

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sviluppo di materiali compositi a base di

Aquivion[®] PFSA per la valorizzazione

catalitica del furfuril alcol

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Manuel Bersani

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORE

Dott. Alessandro Allegri

Dott. Andrea Briigliadori

Prof. Giuseppe Fornasari

Parole Chiave:

Valorizzazione di Biomasse

Catalytic Transfer Hydrogenation

Aquivion PFSA

Reazione *one-pot*

Spray-Freeze-Drying

Nanocompositi

Indice

Scopo della tesi	1
Bibliografia	3
CAPITOLO 1: Introduzione	4
1.1 Le bioraffinerie	5
1.2 Molecole piattaforma derivanti da biomasse	7
1.3 Sintesi del furfurale	9
1.4 Applicazioni sintetiche del furfurale	11
1.4.1 Ossidazione del gruppo aldeidico	12
1.4.2 Riduzione del gruppo aldeidico	12
1.4.3 Riduzione dell'anello furanico	13
1.4.4 Trasformazione dell'anello furanico.....	14
1.4.5 Trasformazione del gruppo aldeidico	15
1.5 Catalytic Transfer Hydrogenation (CTH) sul furfurale	16
1.6 Catalizzatori acidi	19
1.6.1 Acidi perfluorosolfonici	20
1.6.2 Applicazioni catalitiche delle resine perfluorosolfoniche.....	24
1.7 Sintesi Spray-Freeze-Drying di materiali porosi	29
Bibliografia	31
CAPITOLO 2: Materiali e metodi	35
2.1 Materie prime utilizzate	35
2.2 Sintesi di ZrO₂ nanoparticellare	36
2.3 Preparazione dei catalizzatori per Spray-Freeze-Drying (SFD)	37
2.4 Scambio ionico dei compositi Aquivion[®]-silice	39
2.4.1 Misure di Potenziale Zeta – Electrophoretic Light Scattering (ELS) 40	
2.5 Caratterizzazione dei catalizzatori	41
2.5.1 Microscopia elettronica a scansione a dimensione di campo (SEM-FEG)	41
2.5.2 Misure di area superficiale (BET)	43
2.5.3 Analisi Termogravimetrica (TGA).....	44
2.5.4 Diffrazione ai raggi X (XRD)	44
2.6 Test catalitici	45
2.6.1 Analisi GC-FID (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector)...	47
2.6.2 Analisi GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry).....	50
Bibliografia	50

CAPITOLO 3: Risultati e discussioni	51
3.1 Reazione studiata.....	52
3.2 Test catalitici preliminari con il furfurale	55
3.2.1 Effetto della temperatura di reazione.....	57
3.3 Aquivion® non disperso	59
3.3.1 Test catalitici.....	59
3.4 Compositi Aquivion®-silice	60
3.4.1 Preparazione	61
Caratterizzazione	62
3.4.2 Test catalitici.....	70
3.5 Compositi Aquivion®-titania.....	75
3.5.1 Preparazione	76
Caratterizzazione	77
3.5.2 Test catalitici.....	80
3.6 Compositi a base di zirconio	83
3.6.1 Preparazione	83
Caratterizzazione	86
3.6.2 Test catalitici.....	89
3.7 Confronto dei sistemi	92
3.7.1 Effetto dell'ossido	92
3.7.2 Effetto dello scambio ionico.....	97
3.7.3 Effetto della presenza di acqua	98
Bibliografia:	101
4. CONCLUSIONI	103

Scopo della tesi

Dati i problemi ambientali che negli ultimi anni affliggono il pianeta, la ricerca legata ad uno sviluppo sostenibile delle attività umane è diventata quantomai necessaria e di centrale interesse per la comunità scientifica.

In particolare, la chimica sostenibile si pone l'obiettivo di minimizzare l'impatto ambientale dei processi chimici industriali, riducendo quanto più possibile rifiuti ed emissioni, evitando l'utilizzo di composti pericolosi e prediligendo l'utilizzo di materie prime rinnovabili [1].

