomia l'analisi una volta che gli è stato dato l'input dal computer.

Il rilevatore UV-Vis utilizza cinque lunghezze d'onda diverse; ogni composto avrà un picco di assorbanza massimo a una specifica lunghezza d'onda.

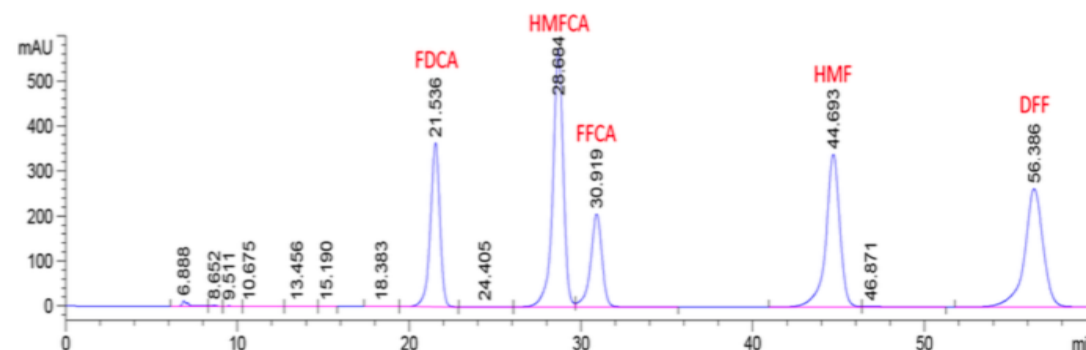


Figura 30 Esempio di cromatogramma ottenuto alla lunghezza d'onda di 223 nm

In Figura 30 è possibile osservare un cromatogramma tipico per la miscela post-reazione di ossidazione dell'HMF, ottenuto a una lunghezza d'onda pari a 223nm. Ogni picco corrisponde a una specie chimica che può essere ottenuta nella nostra miscela di reazione; ogni specie presenterà un massimo di assorbanza a una specifica lunghezza d'onda, come elencato in Tabella 4, per permettere l'identificazione dei diversi segnali, e poter quindi valutare l'attività catalitica delle membrane.

Specie	t _R (min)	λ (nm)
HMF	46	284
DFP	60	284
HMFCFA	30	251
FFCA	32.5	284
FDCA	22.5	264

Tabella 4 Tempi di ritenzione e lunghezze d'onda utilizzate per ogni specie analizzata

3.8 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo

Per effettuare ulteriori test catalitici in condizioni più blande, si è scelta una reazione modello, ovvero una reazione facilmente seguibile con metodi analitici veloci e semplici e che non dia prodotti secondari. La reazione scelta a questo proposito è la riduzione in acqua del 4-nitrofenolo (4-NP) con NaBH₄ a 4-amminofenolo (4-AP).

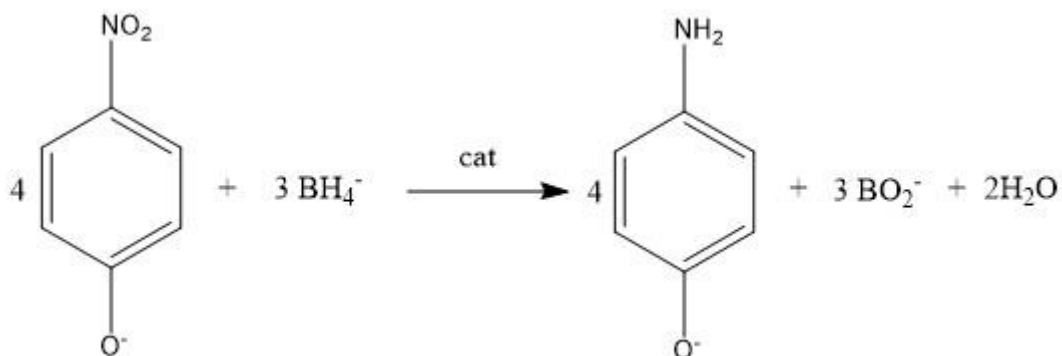


Figura 31 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo

Questa reazione, rappresentata in Figura 31, è caratterizzata dal cambiamento di colore da giallo intenso a trasparente, che permette di seguirne l'avanzamento sia in modo visivo che mediante l'utilizzo di uno spettrofotometro UV-Vis: la soluzione composta dal 4-nitrofenolo e dal NaBH₄ presenta una banda di assorbimento a 400 nm, osservando il calo di assorbanza di questa banda è perciò possibile seguire l'andamento della reazione. La reazione di riduzione del 4-nitrofenolo è consigliata come reazione modello in quanto è condotta in ambiente

acquoso e a temperatura ambiente, anche direttamente all'interno della cuvetta nello spettrofotometro.

La soluzione di reazione viene preparata ponendo 0,139 g di 4-NP in 100 ml d'acqua, in modo da ottenere una soluzione di 4-nitrofenolo con una concentrazione di 0,01 M. Da questa soluzione se ne prepara una più diluita, prelevando 0,5 ml di 4-NP 0,01 M e mettendoli in 25 ml d'acqua, così da ottenere una soluzione di 4-NP alla concentrazione di $2,0 \times 10^{-4}$ M. La soluzione riducente viene preparata pesando 8,5 mg di NaBH_4 e ponendoli in 25 ml d'acqua, ottenendo una concentrazione di $9,0 \times 10^{-3}$ M. Le due soluzioni vengono mescolate aggiungendo prima il 4-nitrofenolo e dopo il sodio boroidruro. Solitamente la reazione viene condotta con un largo eccesso di riducente (rapporto molare 4-NP: NaBH_4 = 1:45) in modo tale da poter considerare la sua concentrazione costante durante la reazione e da prevenire eventuali ossidazioni del 4-nitrofenolo dovute alla presenza di aria [48].

La quantità desiderata di catalizzatore viene pesata, ed aggiunta alla miscela preparata affinché abbia inizio la riduzione, in questo lavoro di tesi si è scelto di operare con un rapporto 4-NP/metallo di 6,90 in moli. La reazione può essere monitorata tramite lo spettrofotometro secondo due differenti modalità:

- Reazione nel beker con campionamenti a tempi prestabiliti

La miscela di reazione è stata preparata secondo la procedura elencata nel precedente paragrafo, è stata posta in un pallone da 250 ml dotato di agitatore magnetico il quale è stato messo su una piastra magnetica, in cui si è impostata un'agitazione di 900 rpm, alla temperatura ambiente di 20°C.

L'assorbanza ottica della reazione è stata registrata dallo spettro UV-Vis in funzione della lunghezza d'onda. Le misurazioni sono state effettuate prelevando qualche ml della soluzione di reazione e ponendola in una cuvetta di quarzo dal cammino ottico di 1 cm, utilizzando la modalità a doppio raggio. La prima misura che viene effettuata è quella al tempo zero, prelevando la soluzione un attimo prima di aggiungere il catalizzatore nel pallone. Quando viene aggiunto il catalizzatore viene avviato un timer per tenere traccia del tempo di reazione.

- Reazione direttamente in cuvetta

Per questa modalità di reazione è necessario un beker da 50 ml per miscelare delicatamente i reagenti a mano. Dalla miscela di reazione di prelevano circa 3 ml i quali vengono messi in una cuvetta in quarzo, in cui successivamente si aggiunge il catalizzatore (1/20 in peso rispetto alla

quantità aggiunta nella reazione fatta nel beker). La cuvetta viene inserita nello spettrofotometro in cui si imposta una misura alla sola lunghezza d'onda del 4-nitrofenolato, 400 nm, per valutare l'andamento dell'assorbanza della banda nel tempo di reazione

3.8.1 Spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia UV-Vis è una tecnica analitica utilizzata per l'identificazione e la quantificazione di metalli di transizione, molecole organiche fortemente coniugate e macromolecole biologiche in campioni solidi o in soluzione [48]. Questa tecnica analitica può essere utilizzata per assorbimento e riflessione dell'intera regione del visibile e per parte della regione dell'ultravioletto adiacente. L'interazione tra le molecole o gli atomi è data dalle transizioni elettroniche che avvengono in questo intervallo dello spettro elettromagnetico. Le soluzioni acquose vengono generalmente analizzate in assorbimento: lo strumento misura l'intensità della luce che passa attraverso il campione (I) e la confronta con l'intensità della luce che passa attraverso il campione (I_0). La trasmittanza è data dal rapporto I/I_0 , mentre l'assorbanza è correlata alla trasmittanza tramite la seguente formula logaritmica:

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

Dove A= assorbanza e T= trasmittanza

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

$$A = \epsilon * l * C$$

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

Generalmente, uno spettrofotometro è composto dalle seguenti parti di base: una sorgente luminosa, un monocromatore, un supporto per i campioni e un rivelatore, come si può osservare in Figura 32.

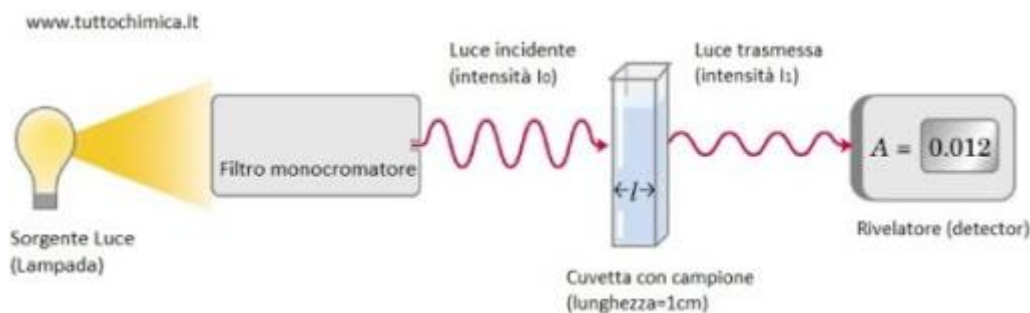


Figura 32 Parti fondamentali di uno spettrofotometro UV-vis

La sorgente di radiazione più comune è composta da un filamento in tungsteno per la gamma del visibile (350 – 2500 nm) e una lampada al deuterio, che è continua per la gamma dell'ultravioletto (190 – 400 nm). Il monocromatore è necessario per separare le diverse lunghezze d'onda di un fascio di luce multi-cromatica, si usa un prisma oppure una griglia di diffrazione. Infine, la radiazione può raggiungere il campione con due modalità differenti: singolo raggio o doppio raggio. In uno strumento a doppio raggio, la luce è divisa in due raggi, dei quali uno è utilizzato come riferimento e l'altro passa invece attraverso il campione da analizzare.



Figura 33 Spettrofotometro UV-vis utilizzato per le analisi svolte sulla reazione di riduzione del 4-NP

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi, mostrato in Figura 33, per osservare l'andamento della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo, è un Perkin Elmer UV-VIS-NIR Lambda 19 che registra l'assorbanza ottica in un range di 750 – 190 nm di lunghezza d'onda.

4 RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Introduzione

L'idea che sta alla base della scelta di miscele polimeriche composte da PVA-PAA e PEO-PEGDA per la preparazione di membrane catalitiche, risiede nella necessità di ottenere membrane polimeriche con un'elevata affinità con l'H₂O, ma che siano al contempo insolubili in ambiente acquoso. L'idrofilicità delle membrane è necessaria per facilitare la diffusione dei reagenti all'interno della membrana, per facilitare il raggiungimento del sito attivo ancorato sul polimero. L'insolubilità della membrana in ambiente acquoso è possibile grazie alla formazione di un sistema reticolato che coinvolge i gruppi funzionali del polimero, grazie al quale il polimero viene rigonfiato in ambiente acquoso ma non solubilizzato, mantenendo in gran parte intatta la struttura nanofibrosa ottenuta per elettrofilatura. Con le due miscele polimeriche studiate vengono messe in risalto due diverse modalità di reticolazione:

- Le membrane a base di PVA-PAA vengono reticolate grazie ad un trattamento termico a 130°C che fa avvenire la reazione di esterificazione tra il gruppo idrossile del PVA e l'acido carbossilico del PAA, come mostrato in Figura 19.
- Le membrane a base di PEO-PEGDA subiscono la reticolazione grazie all'aggiunta di un fotoiniziatore che, in seguito all'esposizione alla lampada UV, attiva i gruppi acrilato del PEGDA, i quali reagiscono tra di loro in modo da creare una maglia reticolata insolubile intorno alle catene di PEO, come si osserva in Figura 24.

Le diverse formulazioni sono state sviluppate allo scopo di ottenere una combinazione ottimale dei polimeri, sia per quanto riguarda l'ottenimento di una buona filatura, sia per dare origine ad una membrana con la nanostruttura il più possibile resistente alla permanenza in ambiente acquoso.

4.2 Sintesi e caratterizzazione nanoparticelle

Le nanoparticelle bimetalliche oro/palladio sono state preparate con un rapporto atomico Au/Pd di 6/1, il metodo di sintesi è descritto nel paragrafo 1.27. Il diametro idrodinamico delle nanoparticelle è stato caratterizzato tramite analisi DLS, una tecnica rapida e affidabile, per poter controllare nell'immediato l'efficienza della sintesi.

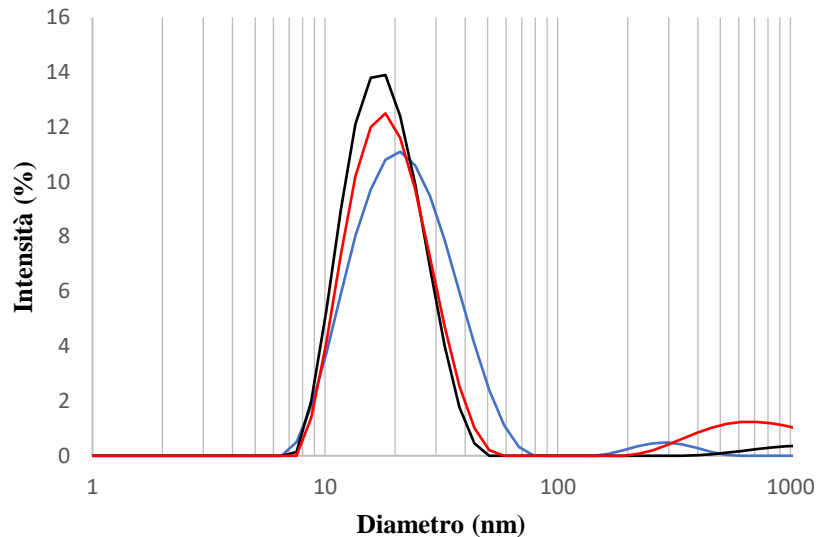


Figura 34 Analisi mediante tecnica DLS in intensità della soluzione nanoparticellare a base di Au₆Pd₁

In seguito all'analisi mediante *Dynamic Light Scattering*, riportata in Figura 34, si osserva la presenza di una distribuzione bimodale delle dimensioni delle particelle di Au₆Pd₁. Il valore medio del diametro delle particelle è di 18 nm e il PDI è di 0,267. Questi valori sono considerati buoni, anche se, in seguito alla precedente ottimizzazione della sintesi, ci si poteva aspettare un indice di polidispersità inferiore e di conseguenza dei picchi più stretti. Il picco che si osserva tra 100 e 1000 nm suggerisce la presenza di qualche aggregato di particelle oppure potrebbe essere causata da residui di stabilizzante (PVP) o glucosio. Per verificare quale sia la causa di essa si è effettuata una sintesi, con le stesse modalità descritte nel paragrafo “Sintesi delle nanoparticelle”, senza aggiungere i precursori metallici.

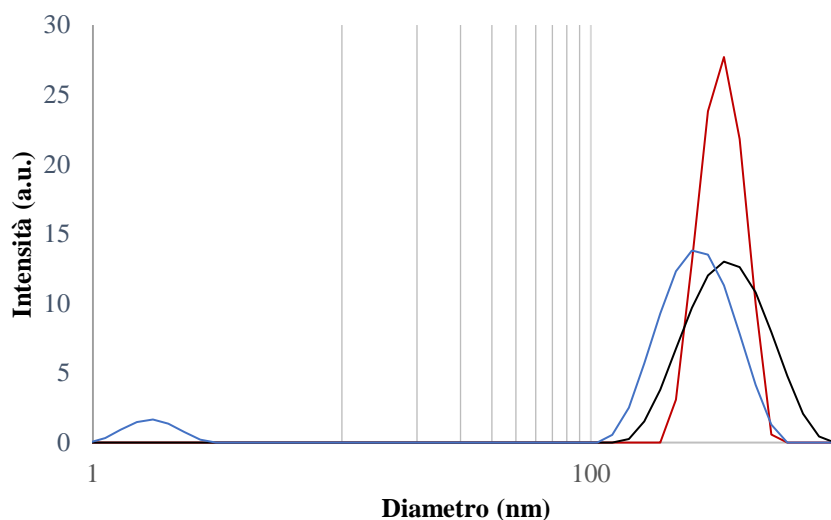


Figura 35 Analisi DLS in intensità della sospensione senza contenuto metallico

L'analisi DLS, presentata in Figura 35, mostrata la presenza di un picco con intensità molto alta in prossimità dei 1000 nm, questo conferma che nell'analisi DLS svolta sulla sospensione nanoparticellare (Figura 34), il piccolo segnale tra 100 e 1000 nm è causato dalla presenza di tracce di fase organica residua, piuttosto che dall'aggregazione di nanoparticelle metalliche.

Per avere un'ulteriore conferma del fatto che la sospensione sia composta quasi unicamente da nanoparticelle di diametro inferiore ai 20 nm, vengono riportati in Figura 36 i DLS della stessa sospensione espresse in numero e in volume. In queste valutazioni statistiche l'importanza delle particelle di grandi dimensioni è molto inferiore a quelle ottenute graficando i dati di intensità di segnale. Come si può notare nei due grafici infatti, si ha la scomparsa del segnale con diametro di circa 1000 nm ed una diminuzione del d50 della sospensione che diventa 13 nm nel caso della misura in volume e 11 nm nel caso della valutazione in numero di particelle.

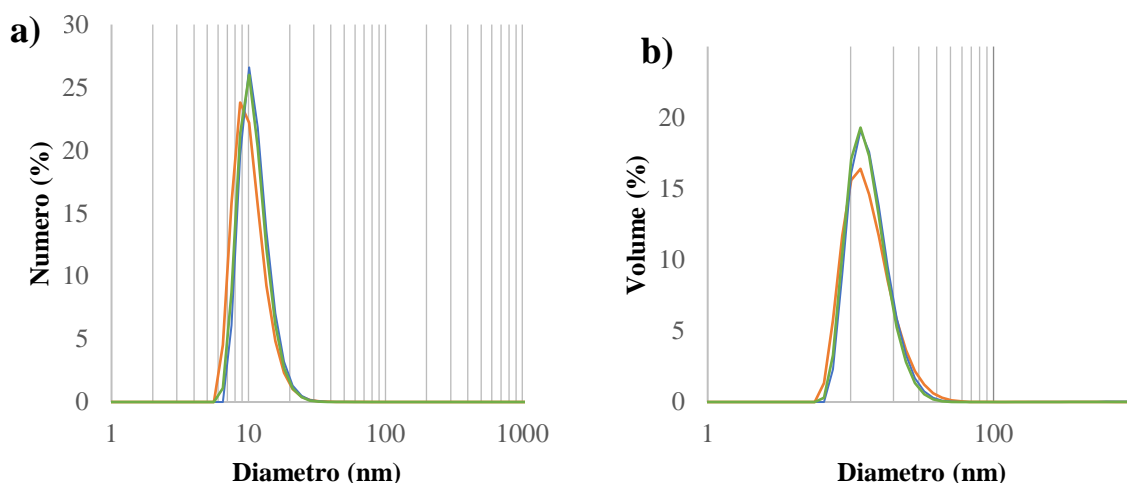


Figura 36 Analisi della sospensione nanoparticellare a base di Au_6Pd_1 mediante tecnica DLS: a) in numero b) in volume.

La distribuzione del diametro delle nanoparticelle di Au_6Pd_1 , fornita rispetto al volume occupato dalle particelle stesse e rispetto al numero di esse, è utile per avere una visione più realistica delle dimensioni delle nanoparticelle.

La dimensione media dei cristalliti metallici ottenuti nella sospensione nanoparticellare è stata studiata mediante XRD. L'analisi è stata eseguita nell'intervallo nella zona $35-44^\circ 2\theta$, dove

ricadono i riflessi principali del palladio ($39,6^\circ 2\theta$) e dell'oro ($38,4^\circ 2\theta$), dati, in entrambi i casi, dai piani cristallini (111) della cella cubica a facce centrate dei due metalli.

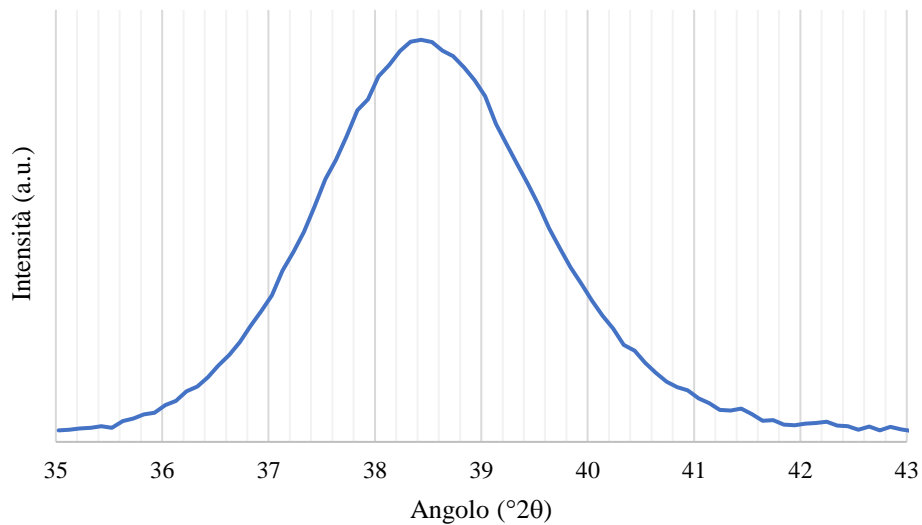


Figura 37 Analisi XRD svolta sulla sospensione di Au_6Pd_1

Il riflesso ottenuto dall'analisi riportata in Figura 37 si trova a circa $38,5^\circ 2\theta$, a riprova della formazione della lega metallica. La dimensione media dei cristalliti è stata calcolata tramite l'equazione di Debye-Scherrer (Equazione 2), servendosi dei seguenti parametri:

- $K=0.9$
- $\text{Cu K-}\alpha \lambda=0.15406\text{nm}$
- β : differenza fra la larghezza a metà altezza del picco sul diffrattogramma ($2,38^\circ 2\theta$) e la costante di allargamento strumentale dei picchi ($0.082^\circ 2\theta$)
- θ : $38,5^\circ 2\theta$

La dimensione delle nanoparticelle calcolate con l'equazione di Debye-Scherrer è di 3,5 confermando l'efficacia della sintesi impiegata.

La sospensione nanoparticellare stessa è stata infine sottoposta ad analisi TEM, il risultato si osserva in Figura 38.

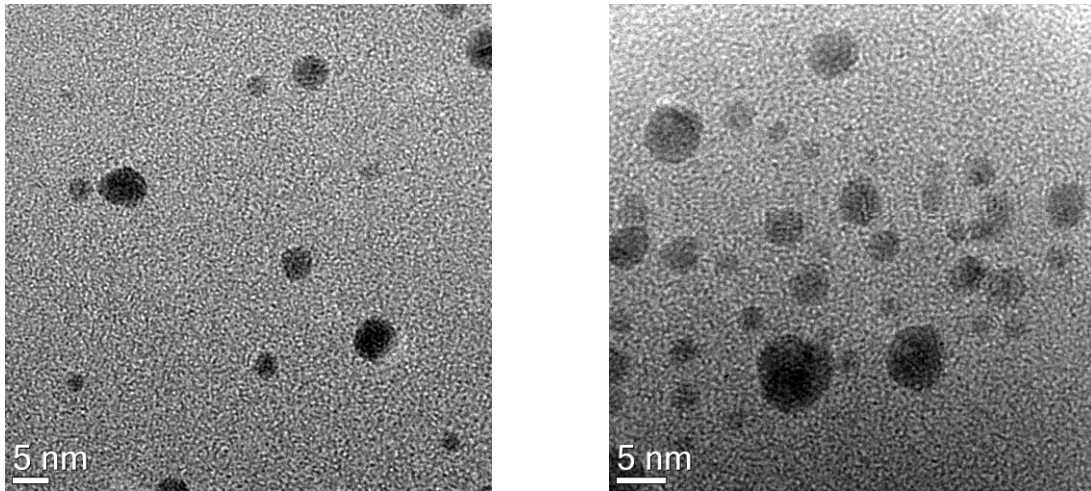


Figura 38 Immagini TEM della sospensione nanoparticellare di Au₆Pd₁

Dalle immagini TEM riportate in Figura 38 si osservano delle nanoparticelle di Au₆Pd₁ ben disperse, con un diametro inferiore ai 10 nm.

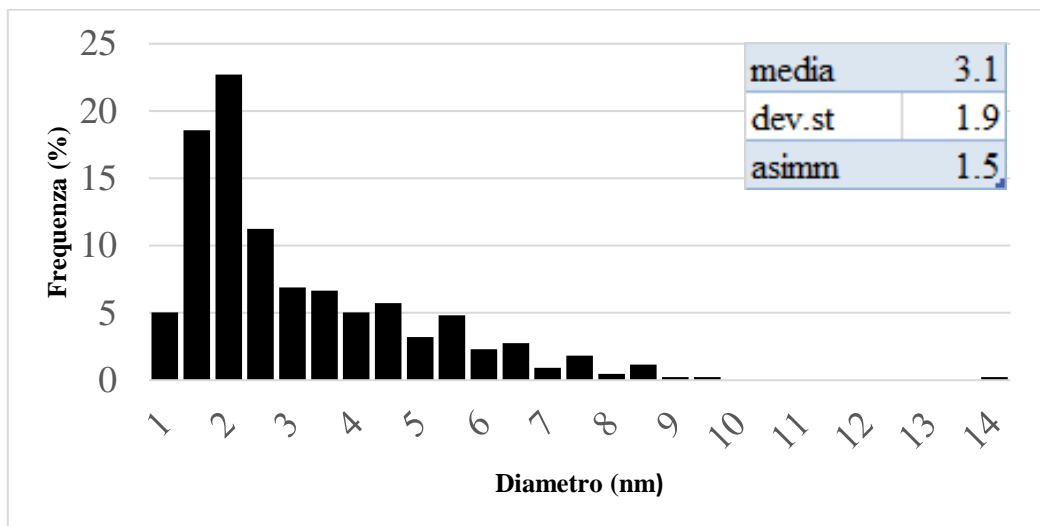


Figura 39 Distribuzione del diametro delle nanoparticelle di Au₆Pd₁

Dal grafico riportato in Figura 39 si osserva la distribuzione del diametro delle nanoparticelle di Au₆Pd₁, le quali risultano avere un diametro medio di 3,11 nm. Questa analisi è stata fatta sul campione analizzato al TEM, su un totale di 436 nanoparticelle. Lo studio della distribuzione del diametro delle nanoparticelle è utile per avere un'ulteriore conferma dell'assenza di aggregati.

4.2.1 Studio del lavaggio delle nanoparticelle

Per inserire le nanoparticelle all'interno delle membrane polimeriche è necessario effettuare dei lavaggi al fine di rimuovere i residui di riducente e stabilizzante che non hanno reagito durante la sintesi. Per eliminare i residui sono stati svolti i seguenti passaggi:

1. È stata pesata la sospensione necessaria per avere il carico nanoparticellare desiderato all'interno della miscela polimerica
2. È stata concentrata la sospensione servendosi di filtri di nanocellulosa Millipore 50kDa per 20 minuti a 1500 giri.
3. È stata aggiunta nuovamente acqua per effettuare un secondo lavaggio
4. Si concentra nuovamente la sospensione per 20 minuti a 1500 giri.

Per monitorare la stabilità dei *sols* nanoparticellari è stata effettuata l'analisi DLS dopo ogni lavaggio, come si può osservare in Figura 40. È di fondamentale importanza il mantenimento di una sospensione stabile dopo i lavaggi per poter ottenere una buona distribuzione della fase attiva all'interno della membrana catalitica.

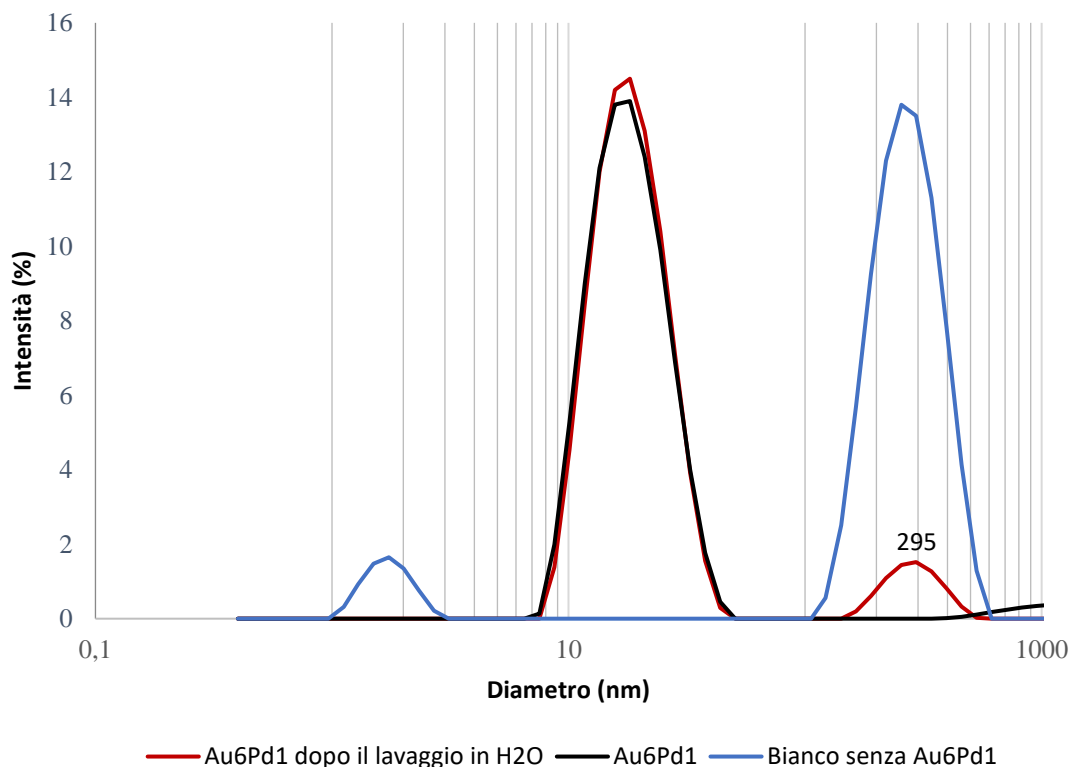


Figura 40 Diametro idrodinamico medio delle sospensioni nanometriche di Au6Pd1 visualizzato in intensità, prima e dopo il lavaggio con acqua

In Figura 40 sono stati messi a confronto i DLS di tre differenti sospensioni: quella contenente Au₆Pd₁ subito dopo la sintesi, la stessa sospensione nanoparticellare dopo il lavaggio con acqua, e il DLS della reazione “in bianco” ovvero la reazione sviluppata con la procedura indicata nel paragrafo 3.3, senza però aggiungere i precursori metallici. Dai DLS riportati in Figura 40 si osserva una destabilizzazione della sospensione nanoparticellare in seguito al lavaggio in acqua, in particolare si evidenzia la formazione di un picco a 295nm, che corrisponde al picco, di intensità maggiore, riportato nell’analisi DLS svolta sulla sospensione della reazione avvenuta senza l’aggiunta dei precursori metallici, dimostrando perciò che le particelle con diametro superiore (intorno ai 295 nm) sono residui organici della sintesi e non aggregati di nanoparticelle.

4.3 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA-PAA

In primo luogo, sono state preparate le membrane a base di polivinilalcol e acido poliacrilico (PVA-PAA) con un rapporto in peso 45:55 e una concentrazione nella miscela solvente del 15% w/v. La miscela solvente utilizzata per ottenere delle fibre omogenee durante l’elettrofilatura è 50:50 in volume H₂O:EtOH. Si sono prodotte tre tipologie di membrana:

- PVA-PAA tal quale
- PVA-PAA + % Au₆Pd₁
- PVA-PAA + % Au₆Pd₁ + % TiO₂

In Tabella 5 sono riportate le membrane di PVA-PAA e le percentuali di fase attiva e di filler inorganico inserito.

Sigla membrana	Au ₆ Pd ₁ (% wt/wt)	TiO ₂ (% wt/wt)	Area superficiale (m ² /g)
PVA-PAA	0	0	
PVA-PAA+ 3 % Au ₆ Pd ₁	3	0	
PVA-PAA+ 1,5 % Au ₆ Pd ₁	1,5	0	
PVA-PAA+1.5 % Au ₆ Pd ₁ + 10% TiO ₂	1,5	10	10
PVA-PAA+3 % Au ₆ Pd ₁ + 10% TiO ₂	3	10	10

Tabella 5 Membrane a base di PVA-PAA preparate con diversa quantità di fase attiva (Au₆Pd₁) e TiO₂

Una volta preparata la miscela polimerica, si sono cercate le condizioni ottimali di elettrofilatura per ottenere delle fibre omogenee e prive di difetti. Al termine dell’elettrofilatura la membrana è stata sottoposta a trattamento termico per indurre la reticolazione: 130°C in stufa *overnight*.

Infine, le membrane sono state caratterizzate mediante microscopia SEM, ATR-IR, DSC e TGA e sono stati svolti i test catalitici nella reazione di ossidazione dell'HMF.

4.3.1 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PVA-PAA tal quale

In primo luogo, sono stati ottimizzati i parametri di filatura per le membrane a base di PVA-PAA tal quali, i cui risultati sono riportati in Tabella 10.

Parametro	PVA:PAA
Voltaggio (kV)	18
Flusso ($\mu\text{L}/\text{min}$)	13,3
Distanza ago-collettore (cm)	20
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	23,4
Umidità (%)	25,4

Figura 41 Parametri strumentali ed ambientali utilizzati per l'elettrofilatura di PVA-PAA

La membrana ottenuta è di colore bianco, risulta essere molto fragile e, a causa dell'elevata idrofilicità, tende a sciogliersi anche a contatto con l'umidità delle mani. Dopo averla staccata dal collettore, la membrana è stata posta su una petri per essere trattata termicamente a 130°C per tutta la notte, al fine di indurre la reticolazione dei gruppi funzionali presenti nella catena polimerica dei due componenti della membrana. Allo scopo di valutare gli effetti di tale processo, le membrane sono state caratterizzate mediante diverse tecniche.

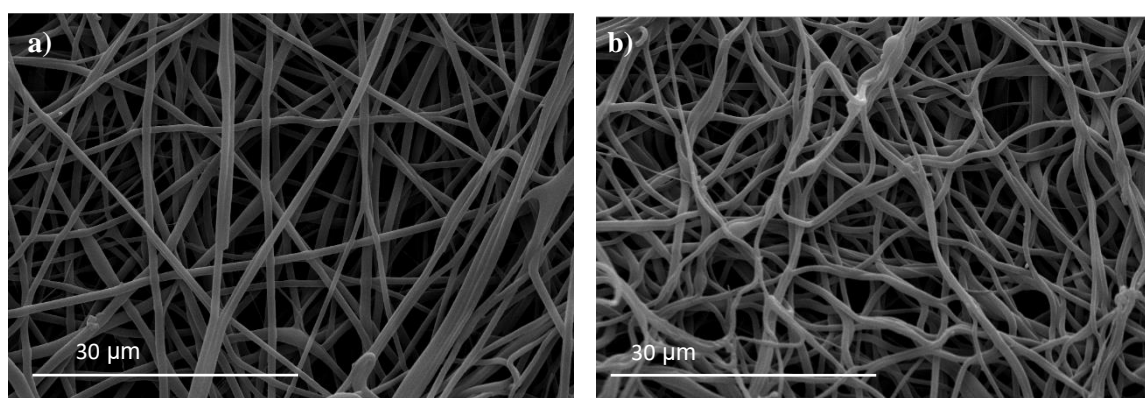


Figura 42 Immagini SEM. a) PVA-PAA prima del trattamento termico b) PVA-PAA dopo del trattamento termico

Dalle immagini SEM in Figura 42, si osserva che le fibre prima e dopo il trattamento sono omogenee e prive di *beads*. Le membrane non trattate termicamente hanno un diametro di circa $0,68 \mu\text{m}$ e dopo trattamento termico si ingrossano leggermente fino a $0,73 \mu\text{m}$.

Per verificare se durante il trattamento termico si è formato il legame estereo è stata eseguita analisi ATR.

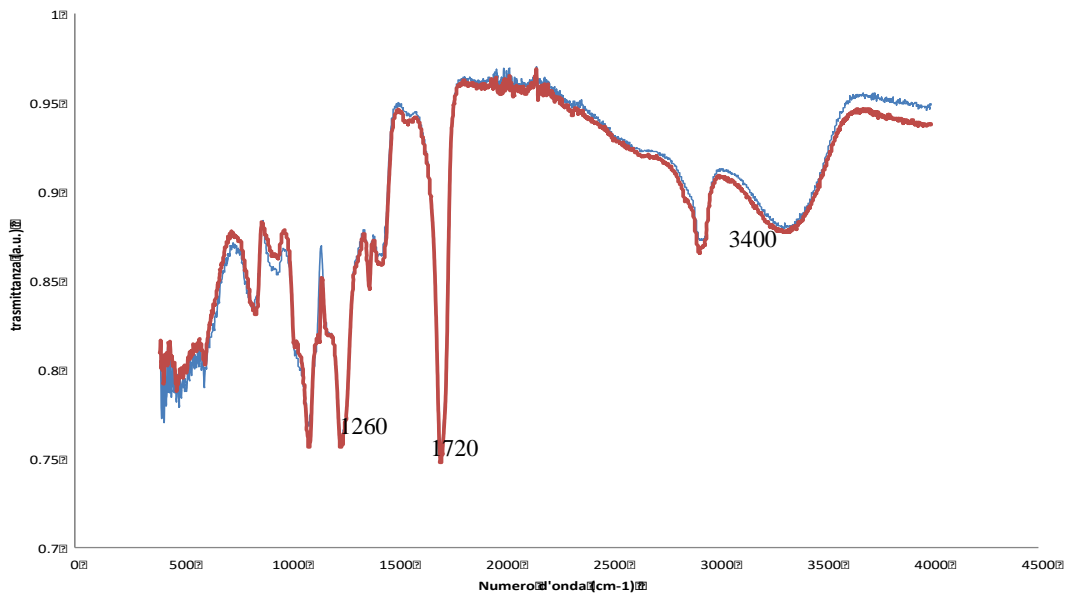


Figura 43 Analisi IR della membrana di PVA-PAA prima e dopo trattamento termico.

Legenda — PVA:PAA tal quale; — PVA:PAA dopo trattamento termico.

L'analisi IR è stata utilizzata con lo scopo di valutare le eventuali variazioni della struttura chimica delle specie presenti nella membrana a seguito del trattamento termico. Fra i picchi presenti si può individuare il carbonile dell'acido acrilico a 1720cm^{-1} , la formazione del legame estereo non modifica in particolar modo lo spettro IR poiché il segnale del carbonile dell'acido carbossilico e dell'estere si trovano in quella zona, come mostrato in Figura 43. Sebbene l'IR non mostri evidenze dell'avvenuta reticolazione, l'insolubilità delle fibre dopo trattamento termico è stata verificata, dimostrando la presenza di reticolazioni chimiche che stabilizzano la struttura.

L'analisi termogravimetrica del campione prima e dopo il trattamento termico è mostrata in Figura 44.