A causa della loro abbondanza in tutto il pianeta e dei forti benefici creati sull'ambiente, l'utilizzo di biomasse sta suscitando un interesse sempre crescente, anche grazie all'ampia gamma di trasformazioni effettuabili [2]. Polimeri e composti chimici *bio-based* sono infatti reperibili sul mercato in quantità sempre maggiori.

Di tutti i composti ottenuti dalla trasformazione delle biomasse, comunque, la famiglia dei furani è quella che ha suscitato il maggior interesse. Il composto capostipite di questa classe è senza dubbio il furfurale. Ottenuto in enormi quantità dalla disidratazione degli zuccheri pentosi dell'emicellulosa, esso sta dimostrando grandi potenzialità come intermedio chiave per la produzione di combustibili, farmaci, pesticidi, polimeri ed anche molecole come l'acido levulinico e il γ -valerolattone, prodotti chimici utili in settori di chimica fine e caratterizzati da un maggior valore aggiunto [3].

Si stima che, su base mondiale, il 65% del furfurale prodotto sia utilizzato per la produzione del furfural alcol, primo intermedio verso la produzione dei suddetti composti [4]. L'attuale processo di trasformazione prevede l'idrogenazione del furfurale in alte pressioni di idrogeno gassoso utilizzando un catalizzatore supportato a base di rame cromato. Nonostante l'eccellente resa del processo, l'utilizzo di elevate pressioni di idrogeno e la presenza di cromo nel catalizzatore causano ingenti costi di capitale e di purificazione del prodotto [5].

Lo sviluppo di un unico processo *one-pot* che incorpori al suo interno riduzione e valorizzazione del furfurale mediante un catalizzatore acido solido a basso impatto ambientale potrebbe quindi essere di estremo interesse per l'ottenimento diretto di prodotti chimici da questa molecola piattaforma.

In passato, la catalisi acida si serviva di acidi organici e inorganici in fase omogenea, caratterizzati da enormi problemi di corrosione delle apparecchiature ed elevati costi di separazione dai prodotti. Recentemente però, lo sviluppo e l'utilizzo di nuovi materiali come le resine a scambio ionico in catalisi acida eterogenea ha permesso di eliminare queste problematiche, riducendo enormemente i costi associati ai processi pur mantenendone l'efficienza [6].

Tra le resine a scambio ionico, negli ultimi tempi è stata riposta molta attenzione sulle resine acide perfluorosolfonate come l'Aquivion® PFSA e, in particolar modo, sui loro compositi. Infatti, nonostante le eccellenti proprietà mostrate dal polimero (superacidità, resistenza termica e chimica, ecc...), esso presenta una bassissima area superficiale che ne limita fortemente l'attività. Attraverso la sua dispersione all'interno di materiali compositi è possibile sfruttare al meglio le proprietà catalitiche di questo materiale, aumentando l'accessibilità dei siti acidi e abbassando il costo del catalizzatore [7].

Lo scopo di questa tesi è stato, quindi, quello di studiare la sintesi di questi materiali compositi e di testare la loro attività catalitica verso una reazione di trasformazione *one-pot* del furfurale in acido levulinico e γ -valerolattone.

In dettaglio, questo lavoro può essere così riassunto:

- Sintesi di compositi a base di Aquivion® e ossidi vari (Silice, titania e zirconia) mediante Spray-Freeze-Drying.
- Caratterizzazione dei catalizzatori sintetizzati mediante microscopia SEM, porosimetria, TGA, XRD e titolazione dell'acidità di Bronsted.
- Valutazione dell'attività mediante test catalitici a partire da furfurale e da furfuril alcol.
- Studio dell'influenza delle condizioni operative (tempo, temperatura e quantità di catalizzatore) sulla reazione studiata.
- Studio dell'influenza delle caratteristiche del catalizzatore (carico di resina, carico acido del polimero e ossido utilizzato) sulla reazione studiata.
- Studio dell'effetto dell'eterificazione del solvente (isopropanolo) sull'attività catalitica mostrata.
- Indagine sul meccanismo effettivo di trasformazione del furfuril alcol in isopropil levulinato.