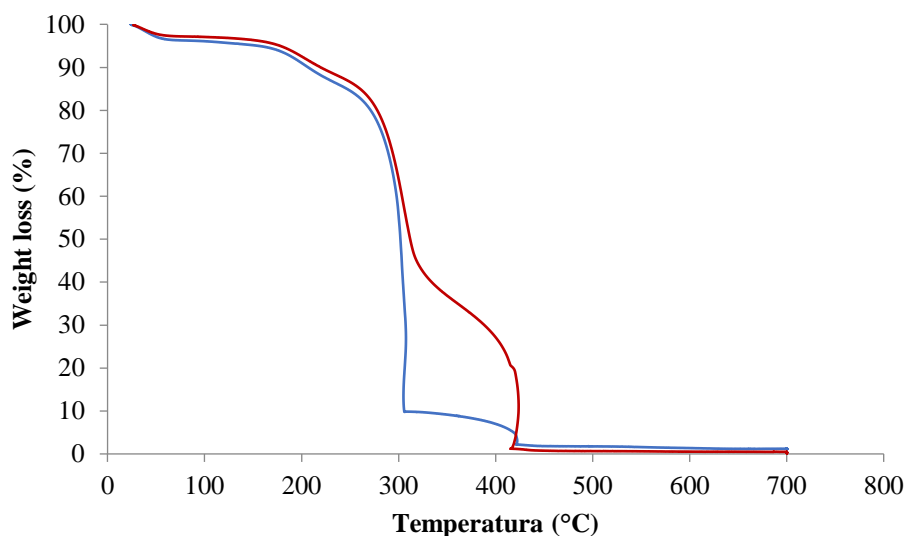


Figura 44 Analisi TGA della membrana PVA-PAA tal quale, prima e dopo trattamento termico.
 Legenda: — PVA-PAA tal quale; — PVA-PAA dopo trattamento termico.

La temperatura di degradazione della membrana prima e dopo trattamento termico è intorno ai 300°C, come mostrato in Figura 44.

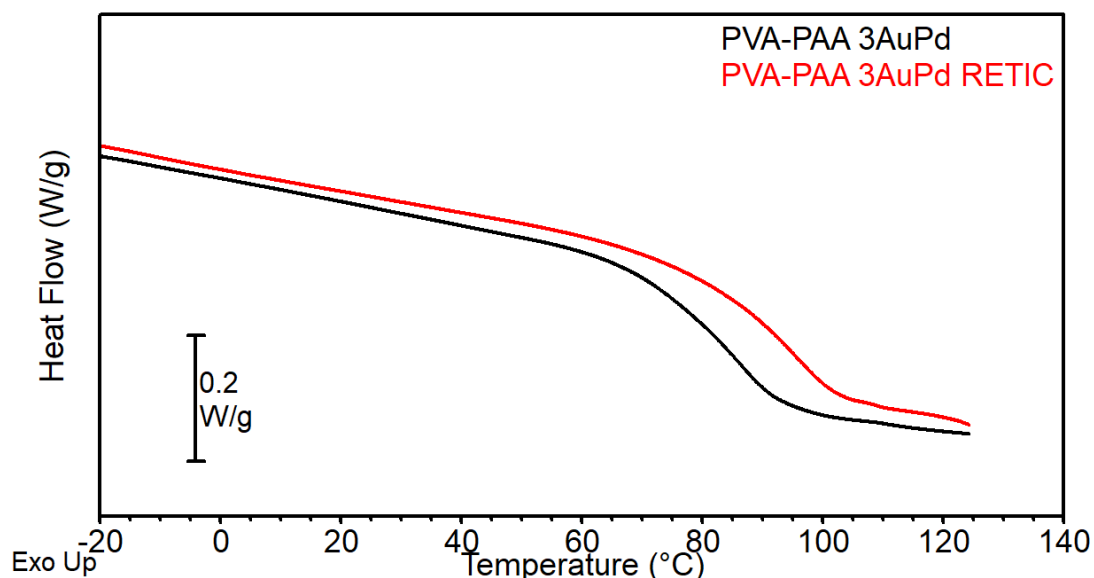


Figura 45 Analisi DSC eseguita sulla membrana a base di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁ prima e dopo la reticolazione

Come si osserva in Figura 45, è stata svolta l'analisi DSC per verificare che il trattamento termico abbia effettivamente portato alla reticolazione della membrana a base di PVA-PAA. La T_g della membrana tal quale è di 77°C, mentre la temperatura di transizione vetrosa della membrana dopo il trattamento termico è di 84°C. La presenza di reticolazioni richiede energie

maggiori per sbloccare i moti rotazionali che si attivano alla tg, perciò questo aumento di temperatura prova la presenza delle reticolazioni.

4.3.2 Preparazione e caratterizzazione della membrana a base di PVA-PAA con inserimento di fase attiva (Au_6Pd_1) e TiO_2

Sono state elettrofilate due differenti membrane contenenti la stessa quantità di filler inorganico (10% di TiO_2) e due differenti contenuti di fase attiva (1,5% Au_6Pd_1 e 3% Au_6Pd_1). Sono state eseguite caratterizzazioni TGA, ATR e SEM per valutare l'effetto del filler inorganico sulle varie caratteristiche delle membrane.

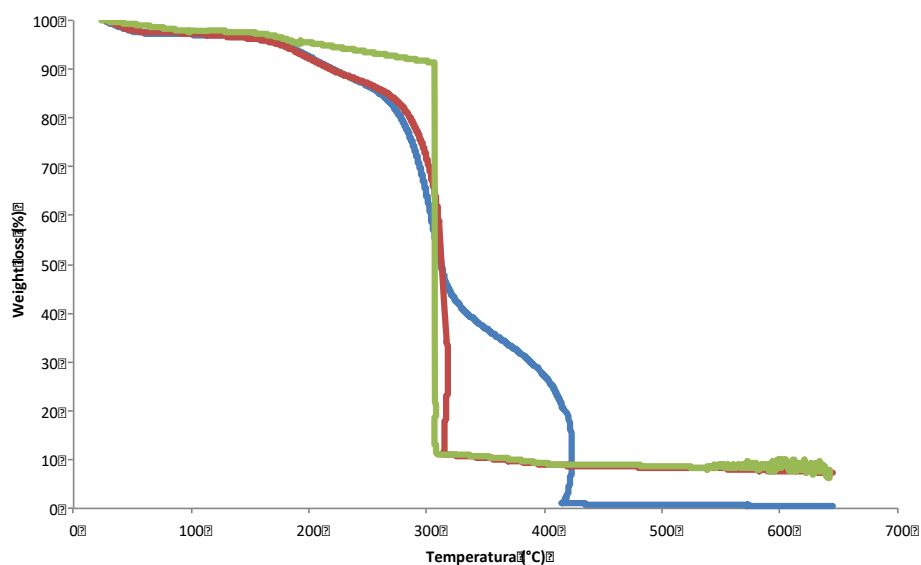


Figura 46 Analisi TGA della membrana PVA-PAA con diverso contenuto di fase attiva e supporto inorganico. Entrambi i campioni sono stati analizzati dopo trattamento termico. Legenda — PVA-PAA tal quale — PVA-PAA+1.5% Au_6Pd_1 +10% TiO_2 — PVA-PAA + 3% Au_6Pd_1 +10% TiO_2 .

La caratterizzazione termogravimetrica, in Figura 46 dimostra che la membrana contenente fase attiva all'1,5% e 3% di Au_6Pd_1 e quella tal quale hanno la stessa temperatura di inizio degradazione, intorno ai 300°C. Inoltre, il contenuto di inorganico finale è congruo a quello inserito nella miscela polimerica per l'elettrofilatura; dimostrando che il filler inorganico è stabile nella sospensione.

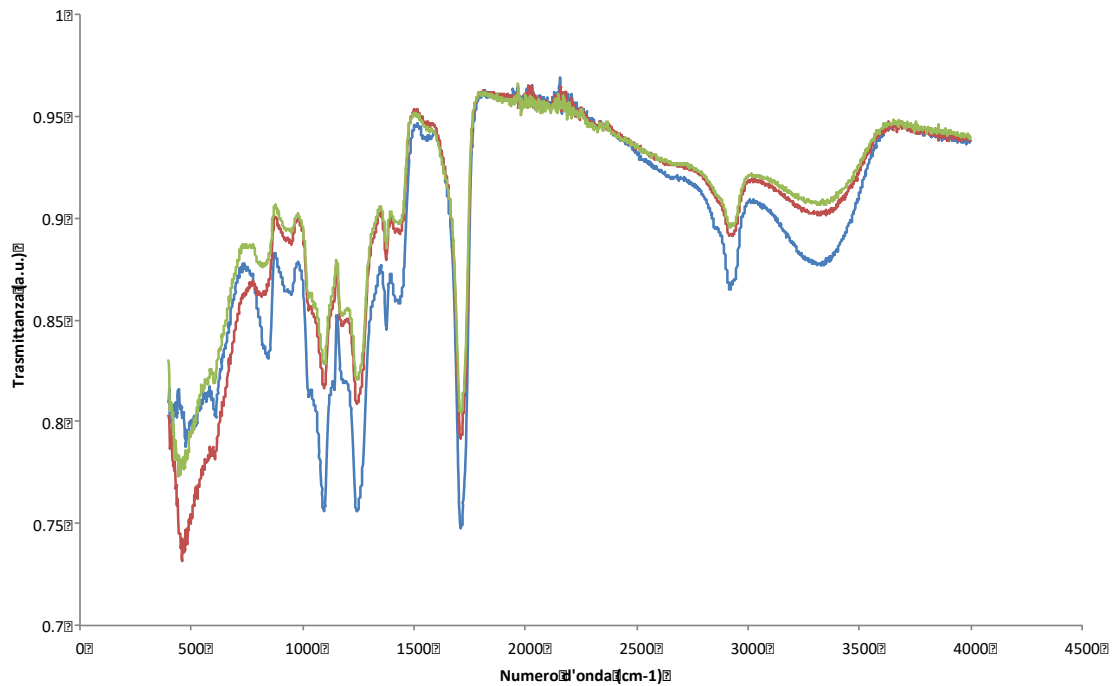


Figura 47 Analisi IR della membrana PVA-PAA con diverso contenuto di Au₆Pd₁ e di TiO₂. Entrambi i campioni sono stati analizzati dopo trattamento termico. Legenda —PVA-PAA tal quale —PVA-PAA+1,5% Au₆Pd₁+10% TiO₂ —PVA-PAA+3% Au₆Pd₁+10% TiO₂

L'analisi ATR, in Figura 47, non mostra alterazioni della struttura chimica della membrana tal quale e di quella contenente fase attiva e filler inorganico.

La caratterizzazione SEM, in Figura 48, invece, mostra come il filler inorganico altera le proprietà morfologiche delle fibre, infatti, sono presenti degli agglomerati di TiO₂ in alcune zone della fibra, in Figura 48 b), si può notare come il filler inorganico si aggrega in alcuni punti rendendo meno omogenea la struttura fibrosa. In generale, la quantità di nanoparticelle non va ad influire direttamente sulla struttura nanofibrosa.

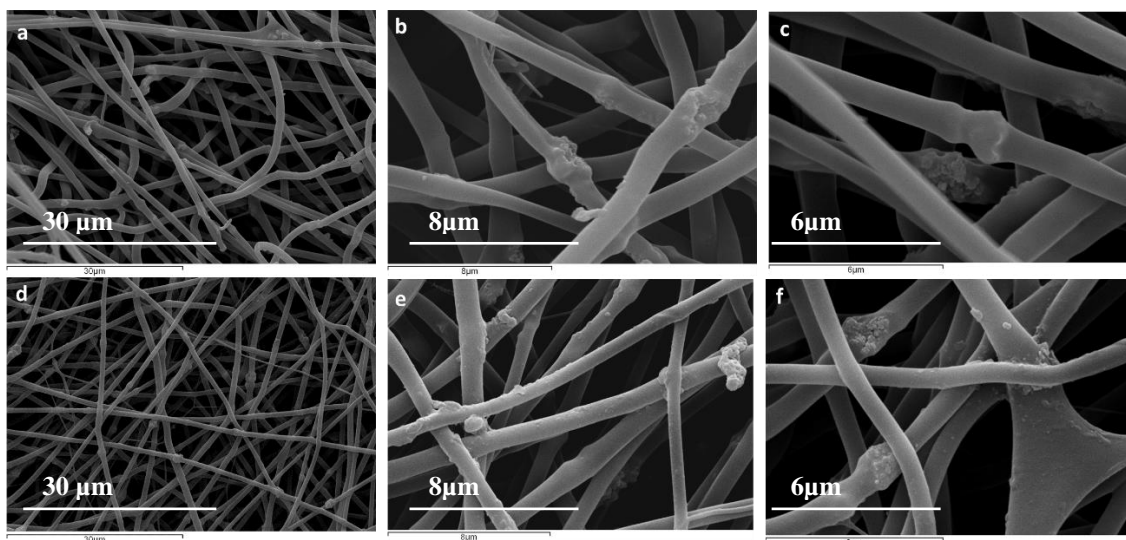


Figura 48 Immagine SEM a,b,c PVA-PAA+3% Au₆Pd₁+10% TiO₂: d,e,f PVA-PAA+1,5% Au₆Pd₁ +10% TiO₂ (ingrandimento)

4.3.3 Preparazione e caratterizzazione della membrana a base di PVA-PAA + 3%Au₆Pd₁

Sono state preparate le membrane a base di PVA-PAA in cui la fase attiva Au₆Pd₁ è stata inserita nella soluzione acquosa. Le nanoparticelle, dopo gli opportuni lavaggi, sono state concentrate in ambiente acquoso, in modo di aggiungere il giusto quantitativo di carico metallico all'interno del blend polimerico. Le condizioni di elettrofilatura sono state ottimizzate e sono state elencate in Tabella 6.

Parametro	PVA:PAA
Voltaggio (kV)	18
Flusso (mL/h)	0,8
Distanza ago-collettore (cm)	20
Temperatura (°C)	22
Umidità (%)	36

Tabella 6 Parametri ambientali e strumentali usati nell'elettrofilatura del PVA-PAA + 3%Au₆Pd₁

La membrana ottenuta è di colore grigio/viola a causa della presenza delle nanoparticelle. La caratterizzazione TEM è utile per osservare le proprietà morfologiche della membrana elettrofilata e lo stato di dispersione delle nano particelle. Dalla Figura 49 si osserva un'ottima dispersione delle nanoparticelle all'interno delle fibre di PVA-PAA.

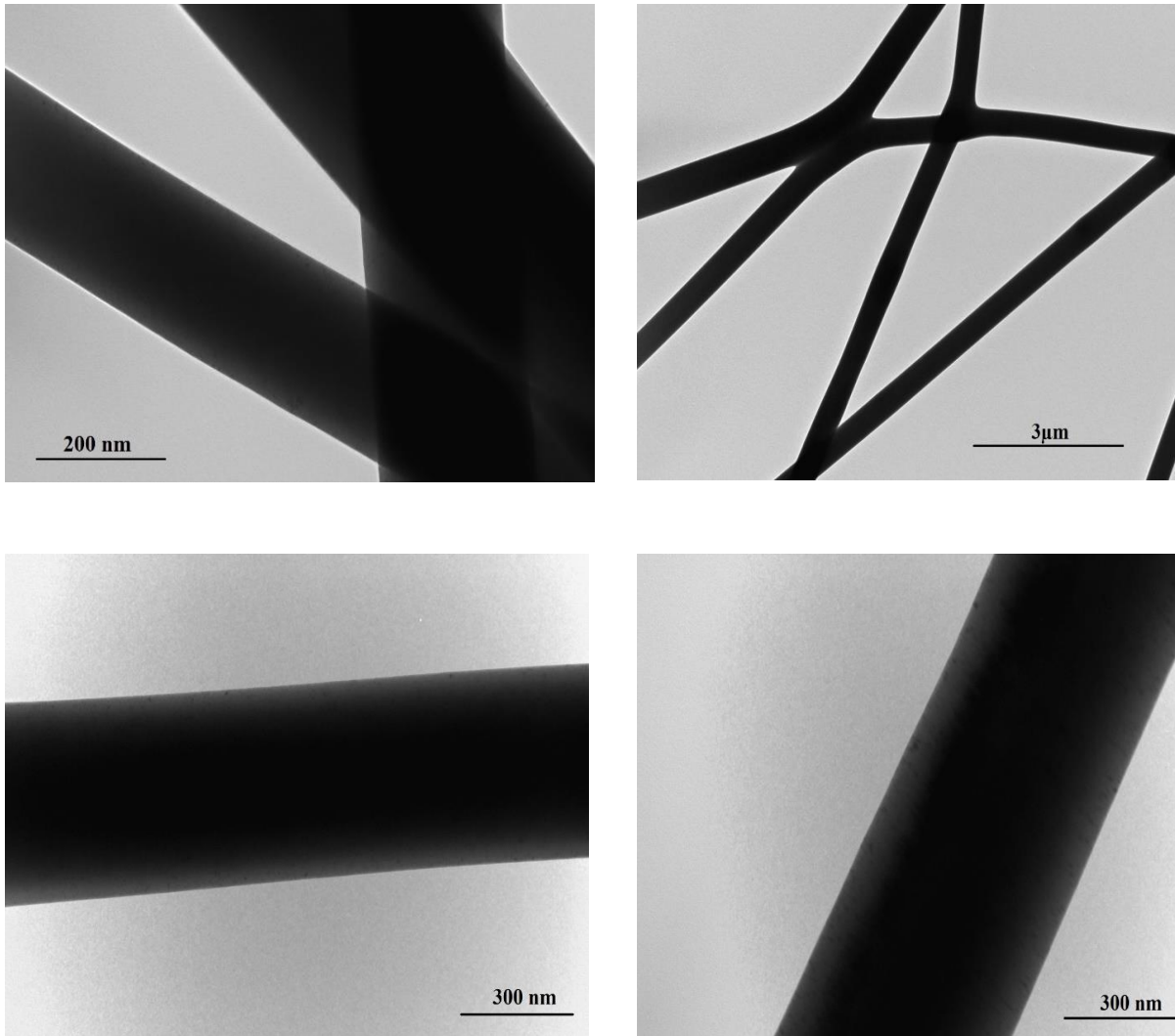


Figura 49 Immagini TEM del PVA-PAA + 3% Au6Pd1 dopo il trattamento termico

Come per i campioni privi di particelle, precedentemente descritti, essendo il blend polimerico molto idrofilico, la membrana tende a sciogliersi al solo contatto con l'umidità delle mani. La membrana è stata posta su una petri ed è stata messa in stufa, dove ha subito un trattamento termico a 130°C per tutta la notte, al fine di indurre la reticolazione tra i gruppi funzionali dei due polimeri.

Al fine di valutare gli effetti di questo processo, le membrane sono state caratterizzate con diverse tecniche, prima e dopo il trattamento termico.

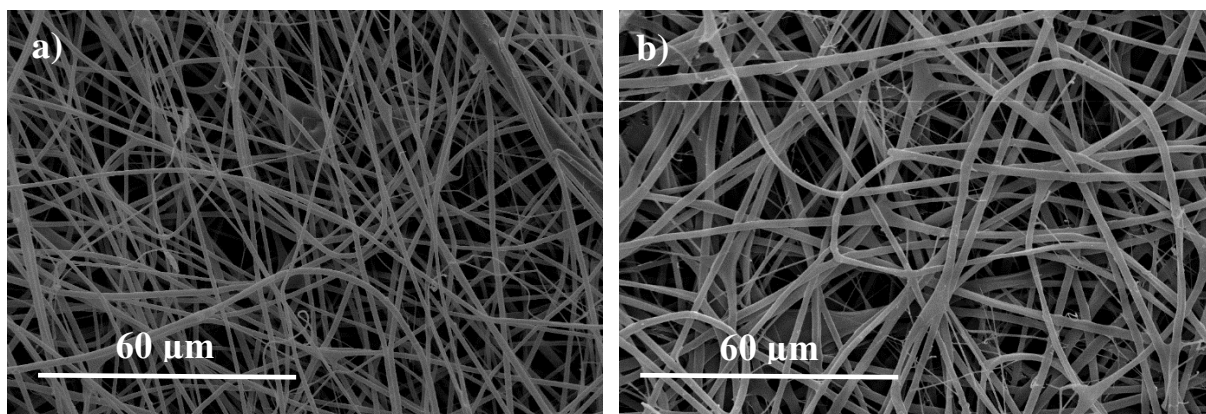


Figura 50 Immagini SEM della membrana a base di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁ a) prima del trattamento termico b) dopo il trattamento termico

Dalle immagini SEM in Figura 50, si osservano fibre omogenee e prive di *beads* sia prima che dopo il trattamento termico.