Bibliografia

- [1] P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, 2000.
- [2] D. M. Alonso, J. Q. Bond, and J. A. Dumesic, "Catalytic conversion of biomass to biofuels," *Green Chem.*, vol. 12, no. 9, pp. 1493–1513, 2010.
- [3] V. Chernyshev, "*Biomass conversion into furan derivatives and sustainable access to the new generation of polymers, functional materials and fuels*", Russian Chemical Reviews, 2017.
- [4] H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos and P. A. Jacobs, "*Furfural and Derivatives*", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [5] M. Audemar, Y. Wang, D. Zhao, S. Royer, F. Jérôme, C. Len, K. De Oliveira Vigier, "*Synthesis of Furfuryl Alcohol from Furfural: A Comparison between Batch and Continuous Flow Reactors*", *Energies*, No. 13, pp. 1002, 2020.
- [6] M. J. Climent, A. Corma, and S. Iborra, "*Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts*", *Green Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 520–540, 2011.
- [7] W. Fang, S. Wang, A. Liebens, F. De Campo, H. Xu, W. Shen, M. Peratitus, J. M: Clacens, "*Silica-immobilized Aquivion PFSA superacid: application to heterogeneous direct etherification of glycerol with n-butanol*" *Cat. Sci. Technol.*, No. 5, pp. 3980-3990, 2015.

CAPITOLO 1: Introduzione

Negli ultimi decenni è sempre più evidente come l'intero pianeta stia rischiando una profonda crisi ambientale. Lo sfruttamento delle risorse e l'inquinamento dovuti alle attività umane risultano infatti ogni anno sempre più intensivi: basti pensare che nel 2020 l'*Earth Overshoot Day* è stato raggiunto nel mese di agosto, portando al consumo nella restante parte dell'anno di risorse non rigenerabili dal pianeta [1]. Uno sviluppo sostenibile delle attività umane risulta quindi essere quanto mai necessario. Come specificato dal Rapporto Buntland della Commissione Mondiale per l'Ambiente e lo Sviluppo (1987), per sviluppo sostenibile si intende "uno sviluppo volto a soddisfare i bisogni della generazione presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di far fronte ai propri bisogni".

Il primo fattore chiave per lo sviluppo sostenibile di un processo è quindi la rinnovabilità delle materie prime, ovvero il rapporto tra la loro velocità di rigenerazione e velocità di consumo [2]. In ambito energetico, l'utilizzo di fonti alternative rinnovabili per la produzione di elettricità e calore è già in continua espansione in tutto il mondo. Mediante l'installazione di impianti idroelettrici, eolici, solari e fotovoltaici si è ridotto non solo il consumo di petrolio, ma anche le emissioni di anidride carbonica che esso comportava. La minimizzazione delle emissioni di sostanze dannose nell'ambiente è un'altra caratteristica fondamentale dello sviluppo sostenibile, in quanto ne riduce fortemente l'impatto ambientale.

L'applicazione di tali concetti in ambito chimico porta alla definizione della chimica sostenibile, che mira alla progettazione di processi che minimizzino l'impatto ambientale riducendo al minimo la quantità di rifiuti, eliminando quanto più possibile l'utilizzo di composti chimici tossici o pericolosi e partendo preferibilmente da fonti rinnovabili. Dalla sua nascita, l'intera industria chimica ha affondato le sue radici nella trasformazione del petrolio per la produzione di combustibili, composti chimici e materiali, generando un'economia fondamentalmente basata su di esso. L'utilizzo di una materia prima non rinnovabile e l'inquinamento generato da questi processi nel tempo ha fatto sì che l'ambito di ricerca si concentrasse sul trovare nuove materie prime. La scelta

di una fonte alternativa al petrolio sta ricadendo, sempre di più negli ultimi anni, sulle biomasse, in quanto fonte rinnovabile di carbonio fortemente disponibile a livello planetario. Il loro utilizzo per la produzione di carburanti e composti chimici è infatti di grande interesse per vari motivi: la fonte è velocemente rigenerabile e il suo utilizzo contribuisce fortemente a ridurre le emissioni di CO₂, dato che l'anidride carbonica sviluppata dal processo di lavorazione viene consumata dalle piante e, perciò, reintegrata nel ciclo produttivo [3].