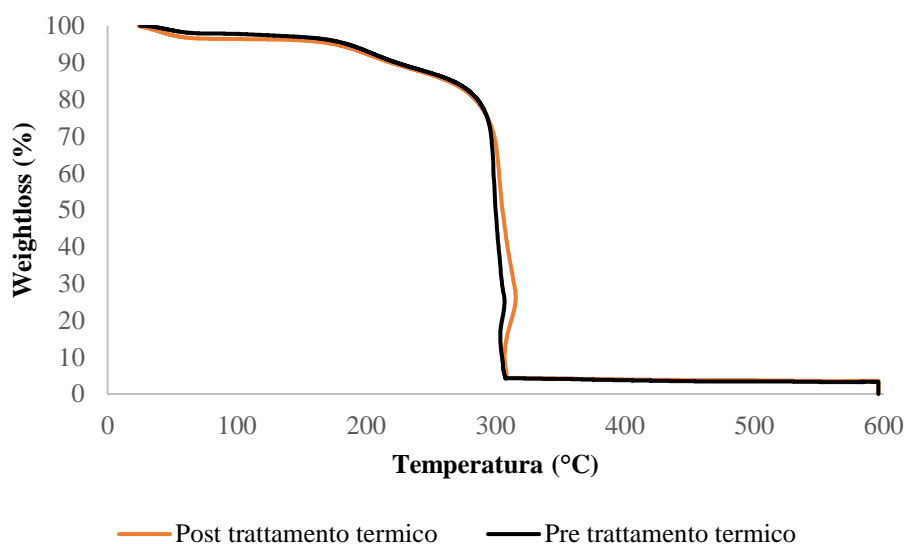


Figura 51 Analisi TGA della membrana a base di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁ prima e dopo il trattamento termico
 Nell'analisi TGA, riportata in Figura 51, si osserva la perdita in peso all'aumentare della temperatura dei due campioni di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁ prima e dopo aver effettuato il trattamento termico in stufa a 130°C. Le due membrane hanno TGA sovrapponibile, con una prima perdita a 200°C e con temperatura di degradazione termica attorno ai 300°C, il residuo può essere attribuito al contenuto del 3% di carico metallico.

4.3.4 Test catalitici

La membrana elettrofilata è stata utilizzata come catalizzatore nella reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA.

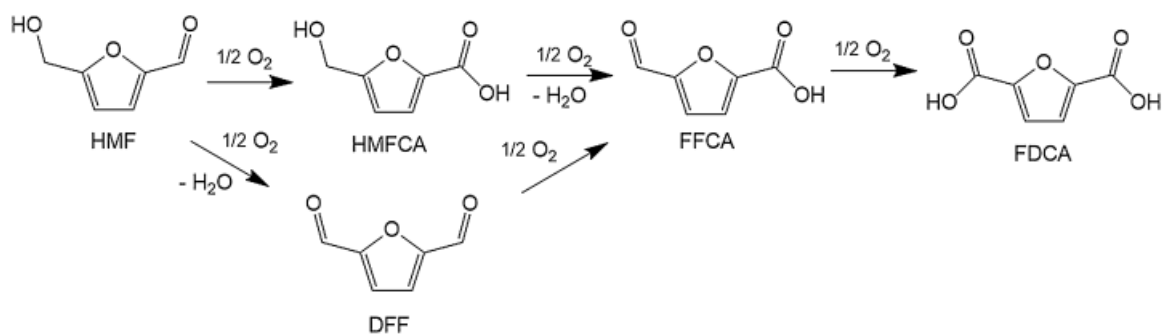


Figura 52 Reazione di ossidazione dell'HMF

Il percorso di reazione presentato in Figura 52 mostra i tre possibili intermedi di reazione, per effettuare i test catalitici sono state adottate diverse condizioni operative. Grazie a lavori precedenti, si è dimostrato che le condizioni operative ottimali per ottenere alte rese del prodotto desiderato (FDCA) usando nanoparticelle Au₆Pd₁ come fase attiva sono quelle elencate in Tabella 7.

Temperatura (°C)	70
Pressione (bar)	10
Tempo di reazione (h)	4
Agitazione (rpm)	400
HMF: metal loading: NaOH	1: 0,01: 2

Tabella 7 Condizioni operative della reazione di ossidazione dell'HFM.

- *Studio dell'attività catalitica della membrana di PVA-PAA tal quale*

Il test catalitico sulle membrane a base di PVA-PAA tal quali è stato svolto allo scopo di verificare un'eventuale attività catalitica del polimero stesso.

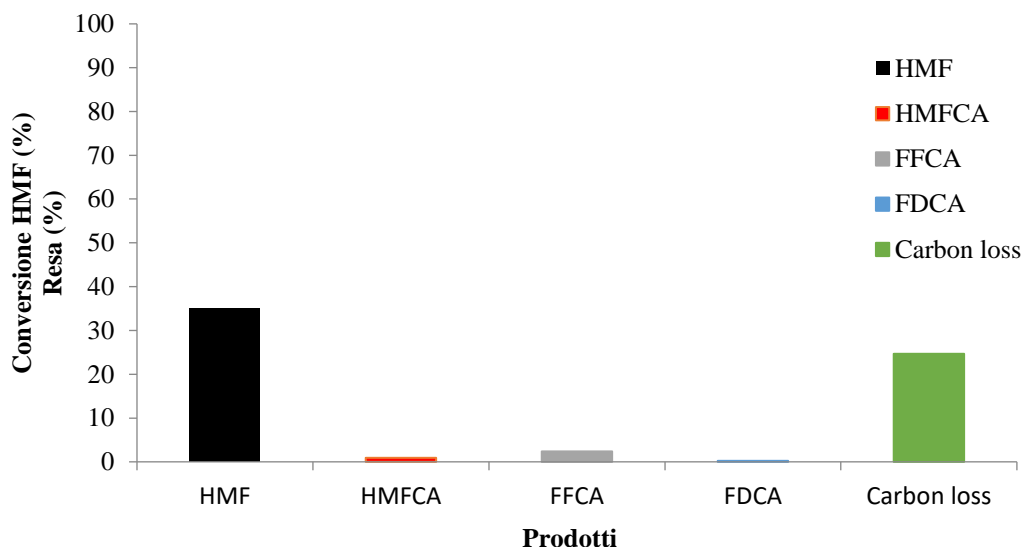


Figura 53 Reazione di ossidazione dell'HMF utilizzando la membrana PVA-PAA tal quale. Condizioni di reazione: 70°C, 4h, 10 bar O₂, 600 rpm, HMF: metal loading: NaOH 1: 0,01: 2 in rapporto molare.

Si è dimostrato, in Figura 53, che la membrana è priva di attività catalitica, ottenendo una bassa conversione di HMF e un elevato carbon loss. La conversione presente è probabilmente attribuibile ad una degradazione dell'HMF a causa dell'ambiente di reazione fortemente basico.

- *Studio dell'effetto del contenuto di fase attiva in membrane di PVA-PAA*

Sono stati condotti test catalitici con la membrana di PVA-PAA contenente il catalizzatore Au₆Pd₁. Sono state utilizzate le condizioni operative elencate in Tabella 7.

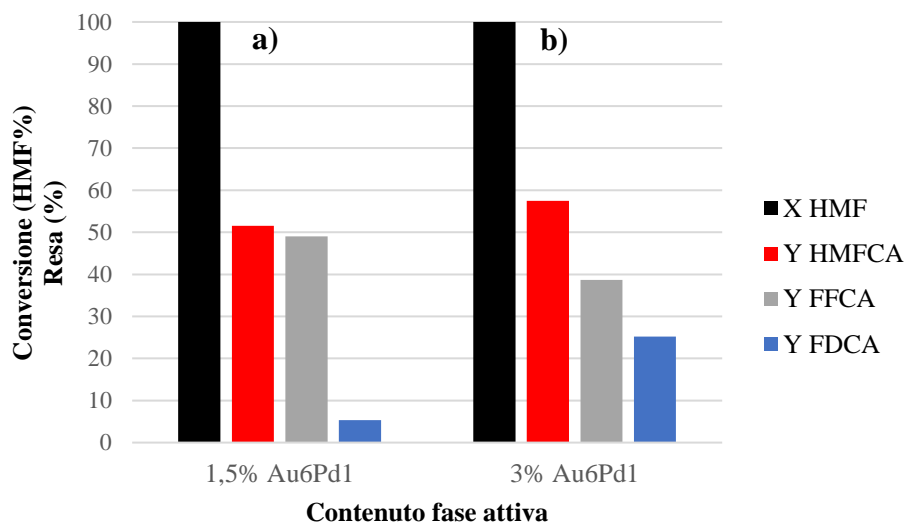


Figura 54 Effetto della quantità di fase attiva sulla membrana di PVA-PAA sulla reazione di ossidazione dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°C, 1h, 10 bar di ossigeno, 600rpm, HMF: metal loading: NaOH 1: 0,01: 2 in rapporto molare. a) 1,5%Au₆Pd₁ b) 3%Au₆Pd₁

Dal diagramma presente in Figura 54 si osserva che andando ad aumentare il contenuto di fase attiva da 1,5% (Figura 54a) a 3% (Figura 54b) la resa dell'FDCA, ovvero il prodotto desiderato dell'ossidazione dell'HMF, aumenta dal 5% al 25%. Perciò si può concludere che la quantità di fase attiva va ad influenzare la resa in FDCA.

- *Studio dell'effetto della presenza di TiO₂ in membrane a base di PVA-PAA*

Sono stati effettuati test catalitici per valutare se fosse o meno vantaggiosa l'aggiunta del filler inorganico (TiO₂) nella membrana a base di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁.

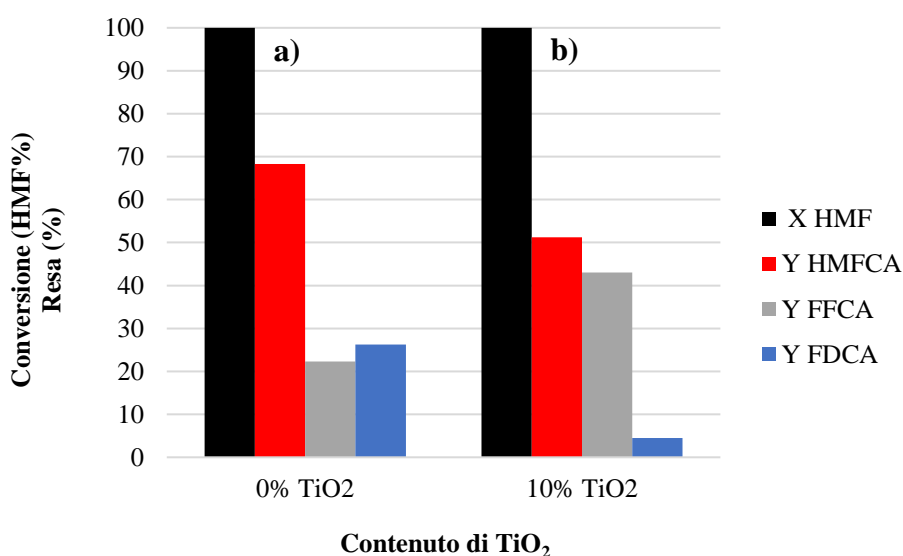


Figura 55 Effetto della quantità del filler inorganico nella membrana di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁ sulla reazione di ossidazione dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°C, 1h, 10 bar di O₂, 400rpm, HMF: metal loading: NaOH 1:0,01: 2 in rapporto molare. a) 0% TiO₂ b) 10% TiO₂

Dal test catalitico effettuato sulle membrane a base di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁ con o senza l'aggiunta di TiO₂, mostrato in Figura 55, si evince che la presenza del filler inorganico diminuisca la resa dell'FDCA, prodotto desiderato nella reazione di ossidazione dell'HMF.

Si è scelto perciò, di proseguire lo studio catalitico sulle membrane a base di PVA-PAA con la sola aggiunta del 3% di Au₆Pd₁.

- *Studio dell'effetto del tempo di reazione con membrane a base di PVA-PAA + 3%Au₆Pd₁*

Da studi precedenti è stato dimostrato come la conversione dell'HMF raggiunga il 100% in un breve tempo di reazione, perciò si eseguono test catalitici in cui si va a valutare l'effetto della durata della reazione di ossidazione.

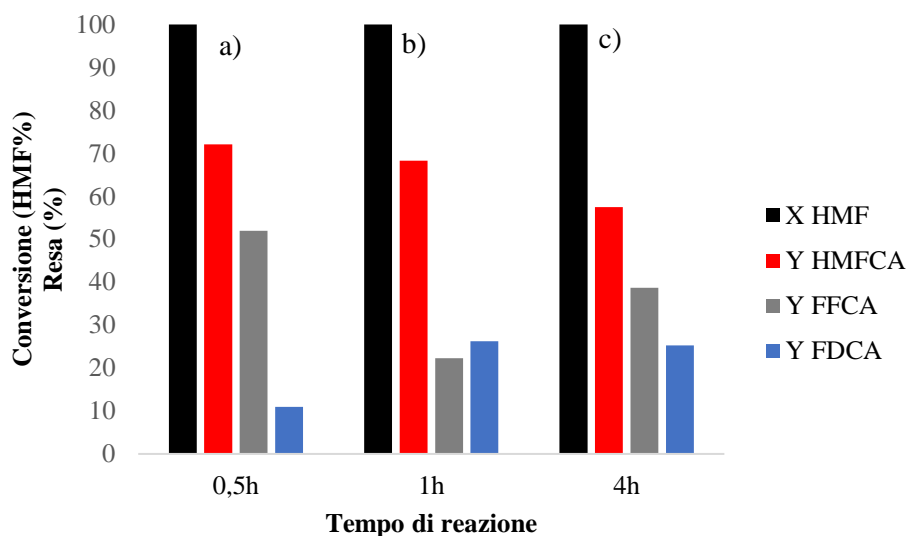


Figura 56 Effetto del tempo di reazione sulla membrana di PVA-PAA sulla reazione di ossidazione dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, 600rpm, HMF: metal loading: NaOH 1: 0,01: 2 in rapporto molare. a) 0,5h b) 1h c) 4h

Dai test catalitici mostrati in Figura 56 si osserva che la resa migliore in FDCA si ottiene con una durata della reazione di un'ora. Si nota dunque, che nelle successive tre ore di reazione avviene soltanto la successiva ossidazione di poco HMFCFA a FFCA.

Si conclude perciò che un tempo di reazione maggiore (4h) non va ad aumentare la resa in FDCA.

- *Studio dell'effetto della pressione dell'ossigeno nella reazione di ossidazione dell'HMF con membrane a base di PVA-PAA + 3%Au₆Pd₁*

Sono stati effettuati test catalitici con una maggiore pressione di ossigeno, con l'obiettivo di favorire la formazione dei prodotti di ossidazione.

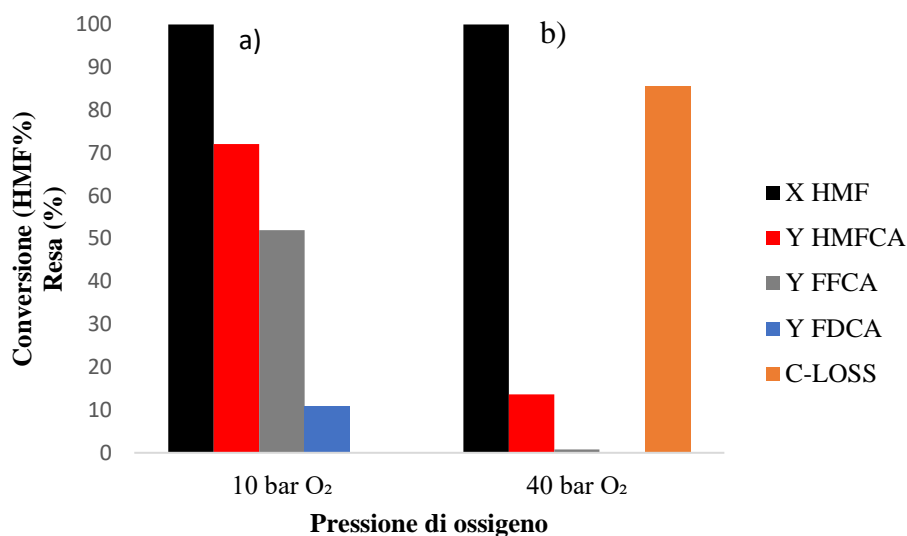


Figura 57 Effetto della pressione dell'ossigeno sulla membrana di PVA-PAA sulla reazione di ossidazione dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°C, 0,5h, 600rpm, HMF: metal loading: NaOH 1: 0,01: 2 in rapporto molare. a) 10bar di O₂ b) 40bar di O₂

Dai dati raccolti in Figura 57 si evince che la l'alta pressione di ossigeno (40bar) sembra disattivare completamente il sistema piuttosto che aumentarne la resa. L'HMF si converte completamente degradando, dato visibile dall'alto valore di *carbon loss*.

- *Studio della perdita in peso delle membrane a base di PVA-PAA dopo la reazione di ossidazione dell'HMF*

Si è osservato che le membrane post-reazione risultano macroscopicamente intatte, segno che resistono meccanicamente alla reazione in autoclave. Al contrario però mostrano costantemente una notevole perdita in peso.

Prove	P(bar)	Tempo di reazione (h)	Agitazione (rpm)	perdita in peso PVA-PAA (%)
1	10	4	400	54%
2	10	1	400	48%
3	10	0,5	400	48%
4	40	0,5	400	62,2%
5	10	1	400	Senza NaOH 28,6%

Tabella 8 Perdita in peso delle membrane a base di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁ post reazione

La perdita in peso delle membrane a base di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁ risulta essere, dai dati raccolti in Tabella 8, un fenomeno osservato dopo tutti i test catalitici. L'unica reazione che

vede la perdita di una più bassa percentuale in peso delle membrana catalitica nell'ambiente di reazione è il test catalitico svolto senza l'NaOH; questo fenomeno potrebbe provare che gran parte della perdita sia dovuta alla parziale saponificazione del gruppo estereo in ambiente basico.

4.3.5 Studio IR delle membrane a base di PVA-PAA + %Au₆Pd₁

L'analisi IR è utilizzata con lo scopo di valutare eventuali variazioni della struttura chimica delle specie presenti nella membrana a seguito del trattamento termico e dopo la reazione di ossidazione dell'HMF.

- *Analisi dello spettro IR del polivinilalcol (PVA)*

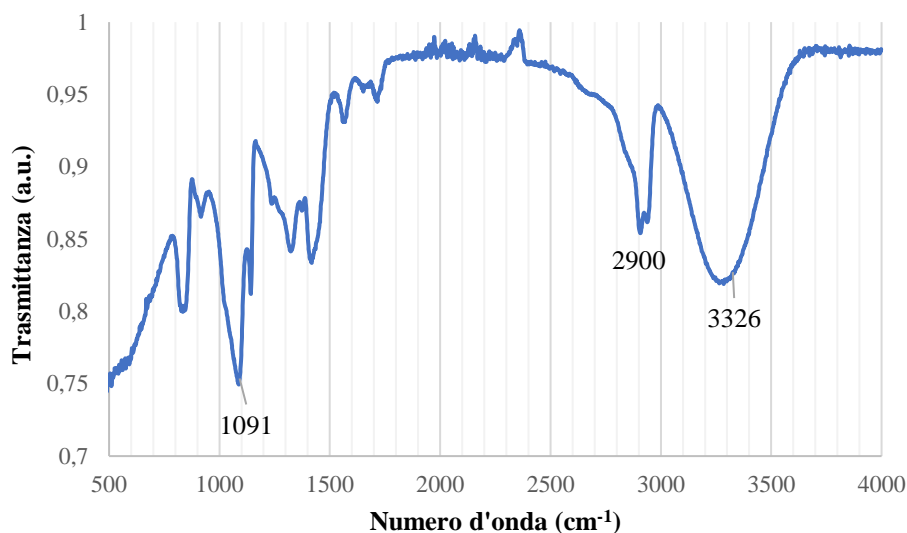


Figura 58 Spettro IR del polivinilalcol (PVA)

Fra i picchi presenti nello spettro IR in Figura 58 si può individuare la presenza del legame O-H a 3326 cm⁻¹ con una banda forte e allargata. Il legame C-O è descritto col picco stretto che si trova a 1091 cm⁻¹, ed infine il picco a 2900 cm⁻¹ conferma la presenza del legame C-H.

- *Analisi dello spettro IR del PAA*
- *Analisi dello spettro IR della membrana a base di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁ prima e dopo la reazione di ossidazione dell'HMF*

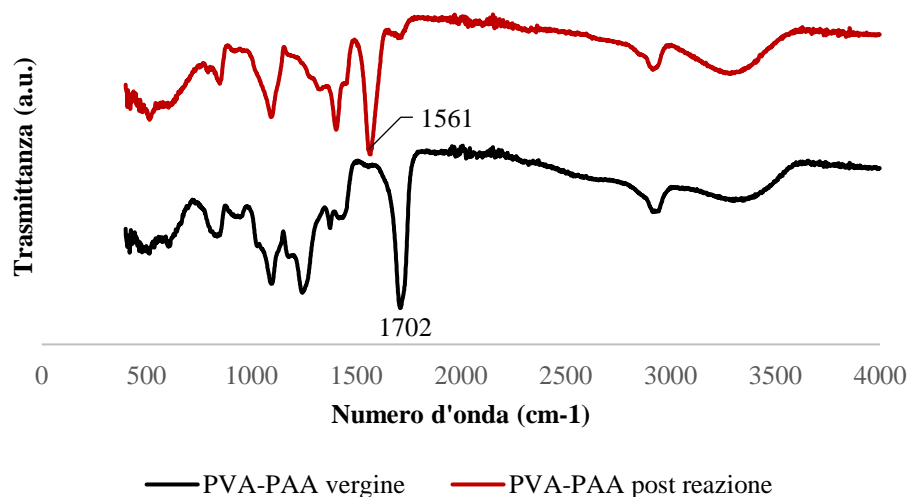


Figura 59 Analisi IR del PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁ prima e dopo la reazione di ossidazione dell'HMF a 70°C, 10 bar di O₂, 0.5h, HMF: metal loading: NaOH 1: 0,01: 2.

Il confronto fra lo spettro IR della membrana prima e dopo la reazione, in Figura 59, ha evidenziato che la struttura chimica della membrana cambia durante il test catalitico: in particolare, si osserva uno *shift* del picco a 1702 cm⁻¹, il quale rappresenta lo stretching del C=O, a 1561 cm⁻¹, noto come il carbonile presente nell'acido poliacrilico. Non è da escludere che lo *shift* sia dovuto all'idrolisi del legame estereo che si è formato in seguito al trattamento termico, questo potrebbe inoltre spiegare la notevole perdita in peso delle membrane dopo la reazione (Tabella 8). Purtroppo, dallo spettro IR non è confermabile, poiché il picco del carbonile dell'estere e quello dell'acido carbossilico cadono nello stesso intervallo.

- *Analisi dello spettro IR delle membrane a base di PVA-PAA +3% Au₆Pd₁ dopo la reazione di ossidazione dell'HMF a diversi tempi di reazione*

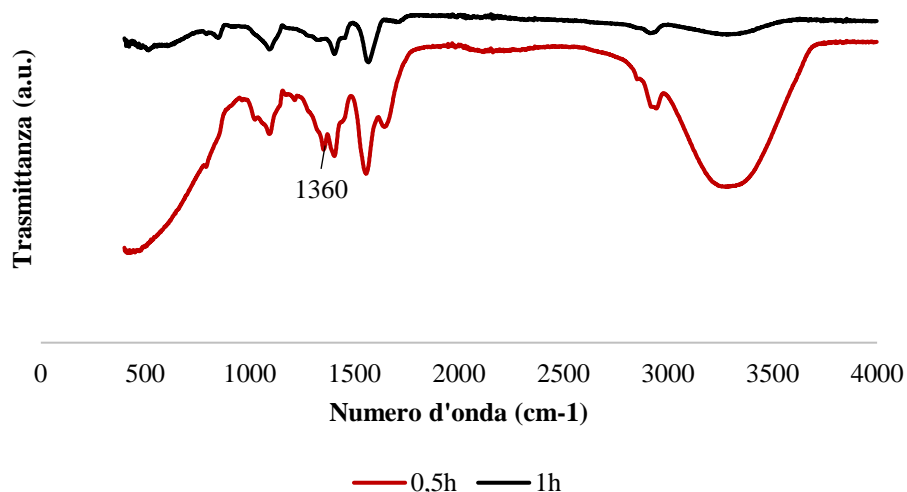


Figura 60 Analisi IR del PVA-PAA +3% Au₆Pd₁ dopo la reazione di ossidazione dell'HMF a 70°C, 10 bar di O₂, HMF: metal loading: NaOH 1: 0,01: 2 a diversi tempi di reazione.

Dallo spettro IR mostrato in Figura 60, si evince che le membrane che hanno subito la medesima reazione, a due tempi differenti, 0,5 h e 1 h, presentano come unica differenza lo sdoppiamento del picco a 1360 cm⁻¹ per la reazione di durata minore, questo numero d'onda corrisponde alla combinazione della frequenza dei legami C-H e C-O.

- *Analisi dello spettro IR delle membrane a base di PVA-PAA +3% Au₆Pd₁ dopo la reazione di ossidazione dell'HMF a diverse pressioni di O₂*

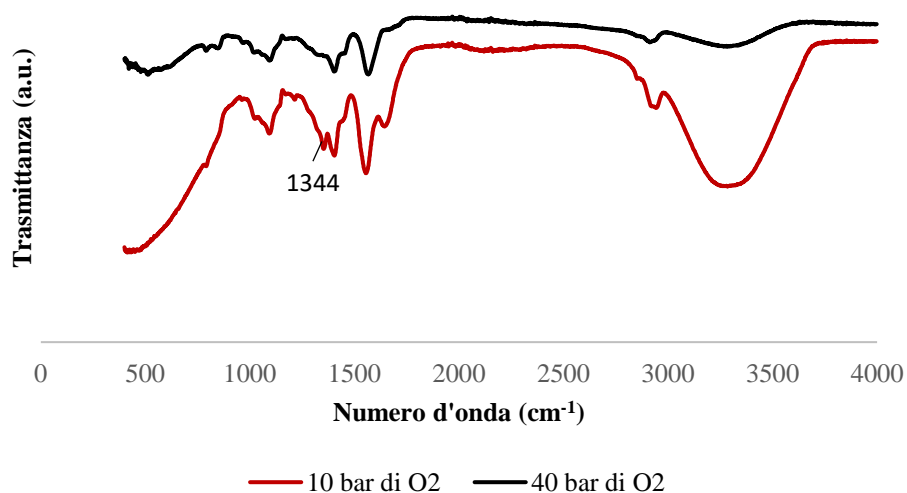


Figura 61 Analisi IR del PVA-PAA +3% Au₆Pd₁ dopo la reazione di ossidazione dell'HMF a 70°C, 0,5h, HMF: metal loading: NaOH 1: 0,01: 2 a diverse pressioni di ossigeno

Dallo spettro IR presente in Figura 61, in cui si osservano le membrane a base di PVA-PAA +3% Au₆Pd₁ dopo la reazione di ossidazione di HMF avvenuta con due diverse pressioni di ossigeno, si nota come unica differenza che il picco a 1344 cm⁻¹ si sdoppia nella reazione a 10bar di O₂.

- *Analisi dello spettro IR delle membrane a base di PVA-PAA +3% Au₆Pd₁ dopo la reazione di ossidazione dell'HMF con o senza NaOH*

Si è svolto un test catalitico sulla reazione di ossidazione dell'HMF senza aggiungere l' NaOH, allo scopo di osservare se la perdita in peso delle membrane, descritta in Tabella 8, fosse dovuta all'idrolisi del gruppo estereo, fenomeno catalizzato dall'ambiente basico.

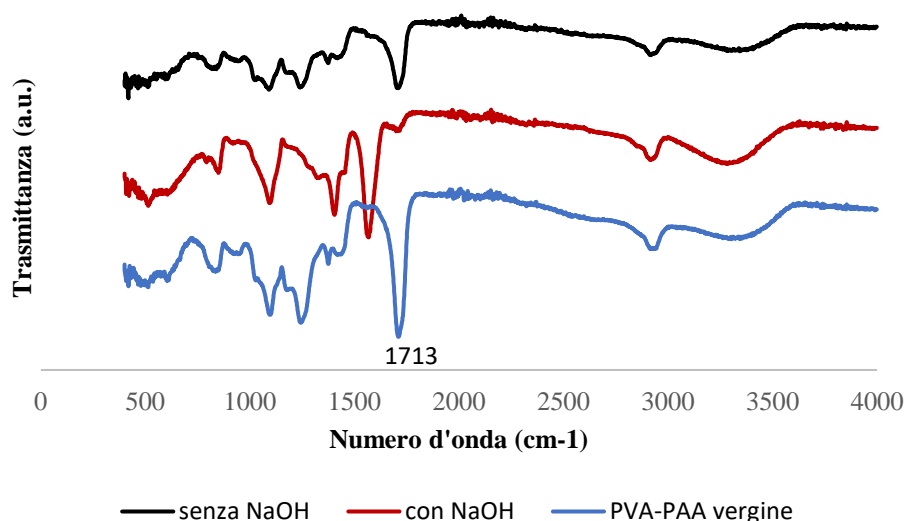


Figura 62 Analisi IR del PVA-PAA +3% Au₆Pd₁ dopo la reazione di ossidazione dell'HMF a 70°C, 10 bar di O₂, 1h, con o senza NaOH

Dallo spettro IR mostrato in Figura 62 si osserva come l'ambiente basico modifichi la struttura chimica della membrana. Il picco a 1713 cm⁻¹, tipico del C=O, è ben visibile nella membrana post-reazione senza NaOH, mentre non è osservabile nella membrana che ha catalizzato la reazione di ossidazione dell'HMF in ambiente basico, a prova che le membrane a base di PVA-PAA subiscono una parziale idrolisi in ambiente basico. Lo stesso picco a 1713 cm⁻¹ è presente nella membrana di PVA-PAA vergine, ciò conferma che la NaOH favorisce la dissoluzione parziale della membrana.

Per questo motivo, è stato scelto di proseguire studiando una diversa membrana polimerica.

4.4 Preparazione e caratterizzazione delle membrane a base di PEO-PEGDA

Si è scelto di utilizzare la miscela PEO-PEGDA per l'ottenimento di membrane idrofiliche ma insolubili. Affinché questo avvenga è necessario che gli oligomeri di PEGDA reticolino intorno alle catene di PEO, il quale di per sé sarebbe solubile in acqua, impedendone il rilascio in ambiente acquoso, in modo tale da mantenere la struttura nanofibrosa.

Sono state sviluppate diverse formulazioni delle membrane in modo da ottenere una combinazione ottimale dei due polimeri. La miscela si deve poter filare con successo e deve dare origine ad una membrana resistente alla permanenza in ambiente acquoso.

4.4.1 Test preliminari

Prima di andare a inserire il catalizzatore all'interno delle membrane a base di PEO-PEGDA è stato effettuato un accurato studio preliminare per evidenziare le eventuali criticità presenti.

- *Prove di solubilità e di elettrofilatura delle soluzioni polimeriche*

In lavori precedenti, sono state effettuate prove di solubilità del PEO in acqua, variando i parametri di concentrazione e di peso molecolare del polimero.

Nonostante le diverse concentrazioni testate, tutti i campioni sono stati completamente solubilizzati in 24h sotto agitazione magnetica. L'acqua risulta quindi un ottimo sistema solvente, perciò non ne sono stati provati diversi.

A questo punto, sono state eseguite le prime prove di elettrofilatura, testando per ogni polimero diverse condizioni e facendo in seguito l'analisi SEM per valutare la qualità del prodotto filato. Sono stati studiati tre diversi pesi molecolari del PEO: 100.000, 400.000 e 1.000.000 g/mol, ognuno dei quali a diverse concentrazioni di polimero in acqua. Non per tutte le soluzioni testate tramite l'elettrofilatura si è ottenuta una buona struttura nanofibrosa. Tutte le prove eseguite col PEO_{100.000} presentano una pessima nanostruttura, probabilmente a causa delle catene di PEO non abbastanza lunghe per formare i concatenamenti (*entanglements*) necessari all'elettrofilatura. Buoni risultati sono stati ottenuti con il PEO_{400.000} con una concentrazione del 6% in peso del polimero in acqua, ma il risultato migliore, secondo studi precedenti, si è riscontrato filando il PEO_{1.000.000} al 4% in peso.

- *Prove di stabilità dell'IRGACURE in acqua e alla luce visibile*

Il motivo per il quale ci si serve del foto-iniziatore radicalico all'interno della miscela di PEO-PEGDA è dovuto al fatto che l'IRGACURE forma dei radicali, se esposto alla radiazione

ultravioletta, i quali danno il via alla reazione di reticolazione del PEGDA, rendendo così la membrana insolubile.

È però di fondamentale importanza che la reazione non avvenga prima dell'elettrofilatura a causa della luce solare. In tal caso la reticolazione renderebbe molto più viscosa la soluzione polimerica, la quale sarebbe praticamente impossibile da filare. Per questo motivo prima della filatura tutti i *vial* che contengono il foto-iniziatore devono essere accuratamente ricoperti con un foglio di alluminio. D'altra parte, è necessario anche che l'IRGACURE non degradi né ricristallizzi nell'ambiente acquoso. In seguito a test precedentemente svolti, è stato verificato che il foto-iniziatore non è soggetto ad alcuna evidente variazione nella struttura chimica in seguito all'esposizione alla luce visibile o alla permanenza in ambiente acquoso.

4.4.2 Ottimizzazione delle condizioni di foto-reticolazione

Per quanto riguarda l'ottimizzazione delle condizioni di foto-reticolazione, lo studio è stato incentrato principalmente sulla scelta della lunghezza d'onda della lampada, sulla quantità di foto-iniziatore e sull'effetto del tempo di esposizione alla radiazione UV.

- *Scelta della lunghezza d'onda della luce emessa dalla lampada UV*

Si dispone di due lampade UV, una con lunghezza d'onda 254 nm e l'altra 366 nm. Si effettua la foto-reticolazione su due campioni della stessa membrana, alle due diverse lunghezze d'onda, per osservare, tramite la microscopia SEM, a quale delle due si ottenga la migliore reticolazione della nanostruttura, in seguito al lavaggio in H₂O. Ovvero valutando quale delle due condizioni, 254 nm e 366 nm, potesse comportare un assorbimento più intenso e di conseguenza una più efficace rottura omolitica della molecola, generando il più alto numero possibile di radicali che danno il via alla reazione di reticolazione degli oligomeri di PEGDA.

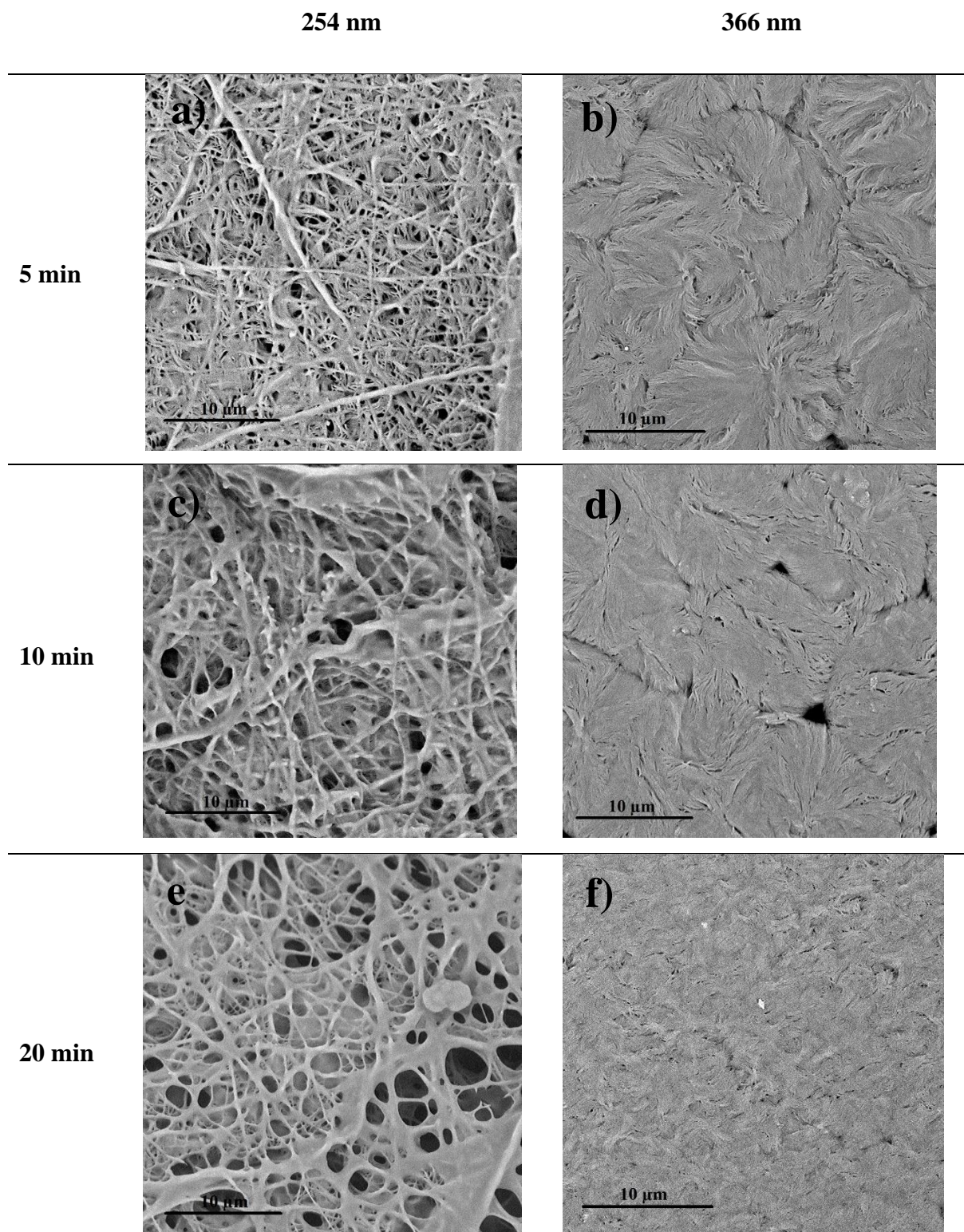


Figura 63 Immagini SEM della membrana a base di PEO-PEGDA (50:50) al 4%_{w/w} in H₂O +5% mol IRGACURE, foto-reticolata a 5, 10 e 20 minuti, con lampade a 254 nm e a 366 nm, post-lavaggio in acqua per 90 minuti. a) 5 min di foto-reticolazione con lampada a 254 nm b) 5 min di foto-reticolazione con lampada a 366 nm c) 10 min di foto-reticolazione con lampada a 254 nm d) 10 min di foto-reticolazione con lampada a 366 nm e) 20 min di foto-reticolazione con lampada a 254 nm f) 20 min di foto-reticolazione con lampada a 366 nm.

Dalle immagini SEM mostrate in Figura 63 si osserva che, per tutti i tempi di foto-reticolazione considerati, le membrane risultano reticolate meglio a 254 nm piuttosto che a 366 nm. In realtà,

secondo ricerche svolte in studi precedenti, analizzando lo spettro di assorbimento UV dell'IRGACURE (Figura 64), si osserva che il foto-iniziatore, a concentrazioni molto basse, assorbe con una buona intensità intorno ai 254 nm, mentre a 366 nm compaiono dei picchi di assorbimento solo a più alte concentrazioni. Questo studio conferma quanto osservato nelle immagini SEM presenti in Figura 63.