Il loro impiego come fonte per la produzione su larga scala presenta però anche notevoli sfide di tipo logistico: in primo luogo la loro produzione è stagionale, presentando variazioni di disponibilità e composizione durante l'interno arco dell'anno; in secondo luogo, l'utilizzo di zuccheri amidi ed oli va evitata, in quanto entrerebbe in competizione con il mercato alimentare. Queste problematiche hanno generato una forte preferenza verso i processi di valorizzazione dei prodotti di scarto lignocellulosici derivanti dalla lavorazione del legno [4].

Per perseguire questi obiettivi, è stato sviluppato un sistema simile alla raffineria del petrolio chiamato "bioraffineria", che integra i processi di conversione delle biomasse con gli impianti di produzione di combustibili, energia e prodotti chimici.

1.1 Le bioraffinerie

L'obiettivo della bioraffineria non è solamente quello della produzione di composti chimici a partire dalle biomasse, ma anche quello di favorire nel più breve tempo possibile la sostituzione del petrolio con fonti rinnovabili.

Attraverso la produzione di biocarburanti e biodiesel sarebbe infatti possibile sostituire, anche solo in parte, l'enorme quantità di benzina e diesel utilizzata nel settore dei trasporti. Tuttavia, per essere competitivo sul mercato il prezzo dei biocarburanti deve essere mantenuto simile a quello dei carburanti prodotti da petrolio, determinando quindi un valore aggiunto basso e di conseguenza un ritorno economico non significativo per la vendita di medie quantità di composti [5]. Ciò rende questi processi ancora poco appetibili, impedendo la creazione di una solida filiera industriale simile a quella già presente per il petrolio. Il successo dell'industria petrolifera nel secolo scorso è infatti dovuto all'ottimizzazione estrema dei processi, che convertono molecole semplici a basso costo (etilene, propilene, benzene, toluene, ecc...) con un'efficienza altissima, riducendo i costi

operativi per compensare il basso valore aggiunto. Ciò si traduce nella necessità di enormi volumi di produzione, cosa non ancora possibile per i biocarburanti.

In **Errore**. **L'origine riferimento non è stata trovata**. vengono schematizzate i principali processi impiegati all'interno delle bioraffinerie. Tutti i processi indicati hanno come minimo comune denominatore la rottura delle macromolecole costituenti la materia prima in molecole più piccole (mediante processi termici o chimici), che vengono poi trattate e trasformate per produrre nuovi composti chimici utilizzati come molecole piattaforma o per la produzione di energia.

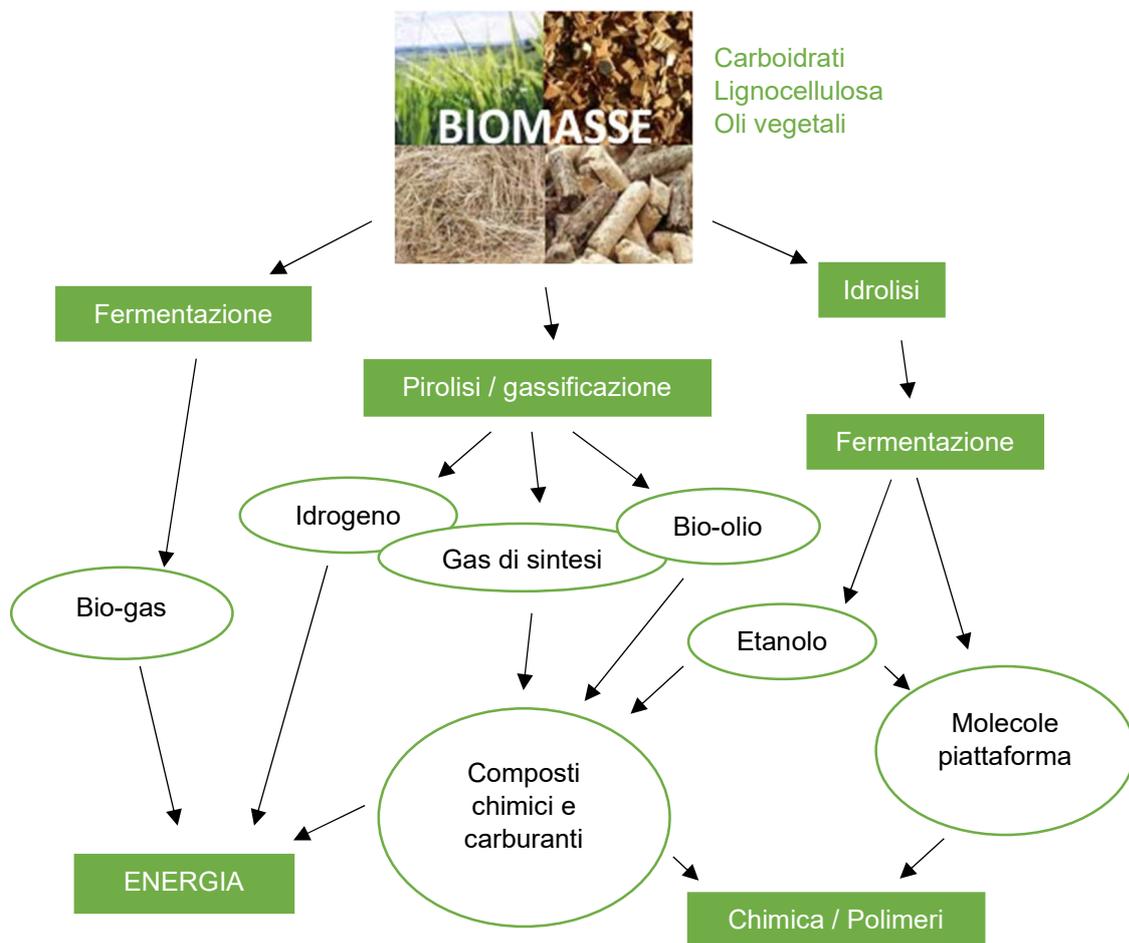


Figura 1.1: processi di trasformazione di biomasse in una bioraffineria (adattato da Galbe et.al. [37]).

In particolare, la trasformazione delle biomasse mediante idrolisi e processi fermentativi sta suscitando sempre maggiore interesse negli ultimi anni a causa dell'enorme flessibilità in termini di composti ottenibili.

1.2 Molecole piattaforma derivanti da biomasse

Uno dei processi più importanti in bioraffineria è quello dell'idrolisi della biomassa. Da essa si ottengono zuccheri monosaccaridi che possono essere utilizzati come substrati per la fermentazione in altre molecole ad elevato valore aggiunto, per lo più alcoli, acidi organici, amminoacidi, lipidi e terpeni, in quantità diverse a seconda delle diverse specie microbiche impiegate nel processo [6]. Di tutti questi prodotti, i composti furanici sono di elevato interesse in ambito industriale grazie alle possibilità di impiego all'interno di processi produttivi già esistenti, soprattutto all'interno della chimica fine per la produzione di molecole ad elevato valore aggiunto.