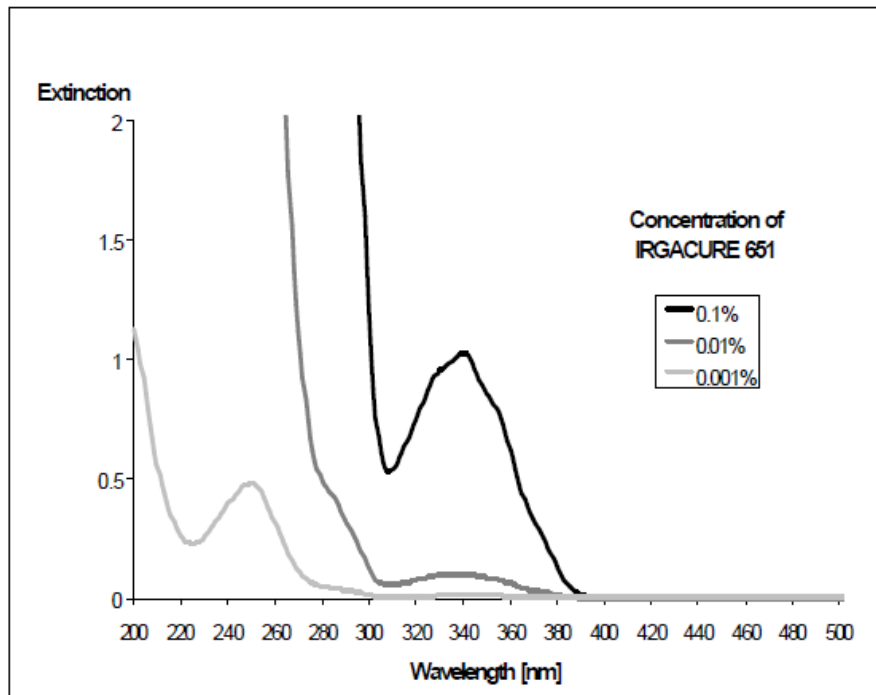


Figura 64 Spettro di assorbimento UV-vis dell'IRGACURE in acetonitrile registrato a diverse concentrazioni.

- *Ottimizzazione della composizione delle membrane a base di PEO-PEGDA*

Per questo lavoro è stato scelto esclusivamente il PEO_{1.000.000}, il quale è risultato il migliore poiché l'alto peso molecolare rende più favorevole la formazione dei concatenamenti fisici che generano fibre continue.

Sono state effettuate prove di filatura con le seguenti composizioni: PEO:PEGDA 50:50, PEO:PEGDA 40:60 e PEO:PEGDA 60:40. Ognuna di queste composizioni è stata combinata con due differenti concentrazioni di IRGACURE: 5%_{mol} e 10%_{mol} rispetto ai gruppi acrilato del PEGDA. In totale si contano sei combinazioni di miscele polimeriche a diversa concentrazione, che sono state elettrofilate. La composizione di ciascuna miscela è riportata in Tabella 9:

Prova	PEO:PEGDA	%mol IRGACURE	mPEO (g)	mPEGDA (g)	mIRGACURE (mg)	mH ₂ O (g)
1	50:50	5	0,3	0,3	13,3	14,4
2	50:50	10	0,3	0,3	26,6	14,4
3	40:60	5	0,24	0,36	16,0	14,4
4	40:60	10	0,24	0,36	32,1	14,4
5	60:40	5	0,36	0,24	10,5	14,4
6	60:40	10	0,36	0,24	21,8	14,4

Tabella 9 Tabella riportante le composizioni delle diverse membrane filate

Di seguito vengono riportate le condizioni di elettrofilatura (Tabella 10).

Prova	PEO:PEGDA	%mol IRGACURE	Flusso (mL/h)	Voltaggio (kV)	Distanza ago- collettore (cm)
1	50:50	5	0,6	13	15
2	50:50	10	0,7	10,1	16
3	40:60	5	0,7	10,3	15
4	40:60	10	0,7	10,3	15
5	60:40	5	0,7	10,3	15
6	60:40	10	0,7	10,3	15

Tabella 10 Tabella riportante le condizioni di elettrofilatura.

Le membrane elettrofilate e foto-reticolate a diversi tempi con la lampada UV sono state in seguito testate mediante delle prove di tenuta in acqua.

Il PEO è un polimero completamente solubile in acqua, se la membrana fosse composta solo da questo polimero, essa si scioglierebbe immediatamente se posta in ambiente acquoso, considerando anche che il fatto che l'elevato rapporto superficie/volume di un materiale nanofibroso porta ad un'ampia area di contatto tra solvente e soluto, perciò una velocizzazione del processo di dissoluzione. Infatti, il PEO sotto forma di polvere impiega circa 24 ore per dissolversi completamente in acqua, questo a conferma di quanto spiegato riguardo l'aumento di area superficiale. La stessa cosa avverrebbe nei sistemi PEO-PEGDA se si tentasse il lavaggio in acqua di una membrana non foto-reticolata. Per i sistemi foto-reticolati invece la macrostruttura della membrana sembra mantenersi anche dopo il lavaggio in acqua di 90 minuti (Figura 65).

È necessario valutare la resistenza della nanostruttura del materiale, e soprattutto osservare se, dopo il lavaggio in acqua, che simula l'ambiente di reazione, si mantiene l'elevata strutturazione del sistema, la quale è di fondamentale importanza poiché permette la penetrazione dei reagenti ed il passaggio del flusso di reazione attraverso la membrana. Sono stati perciò eseguiti dei SEM per valutare la nanostruttura di ognuna delle membrane filate, dopo il lavaggio in acqua di 90 minuti e dopo opportuno essiccamento.

I fattori che possono andare ad agire sulla tenuta della struttura delle nanofibre saranno la quantità di PEGDA presente, che va ad agire sull'abbondanza e sulla frequenza delle reticolazioni formatesi, e il peso molecolare del PEO, più alto è il peso molecolare più sarà difficoltoso svincolarsi dal reticolo di PEGDA in cui è contenuto. Per quanto riguarda il secondo problema, come già detto, si è scelto di usare il PEO_{1.000.000} per avere lunghe catene polimeriche. Il primo fattore, ovvero la quantità di PEGDA rispetto al PEO è stato valutato dalle immagini SEM.

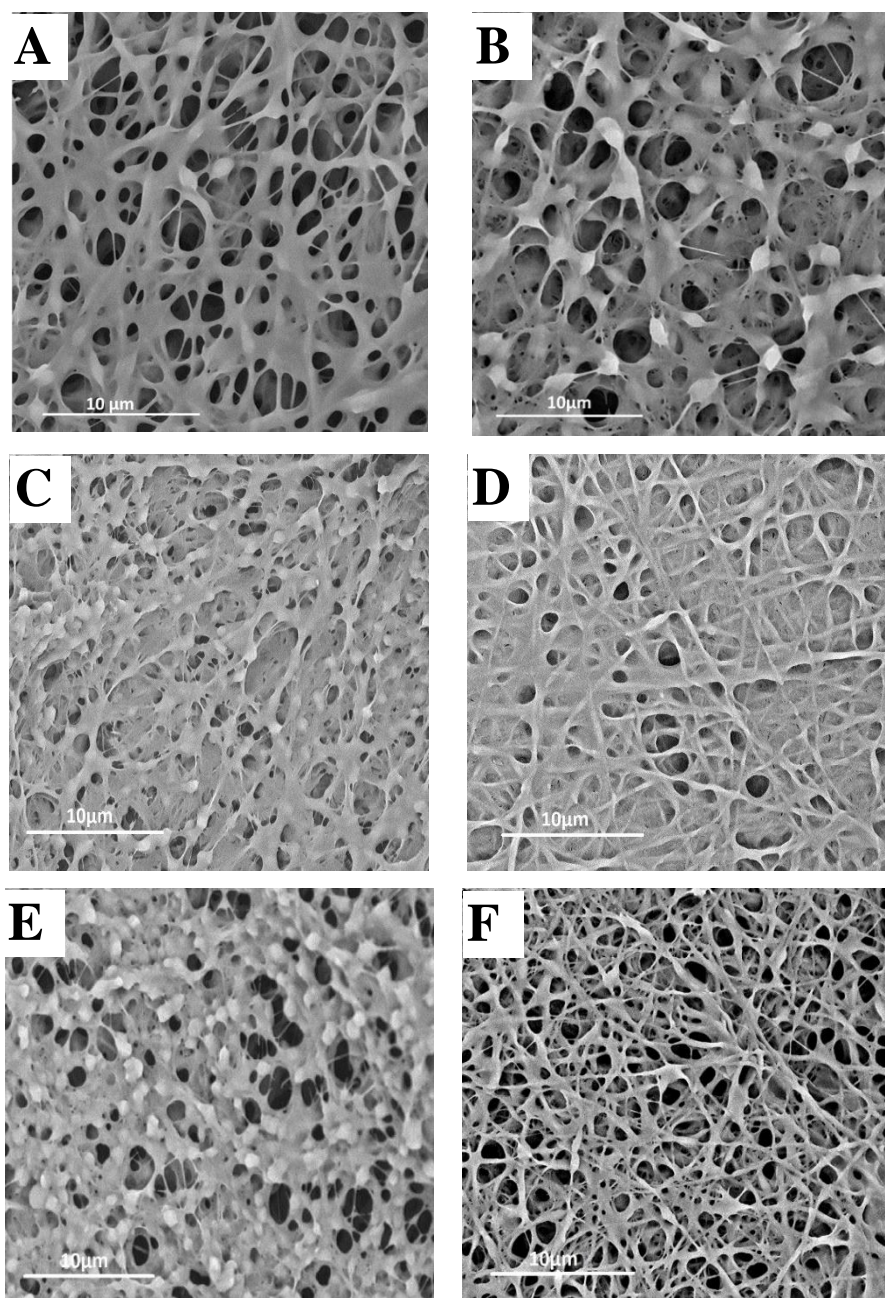


Figura 65 Immagini SEM delle membrane PEO-PEGDA tal quali, dopo 20 minuti di foto-reticolazione e dopo lavaggio in acqua per 90 minuti. a) PEO:PEGDA 50:50 + 5%IRGACURE b) PEO:PEGDA 50:50 + 10%

IRGACURE c) PEO:PEGDA 40:60 + 5% IRGACURE d) PEO:PEGDA 60:40 + 5% IRGACURE e)
PEO:PEGDA 40:60 + 10% IRGACURE f) PEO:PEGDA 60:40 + 10% IRGACURE

Osservando i SEM mostrati in Figura 65 si evince che le nanostrutture che mantengono una buona reticolazione e porosità anche dopo il lavaggio in acqua sono le seguenti:

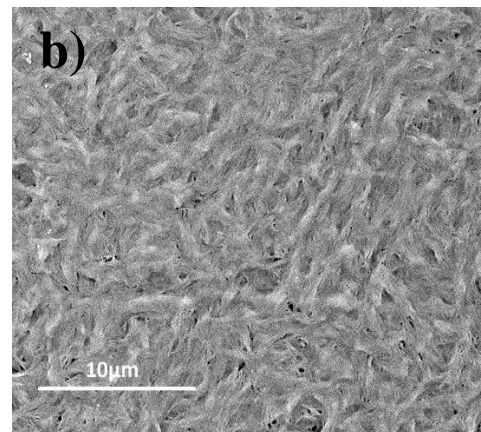
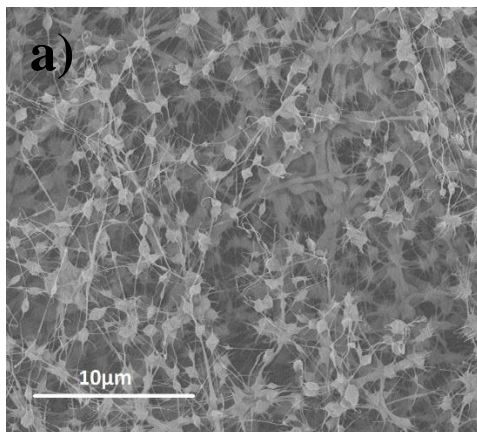
- PEO: PEGDA 50:50 + 5% IRGACURE (Figura 65a)
- PEO: PEGDA 60:40 + 5% IRGACURE (Figura 65d)
- PEO : PEGDA 60:40 + 10% IRGACURE (Figura 65f)

Per quanto riguarda la miscela al 50/50wt col 5% di foto-iniziatore (Figura 65a) la nanostruttura sembra mantenersi dopo il lavaggio in acqua, anche se è leggermente filmizzata.

Senza alcun dubbio, le miscele 60/40wt sono quelle che mantengono una struttura ben reticolata e con un buon grado di porosità. La miglior nanostruttura si è ottenuta filando la miscela PEO: PEGDA 60:40 + 10% di IRGACURE (Figura 65f), probabilmente serve una maggior quantità di foto-iniziatore (10%_{mol} piuttosto che 5%_{mol}) poiché, essendoci una minor quantità di PEGDA (40%_{w/w}), questo è più difficile da raggiungere.

- *Studio del tempo di foto-reticolazione*

Un'ulteriore ottimizzazione è stata fatta in termini di tempo di esposizione della membrana alla lampada UV con intensità 254nm, considerando la membrana a base di PEO: PEGDA 60:40 + 10% IRGACURE. Sono stati prelevati dei campioni di essa e sono stati foto-reticolati a diversi tempi: 5 min, 10 min, 20 min, 30 min. Un ulteriore campione è stato foto-reticolato per 30 minuti e successivamente è stato posto 20 minuti in stufa a 120°C, per valutare se la termo-reticolazione potesse apportare una maggiore stabilità in acqua alla nanostruttura.



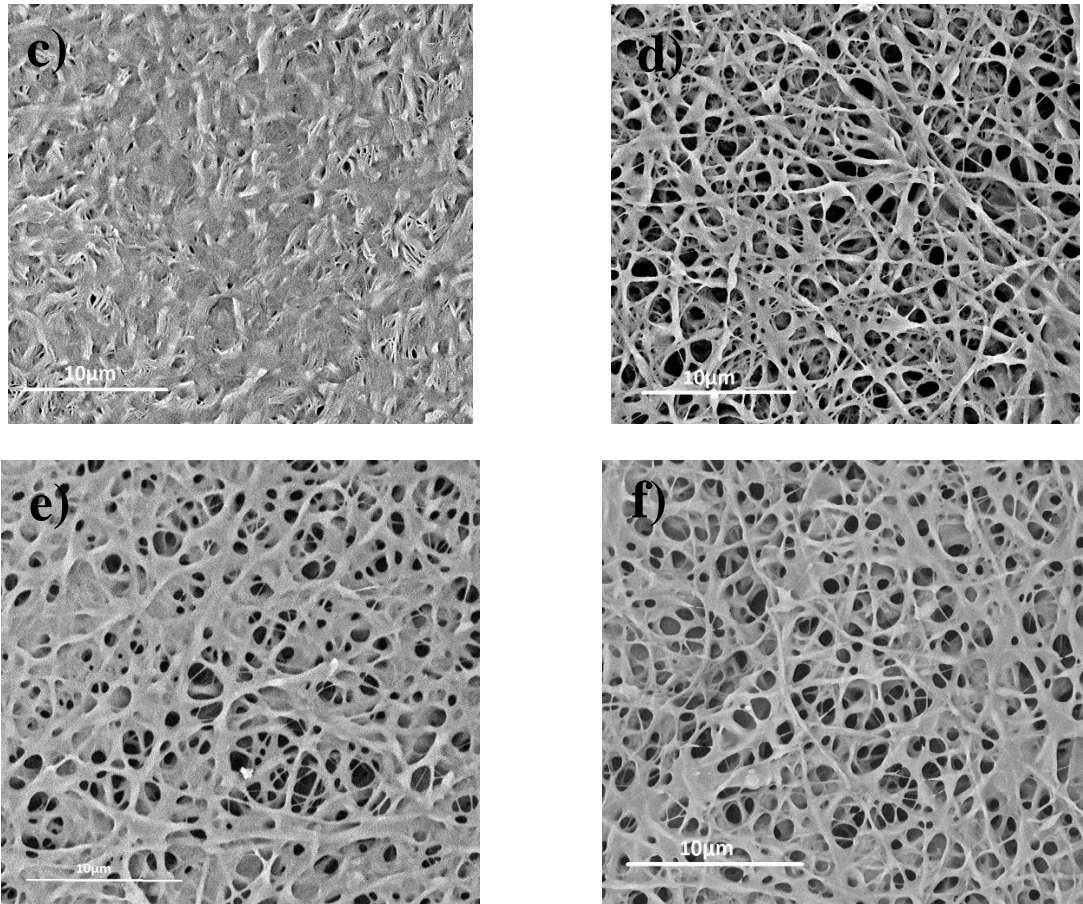


Figura 66 Immagini SEM della membrana a base di PEO-PEGDA 60:40 + 10% IRGACURE dopo lavaggio in acqua per 90 minuti, fotoreticolate a diversi tempi: a) 0 minuti b) 5 minuti c) 10 minuti d) 20 minuti e) 30 minuti f) 30 minuti+ 20 minuti di termo-reticolazione.

Dalle analisi SEM mostrate in Figura 66 si osserva che la miglior nanostruttura è stata ottenuta con 20 minuti di esposizione alla lampada UV (Figura 62d). A tempi più brevi, 5 e 10 minuti, si osserva che l'esposizione non è sufficiente per dare una buona reticolazione che resista al lavaggio in acqua. A tempi superiori, 30 minuti, la nanostruttura appare ben reticolata, ma con un principio di filmizzazione. Probabilmente questo effetto è dovuto a una lieve degradazione del PEO causato dall'esposizione all'UV, che provoca una perdita in termini di peso molecolare del PEO, con conseguente passaggio dallo stato solido a liquido. Un'altra ipotesi plausibile del fenomeno di filmizzazione, che si ottiene con tempi di esposizione alla lampada UV superiore ai 20 minuti, è che il calore della lampada vada a sciogliere parte del PEO.

4.4.3 Preparazione di membrane a base di PEO-PEGDA + Au₆Pd₁

Dopo aver ottimizzato i parametri di elettrofilatura, di composizione del PEO:PEGDA e della quantità di fotoiniziatore, è stata preparata una membrana a base di PEO:PEGDA 60:40 con il 10%_{mol} di IRGACURE e con l'aggiunta del 3%_{wt} di Au₆Pd₁.

Tramite l'uso del microscopio TEM, è stata osservata la qualità delle membrane filate.

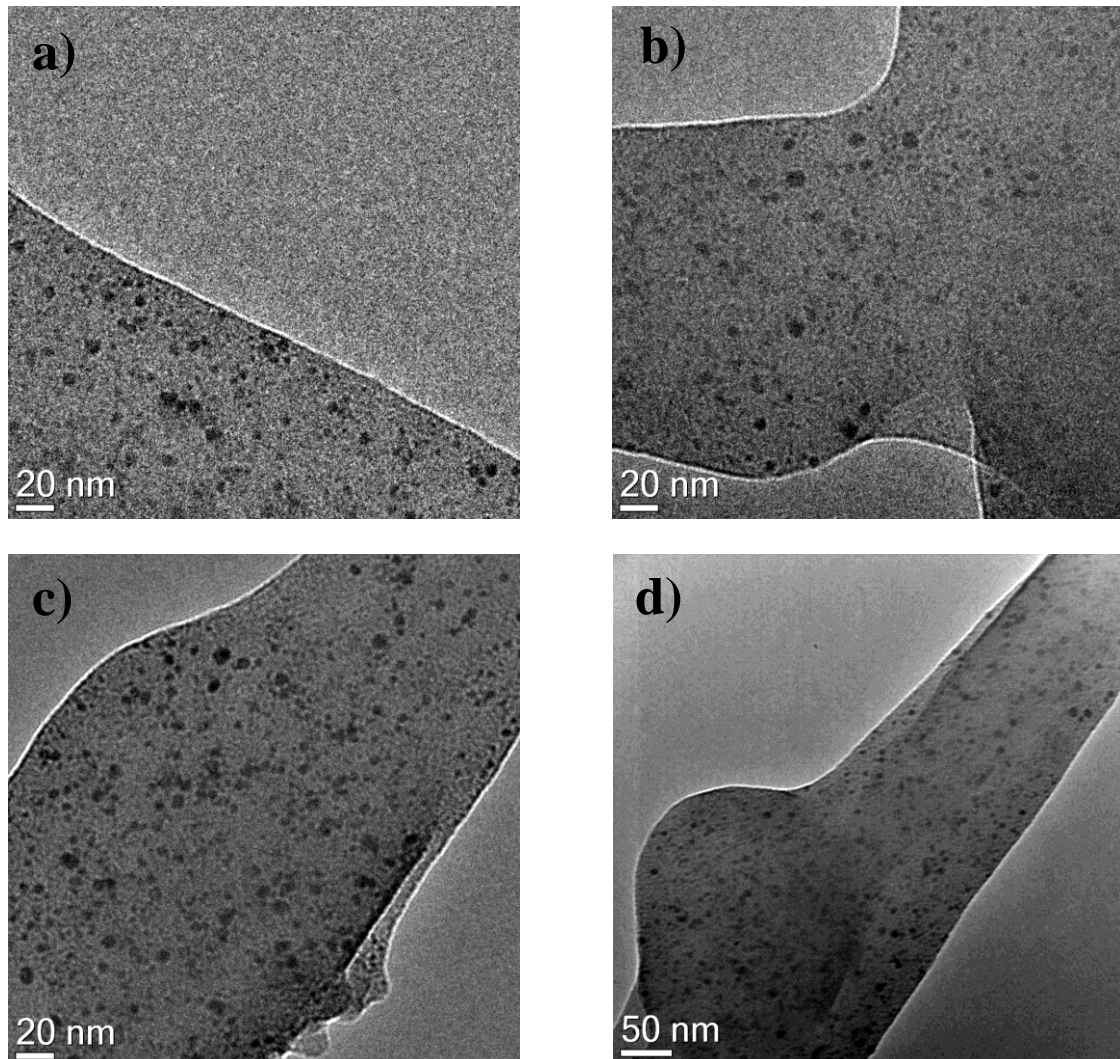


Figura 67 Immagini TEM della membrana a base di PEO-PEGDA +3% Au6Pd1

Dalle immagini TEM si evince che le nanofibre hanno uno spessore medio di 200nm. Sono state riportate in Figura 67 alcune immagini dettagliate per osservarne le caratteristiche. Nella Figura 67c si osserva il fenomeno della poltrusione sul lato esterno della fibra. Dall'immagine in Figura 67d si nota l'ingrossamento della fibra, fenomeno che si presenta in maniera saltuaria sulle nanofibre. Infine, nella Figura 67a-b si può notare una buona dispersione delle nanoparticelle, che risultano avere lo stesso diametro della sospensione di partenza (1-10nm), e non si osserva la presenza di aggregati.

Test catalitici

L'attività catalitica della membrana è stata testata nella reazione di ossidazione dell'HMF (Figura 52 del Paragrafo 4.3.4), nelle seguenti condizioni di reazione:

Temperatura (°C)	70
Pressione (bar)	10
Tempo di reazione (h)	1
Agitazione (rpm)	400
HMF: metal loading: NaOH	1: 0,01: 2

Tabella 11 Condizioni operative della reazione di ossidazione dell'HMF.

Dopo la reazione è stata osservata la completa dissoluzione della membrana.

- *Studio IR della membrana a base di PEO-PEGDA*

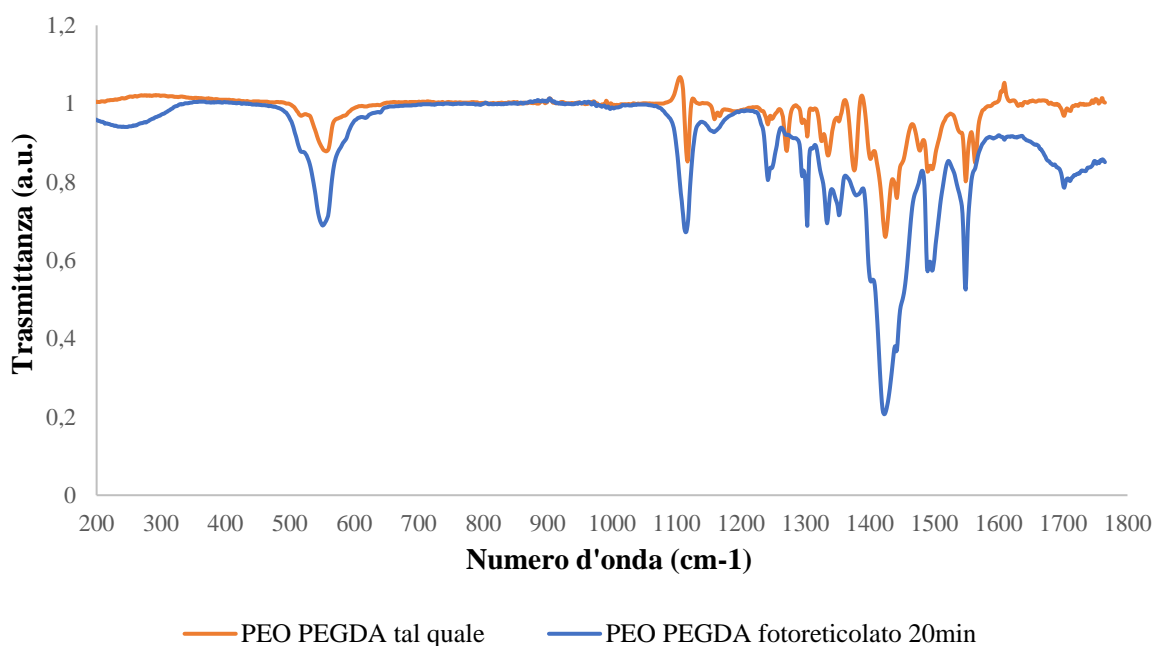


Figura 68 Analisi IR del PEO-PEGDA (60:40) +1,5% Au₆Pd₁ prima e dopo la fotoreticolazione di 20 minuti con lampada UV a 254nm.

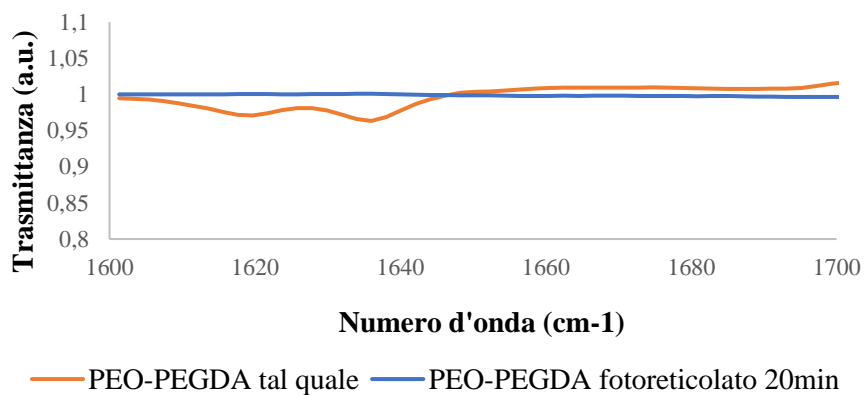


Figura 69 Analisi IR del PEO-PEGDA (60:40) +1,5% Au₆Pd₁ prima e dopo la fotoreticolazione di 20 minuti con lampada UV a 254nm

4.5 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo: PVA-PAA e PEO-PEGDA a confronto

4.5.1 Introduzione

La reazione scelta per testare l'attività del sistema a base di PEO-PEGDA è la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo, visto che la membrana catalitica si è disciolta completamente nell'ambiente della reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale.

Questa reazione, rispetto alla reazione di ossidazione dell'HMF, viene svolta in condizioni più blande: temperature ambiente, nessuna agitazione e pressione ambiente. Tutte queste condizioni, assieme alla facilità con cui viene tenuta monitorata la cinetica della reazione, sono ottimi presupposti per mettere a confronto l'attività catalitica delle membrane a base di PEO-PEGDA con quelle a base di PVA-PAA, a parità di contenuto fase attiva.

4.5.2 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo monitorata in assorbanza su lunghezza d'onda

La reazione può essere seguita tramite spettroscopia UV-Vis, monitorando il cambiamento di assorbanza del 4-nitrofenolo: quest'ultimo presenta un picco di assorbanza a 317 nm, che però non è osservato durante il corso della reazione, poichè non appena si aggiunge il sodio boroidrudo si osserva un calo di pH che permette la deprotonazione del gruppo ossidrilico, ottenendo così lo ione 4-nitrofenolato che presenta una banda di assorbimento a 400 nm.

Come prima cosa, si sono registrati una serie di spettri UV-vis a tempi crescenti (Figura 70), per osservare come varia nel tempo la miscela di reazione senza l'aggiunta del catalizzatore.

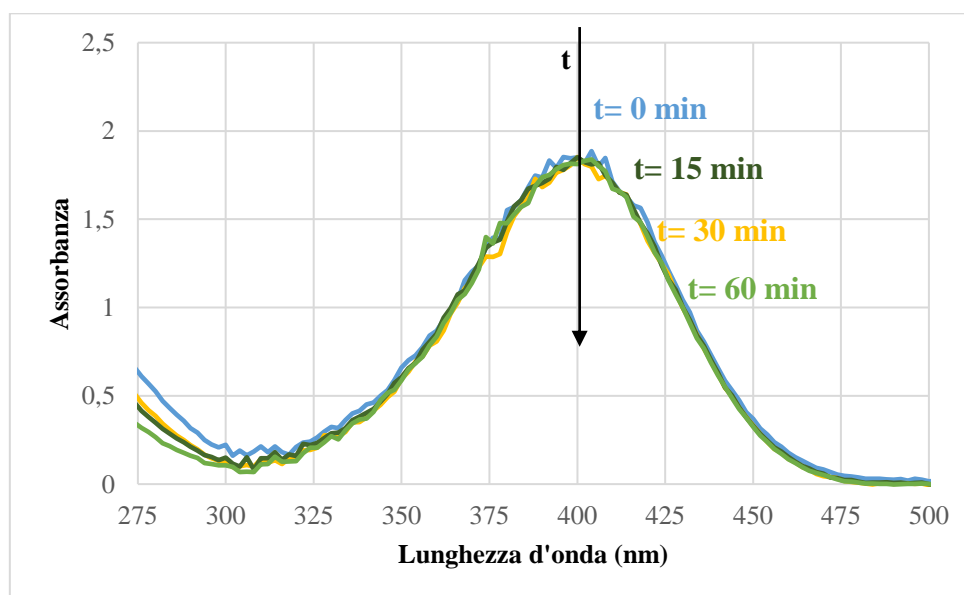


Figura 70 Spettro Uv-vis della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo senza catalizzatore. Le curve di assorbanza in funzione della lunghezza d'onda sono registrate a tempi di reazione crescenti: 0, 15, 30 e 60 minuti

Come mostrato in Figura 70, la banda di assorbimento a 400 nm, che rappresenta la presenza dello ione 4-nitrofenolato, mantiene un valore di assorbanza pressoché costante durante i 60 minuti. Questo conferma che la reazione di riduzione del 4-NP non avviene senza l'aggiunta di un opportuno catalizzatore. Nello spettro UV-Vis rappresentato in Figura 71 si osserva invece il calo, in termini di assorbanza, della banda a 400 nm, in seguito all'aggiunta del catalizzatore a base di PEO-PEGDA + Au₆Pd₁. Gli spettri sono stati registrati a intervalli di 3 minuti, a partire dal momento in cui è stato aggiunto il catalizzatore, fino a 30 minuti, poi è stata fatta un'ultima analisi allo spettrofotometro dopo 60 minuti.

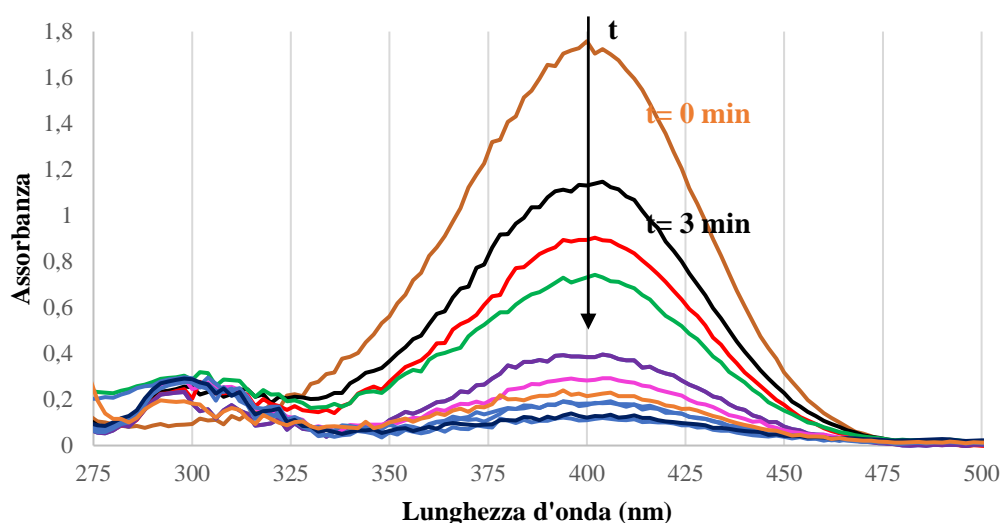


Figura 71 Spettro UV-vis della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatore PEO-PEGDA + Au₆Pd₁. Le curve di assorbanza sono in funzione della lunghezza d'onda sono registrate a tempi crescenti a 0 a 60 minuti

Come si può osservare dalla Figura 71, il catalizzatore a base di PEO-PEGDA + Au₆Pd₁ ha una buona attività, in quanto col passare del tempo si osserva un calo della banda di assorbanza a 400 nm, fino quasi a sparire. Al contempo si osserva la comparsa di un picco a 300 nm, che potrebbe rappresentare il 4-amminofenolato, ovvero il prodotto.

4.5.3 Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo monitorando la cinetica

Grazie al notevole eccesso di riducente presente nell'ambiente di reazione, nel considerare la cinetica della reazione, si può definire essere una cinetica di primo ordine:

$$v = k * [4 - NP]$$

Graficando il logaritmo naturale del rapporto tra la concentrazione al tempo t (C_t) e la concentrazione al tempo t=0 (C₀), ovvero "ln (C_t/C₀)", si ottiene una retta la cui pendenza coincide con la costante cinetica k. Il valore più alto delle costanti cinetiche, nonché

rappresentato dalla retta più ripida (vedi Figura 72 e Figura 73), appartiene alla reazione più veloce, ovvero la reazione in cui il catalizzatore ha avuto la miglior efficienza. Dato che la legge di Lambert-Beer (paragrafo 3.8.1) enuncia la diretta proporzionalità che sussiste tra assorbanza e concentrazione, il rapporto C_t/C_o può essere sostituito con A_t/A_o . È stato eseguito un confronto tra l'attività delle membrane a base di PEO-PEGDA e quelle a base di PVA-PAA. Le membrane utilizzate recavano lo stesso carico metallico di 1,5% in peso di Au_6Pd_1 . Le reazioni sono state eseguite con le seguenti condizioni: temperature ambiente, pressione ambiente, con un rapporto molare di 4-NP: $NaBH_4$ di 1:45, e un rapporto di 4-NP/ Au_6Pd_1 = 3,45 in peso.

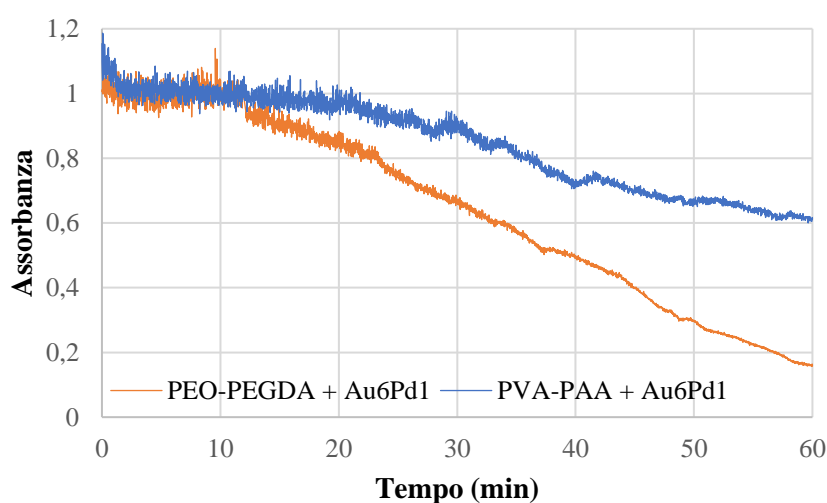


Figura 72 Spettro di confronto tra i sistemi PEO-PEGDA e PVA-PAA contenenti la stessa quantità di fase attiva in Assorbanza (A/A_o) su tempo (min)

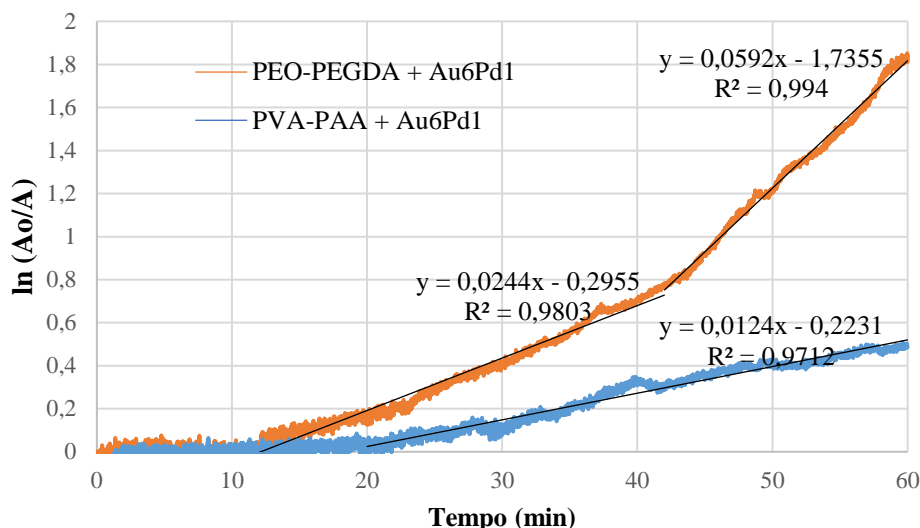


Figura 73 Rielaborazione cinetica in $\ln(A_o/A)$ sul tempo (min) dei dati di confronto tra l'attività catalitica delle membrane a base di PEO-PEGDA e di PVA-PAA

In tabella vengono riassunti i dati ricavati dalla Figura 73 riguardo la cinetica della reazione di riduzione del 4-NP, con la stessa quantità di fase attiva dispersa in due differenti sistemi polimerici: PVA-PAA e PEO-PEGDA.

Catalizzatore	K (min ⁻¹)	Tempo di induzione (min)
PVA-PAA + Au ₆ Pd ₁	0,0098	20
PEO-PEGDA + Au ₆ Pd ₁	0,0418	10

Tabella 12 Costanti cinetiche e tempi di induzione dei due sistemi catalitici studiati: PEO-PEGDA + Au₆Pd₁ e PVA-PAA + Au₆Pd₁

L'analisi mostra chiaramente che entrambi i sistemi catalitici presentano del tempo di induzione, infatti le reazioni non sono immediate, bensì sono sempre necessari alcuni minuti prima che si osservi una diminuzione di assorbanza nel picco alla lunghezza d'onda di 400 nm. Questo "ritardo" nell'inizio della riduzione del 4-NP potrebbe essere dovuto al fatto che la superficie metallica del catalizzatore abbia subito una lieve ossidazione, che va ad inibire l'attività, finché il sodio boroidruo non riduce nuovamente i metalli [49].

Infine, per confrontare i due sistemi, è necessario far riferimento alla conversione. Quest'ultimo dato è stato calcolato mediante i valori di assorbanza, essendo proporzionale alla concentrazione, tramite la seguente formula: $(A_o - A_t)/A_o * 100$.

Come si nota nella Tabella 12, la conversione ottenuta utilizzando la membrana a base di PEO-PEGDA è dell'84,1%, mentre per la membrana a base di PVA-PAA la conversione è del 46,9%. Probabilmente l'idrofilicità della matrice polimerica che caratterizza la membrana di PEO consente una migliore diffusione dei reagenti all'interno dei siti attivi. Questo dato è confermato anche dal tempo di induzione più basso per le membrane a base di PEO-PEGDA (10 minuti) rispetto a quello delle membrane a base di PVA-PAA (20 minuti).

Grazie alle blande condizioni di reazione che contraddistinguono la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo rispetto alla reazione di ossidazione dell'HMF, si è potuta studiare l'attività delle nanoparticelle all'interno della membrana a base di PEO-PEGDA, che ha dato buoni risultati catalitici, anche se la membrana ha subito un leggero deterioramento durante la reazione, come si nota dalla Figura 74, probabilmente a causa dell'aumento di pH che si verifica durante il consumo di NaBH_4 . Al contrario la membrana a base di PVA-PAA non mostra cambiamenti prima e dopo la reazione, ma la maglia reticolata di cui si compone rende difficile la diffusione dei reagenti all'interno dei siti attivi.



Figura 74 Frammenti della membrana a base di PEO-PEGDA + Au₆Pd₁ dopo la reazione di riduzione del 4-NP

5 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata ottimizzata la preparazione di membrane polimeriche catalitiche ottenute tramite elettrofilatura, basate su fasi attive in Au₆Pd₁ e matrici polimeriche in PVA-PAA e PEO-PEGDA. Il lavoro sperimentale si è concentrato nel produrre membrane idrofiliche, in quanto l'idrofilicità del polimero incide sull'attività del catalizzatore.

Nel corso del lavoro, sono state sintetizzate le nanoparticelle metalliche a base di Au/Pd, sviluppate in un precedente lavoro di tesi [4], con le quali sono state preparate le membrane polimeriche a base di PVA-PAA, testate nella reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF) ad acido 2,5-furan-dicarbossilico (FDCA) e nella riduzione del 4-nitrofenolo. Lo sviluppo del sistema basato sul PEO-PEGDA ha comportato diversi stadi preliminari atti alla ricerca della composizione migliore per ottenere membrane insolubili in ambiente acquoso e morfologicamente stabili; una volta raggiunto l'obiettivo, sono state elettrofilate membrane a base di PEO-PEGDA contenenti le nanoparticelle metalliche Au₆Pd₁. L'attività catalitica di questo catalizzatore è stata testata dapprima nella reazione di ossidazione del 5-HMF a FDCA, ma la membrana si è completamente disciolta nell'ambiente di reazione, perciò il catalizzatore è stato testato nella riduzione del 4-nitrofenolo, dato che questa reazione consente la valutazione dell'attività catalitica in condizioni più blande rispetto all'ossidazione del 5-HMF, ed è quindi ideale per valutare catalizzatori ad uno stadio preliminare di sviluppo.

Nella prima parte del lavoro ci si è concentrati sulla produzione di membrane di PVA-PAA ed in particolare sull'inserimento della fase attiva all'interno della stessa. Inizialmente la fase attiva è stata aggiunta in sospensione acquosa all'1,5% e al 3% sul peso di polimero, assieme ad un filler inorganico (10% di TiO₂). Successivamente si sono prodotte, mediante elettrofilatura, membrane a base di PVA-PAA con l'inserimento dell'1,5% di Au₆Pd₁ supportate su TiO₂, allo scopo di migliorare la stabilità della fase attiva all'interno della membrana polimerica. È stato dimostrato, con l'analisi SEM riportata in Figura 48, come il filler inorganico alteri le proprietà morfologiche delle fibre con la formazione di agglomerati di TiO₂ in alcune zone della fibra. Infine, per concludere la parte sperimentale sulle membrane a base di PVA-PAA svolta in lavori precedenti [4], si sono preparate, sempre mediante elettrofilatura, membrane a base di PVA-PAA con l'aggiunta di Au₆Pd₁ in soluzione acquosa, senza la presenza del filler inorganico, sia all'1,5% che al 3% di contenuto metallico.

I primi test catalitici svolti sono stati effettuati allo scopo di osservare quali delle membrane preparate avessero la miglior attività catalitica per la reazione di ossidazione dell'HMF. La

presenza di TiO₂ risulta diminuire l'attività catalitica della membrana, come rappresentato in Figura 75. Perciò, si è proseguito il lavoro andando a studiare sistemi polimerici catalitici in cui la fase attiva viene aggiunta direttamente in soluzione acquosa, senza alcuna presenza di filler inorganici. A questo proposito si è effettuato un ulteriore test catalitico (Figura 75) per valutare la quantità ottimale di fase attiva: il 3% di contenuto metallico rispetto al peso della miscela polimerica presenta una miglior attività catalitica rispetto all'aggiunta dell'1,5% di Au₆Pd₁.

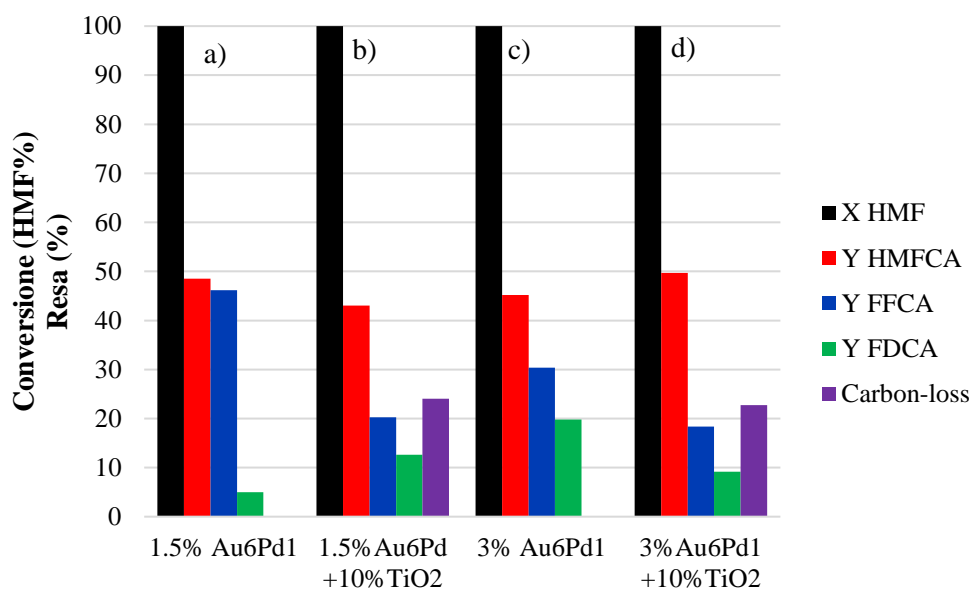


Figura 75 Effetto della quantità di fase attiva e di filler inorganico sulla membrana di PVA-PAA sulla reazione di ossidazione dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°C, 1h, 10 bar di ossigeno, 600rpm, HMF: metal loading: NaOH 1: 0,01: 2 in rapporto molare. a) 1,5% Au₆Pd₁ b) 1,5% Au₆Pd₁ + 10% TiO₂ c) 3% Au₆Pd₁ d) 3% Au₆Pd₁ + 10% TiO₂

I successivi test catalitici, svolti sulle membrane a base di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁, hanno dimostrato che, pur cambiando le condizioni di reazione, la membrana è soggetta a parziale dissoluzione nell'ambiente di reazione (vedi Tabella 13), per questo motivo, si è scelto di proseguire il lavoro di tesi, investigando un'ulteriore membrana: quella a base di PEO-PEGDA.

Prove	P(bar)	Tempo di reazione (h)	Agitazione (rpm)	perdita in peso PVA-PAA (%)
1	10	4	400	54%
2	10	1	400	48%
3	10	0,5	400	48%
4	40	0,5	400	62,2%
5	10	1	400	Senza NaOH 28,6%

Tabella 13 Perdita in peso delle membrane a base di PVA-PAA + 3% Au₆Pd₁ post reazione

Si è scelto il polietilenossido, polimero fortemente idrofilo, con lo scopo di facilitare il processo di diffusione dei reagenti. In lavori precedenti [5] [50] è stata studiata la dissoluzione del PEO in acqua, variando la concentrazione e il peso molecolare del polimero, il miglior risultato è rappresentato dalla combinazione PEO_{1.000.000} al 4% w/w. Sono state testate diverse combinazioni di PEO/PEGDA/IRGACURE, tali che potessero garantire l'elettrofilabilità della membrana e la sua insolubilità in acqua, le combinazioni elettrofilate sono riportate in Tabella 14.

	PEO (%wt)	PEGDA (%wt)	IRGACURE (%mol)
1	60	40	5
2	60	40	10
3	50	50	5
4	50	50	10
5	40	60	5
6	40	60	10

Tabella 14 Combinazioni differenti di PEO/PEGDA/IRGACURE elettrofilate

Il sistema che meglio ha risposto alle prove eseguite è costituito da PEO_{1.000.000(4%)/PEGDA} al 50/50 wt, con il 5 %mol in IRGACURE (rispetto ai gruppi funzionali del PEGDA) di fotoiniziatore. Le migliori condizioni di foto-reticolazione trovate sono: tempo di esposizione di 20 minuti, distanza dalla sorgente UV di 3 cm e lunghezza d'onda di 254 nm. La reticolazione non solo mantiene macroscopicamente stabile la membrana in ambiente acquoso, ma consente di mantenere anche una buona struttura fibrosa e un certo grado di porosità anche dopo il trattamento in acqua, come mostrato in Figura 76.

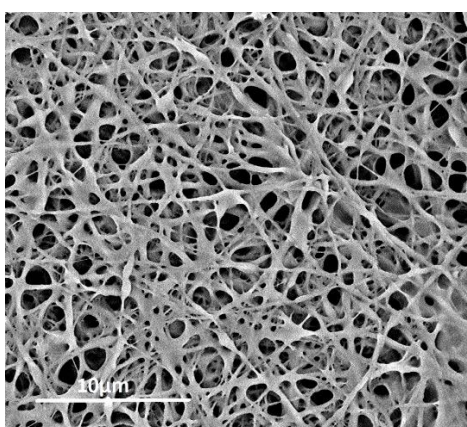


Figura 76 Membrana a base di PEO-PEGDA (50:50) + 5% IRGACURE fotoreticolata per 20 minuti sotto lampada UV da 254 nm

Una volta ottimizzata la composizione delle membrane a base di PEO-PEGDA, in modo da ottenere la migliore struttura fibrosa, è stata elettrofilata una membrana contenente l'1,5% di Au₆Pd₁. Al termine del processo di sviluppo, si è scelta la reazione di ossidazione dell'HMF per svolgere il primo test catalitico. La membrana si è completamente disciolta nell'ambiente di reazione, perciò si è deciso di testare la membrana come catalizzatore in una reazione modello con condizioni più blande: la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo. Per poter confrontare i due sistemi catalitici sviluppati nel corso di questo lavoro di tesi, si è svolto lo stesso test catalitico usando le membrane a base di PVA-PAA a parità di contenuto di fase attiva. In Tabella 15 viene riportato l'esito delle prove effettuate.

Catalizzatore	K (min ⁻¹)	Tempo di induzione (min)
PVA-PAA + Au ₆ Pd ₁	0,0098	20
PEO-PEGDA + Au ₆ Pd ₁	0,0418	10

Tabella 15 Costanti cinetiche e tempi di induzione dei due sistemi catalitici testati tramite la reazione di riduzione del nitrofenolo: PEO-PEGDA +1,5% Au₆Pd₁ e PVA-PAA + 1,5% Au₆Pd₁

In Tabella 15 viene mostrato come il sistema catalitico basato su PEO-PEGDA + Au₆Pd₁ sia più attivo rispetto alla membrana a base di PVA-PAA + Au₆Pd₁. Al contempo, è necessario evidenziare però che la membrana di PVA-PAA è più resistente nell'ambiente di reazione, mentre quella di PEO-PEGDA, nonostante conceda l'ingresso dei reagenti con facilità (tempo di induzione minore), risulta sminuzzata dopo la reazione.

Bibliografia

- [1] A. Lolli, S. Albonetti, L. Utilia, R. Amadoria, F. Ospitali e C. Lucarelli, «Insights into the reaction mechanism for 5-hydroxymethylfurfuraloxidation to FDCA on bimetallic Pd-Au nanoparticles».
- [2] S. Albonetti, A. Lolli, V. Morandi, A. Migliori, C. Lucarelli e F. Cavani, «Conversion 5-hydroxymethyl-2-furfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalyst: optimization on active phase and metal-support interaction,» in *Applied catalysis B: Environmental* 163, 2015, pp. 520-530.
- [3] M. G. Buonomenna, S. H. Choi e E. Dioli, «Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 5, pp. 26-34, 2010.
- [4] M. Caruso, «Preparazione mediante elettrofilatura di membrane catalitiche per l'ossidazione dell'HMF,» Alma Mater Studiorum, Bologna, 2019.
- [5] F. Troncossi, «Preparazione mediante elettrofilatura di membrane polimeriche composite per scopi catalitici,» 2019.
- [6] A. Deneyer, T. Ennaert e B. F. Sels, «Straightforward sustainability assessment of sugar-derived molecules from first-generation biomass,» *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, pp. 11-20, 2018.
- [7] A. Lolli, «Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale,» Alma Mater Studiorum , Bologna, 2011.
- [8] E. A. Bayer, R. Lamed, B. A. White, S.-Y. Ding e M. E. Himmel, «Conversion of agricultural residues to bioethanol: the roles of cellulases and Cellulosomes,» in *Biofuel from Agricultural waste and byproduct*, 2010, pp. 67-68.
- [9] P. McKendry, «Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass,» *Bioresource Technology* 83, pp. 37-46, 2002.
- [10] [Online]. Available: <http://www.fotovoltacosulweb.it/guida/l-evoluzione-delle-biomasse-come-fonte-di-energia-alternativa.html>.
- [11] A. Villa, M. Schiavoni, S. Campisi, G. M. Veith e L. Prati, «Pd-modified Au on Carbon as an effective and durable catalyst for the direct oxidation of HMF to 2,5-furandicarboxylic acid,» in *ChemSusChem* 6, 2013, pp. 609-612.
- [12] J. Artz e R. Palkovits, «Cellulose-based platform chemical: The path of application,» in *Current opinion in Green sustainable Chemistry* 14, 2018, pp. 14-18.
- [13] M. Rabacal e A. F. Ferreira, *Biorefineries*, Springer, 2017.
- [14] [Online]. Available: <https://www.ecomena.org/biorefinery/> .
- [15] A. Zeng, «New bioproduction system for chemicals and fuels: Needs a new development,» in *Biotechnology Advances* 37, 2019, pp. 508-518.

- [16] R. A. Sheldon, «the Road to Biorenewables: Carbohydrates to Commodity Chemicals,» in *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018, pp. 4464-4480.
- [17] P. Banduardi e D. Porro, «Valorizzazione biochimica delle biomasse,» in *Enciclopedia Italiana Treccani - IX Appendice*, 2015.
- [18] D. P. Delmer e Y. Amor, «Cellulose Biosynthesis,» in *The Plant Cell* 7, 1995, pp. 987-1000.
- [19] [Online]. Available: <http://wwwdata.unibg.it/dati/corsi/22037/45733-LA%20CELLULOSA.pdf>.
- [20] B. C. Saha, «Lignocellulose biodegradation and applications in biotechnology,» in *Lignocellulose Biodegradation*, 2004, pp. 2-34.
- [21] [Online]. Available: <http://www.tecnoenergielaspeziasrl.com/biomassa/processi-di-produzione-da-biomassa-alternativi-e-cogenerazione/>.
- [22] N. Jacquet, G. Maniet, C. Vanderghem, F. Delvigne e A. Richel, «Application of Steam Explosion as a Pretreatment on Lignocelulosic Material,» in *Industrial & Engineering Chemistry Reserch* 54 (10), 2015, pp. 2593-2598.
- [23] R. Ahorsu, F. Medina e M. Constantì, «Significance and Challenges of Biomass as a Suitable Feedstock for Bioenergy and Biochemical Production: A Review,» *Energies* 11, 2018.
- [24] J. S. Luterbacher, D. Martin Alonso e J. A. Dumesic, «Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules,» in *Green Chemistry* 16, 2014, pp. 4816-4838.
- [25] A. Alessandro, «Sviluppo di sistemi fotocatalitici per l'ossidazione selettiva di 5-idrossimetilfurfurale,» Alma Mater Studiorum, Bologna, 2019.
- [26] M. Ventura, A. Dibenedetto e M. Aresta, «Heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to added value products in water,» in *Inorganica Chimica Acta* 470, 2018, pp. 11-21.
- [27] J. Wang, C. Liu, J. Yuan e A. Lei, «Transition-metal-free aerobic ozidation of primary alcohols carboxylic acid,» *New Journal of Chemistry*, vol. 37, pp. 1700-1703, 2013.
- [28] E. Bet-Moushoul, Y. Mansourpanah, K. Farhadi e M. Tabatabei, «TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: a review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 29-46, 2016.
- [29] H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler e Y. Shen, «Polymeric-inorganic nanocomposite membranes for gas separation,» *Separation and Purification technology*, vol. 55, pp. 281-291, 2007.
- [30] S. S. Ozdemir, M. G. Buonomenna e E. Drioli, «Catalytic polymeric membranes: Preparation and application,» *Applied catalysis A: general*, vol. 307, pp. 167-183, 2006.
- [31] I. F. J. Vankelecom, «Polymeric membranes in catalytic reactors,» *Chemical Reviews*, vol. 102, pp. 3779-3810, 2002.
- [32] J. Xue, J. Xie, W. Liu e Y. Xia, «Electrospun nanofiber: New Concept, Materials and Application,» *Account of chemical reserch*, vol. 50, pp. 1976-1987, 2017.

- [33] [Online]. Available: <https://www.centropiaggio.unipi.it/sites/default/files/course/material/2013-12-13%20-%20Electrospinning.pdf>.
- [34] A. Greiner e J. H. Wendorff, «Electrospinning: a fascinating method for the preparaton of ultrathin fibers,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, pp. 5670-5703, 2007.
- [35] R. K. Mishra, P. Mishra, K. Verma, A. Mondal, R. G. Chaudhary, M. M. Adolhasani e S. Loganathan, «Electrospinning production of nanofibrous membranes,» *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 767-800, 2019.
- [36] Q. P. Pham, U. Sharma e A. G. Mikos, «Electrospinning of polymeris nanofibers for tissue engineering applications: a review,» *Tissue engineering*, vol. 12, pp. 1197-1211, 2006.
- [37] N. Bhardwaj e S. C. Kundu, «Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique,» *Biotechnology Advances*, vol. 28, pp. 325- 347, 2010.
- [38] M. Zhou, D. Hua, H. Pan, F. Wang, B. Manshian, S. J. Soenen, R. Xiong e C. Huang, «Green electrospun and crosslinked poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite membranes for antibacterial effective air filtration,» *Journal of colloid and Interface Science*, vol. 511, pp. 411-423, 2018.
- [39] R. K. Mishra, P. Mishra, K. Verma, A. Mondal, R. G. Chaudhary, M. M. Abolhasani e S. Loganatha, «Electrospinning production of nanofibrous membranes,» *Environmental Chemistry Letters*, 2018.
- [40] E. Kenawy, E. A. Kamoun, M. S. Eldin e M. A. El-Meligy, «Physically crosslinked poly(vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: Synthesis and characterization for biomedical application,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 7, pp. 32-380, 2014.
- [41] J. Herzenberger, K. Niederer, H. Pohliu, J. Seiwert, M. Worm e F. R. Wurm, «Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation,» *Chemical reviews*, vol. 116, pp. 2170-2243, 2016.
- [42] J. Mark, «Polymer data handbook,» *Oxford University Press*, 1999.
- [43] [Online]. Available: http://nanofase.eu/show/dynamic-light-scattering---dls_1286/.
- [44] M. Instruments, «Dynamic Light Scattering: an introduction in 30 minutes».
- [45] P. Brouwer, Theory of XRF, PANalytical B.V. The netherlands, 2006.
- [46] P. J. Haines, in *Thermal method of analysis: Principles, application and problem*, 1995, pp. 66-68.
- [47] Jeol, «Scanning electron miscroscope A to Z,» 2005.
- [48] F. Martelli, «Supported metal nanoparticles for sustainable green catalytic process,» Università degli studi di Bologna, 2020.
- [49] S. Ortelli, «Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche,» Università degli studi di Bologna, 2010.

[50] A. Canciani, «Preparazione di membrane nanofibrose composite per applicazioni catalitiche,»
Alma mater studiorum, Bologna, 2019.