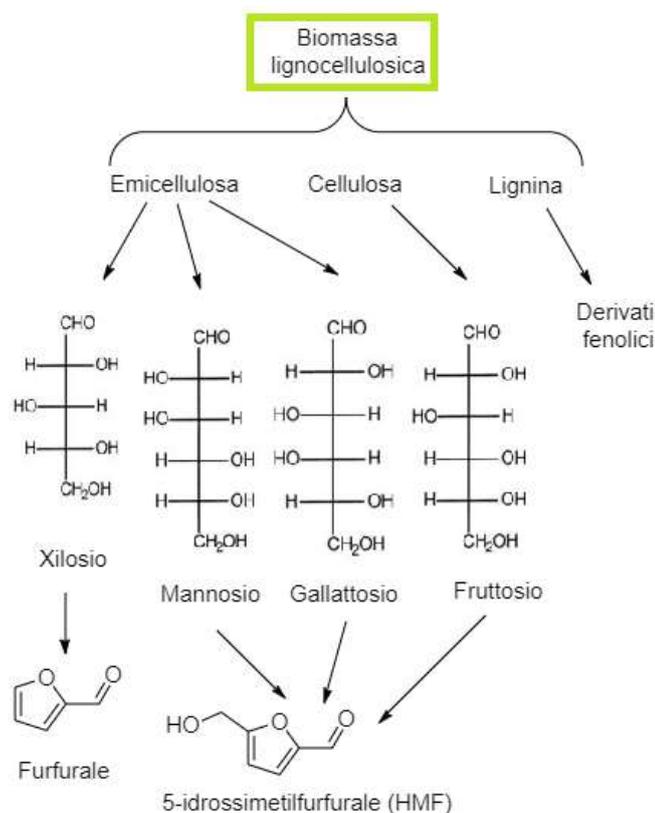


Figura 1.2: schematizzazione del processo di idrolisi di cellulosa ed emicellulosa, con consecutivi prodotti ottenibili (Adattato da Palmqvist et.al. [38]).

Il capostipite dei furani derivanti da biomasse è senz'altro il furfurale, la cui produzione si attesta attualmente attorno alle 380'000 tonnellate annue e che si prospetta salire a 625'000 entro il 2026 [7]. L'ottenimento di questo composto parte principalmente delle crusche di mais, avena e dalla canna da zucchero in quanto materie prime ricche di emicellulosa, polisaccaride di zuccheri pentosi ed

esosi costituito in maggior parte da xilosio. Attraverso il cracking idrolitico in catalisi omogenea di acido solforico è possibile separare gli zuccheri costituenti, che, nelle medesime condizioni di reazione, disidratano spontaneamente a formare il furfurale. Un altro composto furanico ottenuto in quantità importante dal trattamento delle biomasse il 5-idrossimetilfurfurale (HMF). A differenza della furfurale, l'HMF deriva dalla disidratazione degli zuccheri esosi come il fruttosio, a causa della loro particolare tendenza a ciclizzare in forma furanosica. La struttura del furfurale e dell'HMF viene riportata in Figura 1.2.

Attualmente i processi di sintesi della furfurale arrivano idealmente a rese del 55%, tuttavia reazioni di polimerizzazione e oligomerizzazione durante i processi di separazione ne abbassano il valore reale. Recentemente molta ricerca è stata effettuata con il proposito di sviluppare catalizzatori eterogenei in grado di competere con i processi attualmente utilizzati. Buoni risultati sono stati ottenuti utilizzando un catalizzatore acido di ZrO_2 , che ha ottenuto 45% di selettività in furfurale con una conversione del 95% [8].

Gli ambiti di utilizzo del furfurale sono molteplici, ma vale la pena segnalare quello di solvente di estrazione dei dieni in petrolchimica, monomero per la produzione di resine solide e molecola piattaforma per la produzione di acidi carbossilici, glicoli, furfuril alcol (e suoi esteri), acido levulinico (e suoi esteri), e γ -valerolattone. Le molecole piattaforma sono sostanze che possono essere trasformate in una vasta gamma di prodotti, e fungono quindi da intermedi in numerosi processi produttivi. Lo sviluppo di un processo efficiente di produzione di molecole piattaforma da fonti rinnovabili è quindi di grande interesse, poiché precursori di molecole bio-based ad elevato valore aggiunto.

Nello specifico, il furfurale presenta due funzionalità reattive principali: il gruppo aldeidico e l'ossigeno etero dell'anello furanico. La loro copresenza conferisce un'enorme flessibilità in termini di trasformazione in prodotti chimici diversi, rendendola un'eccellente molecola piattaforma. La possibilità di trasformare i doppi legami dell'anello furanico contribuisce, inoltre, ad allargare ulteriormente lo spettro di composti ottenibili. In Figura 1.3 vengono riportate alcune delle trasformazioni possibili.

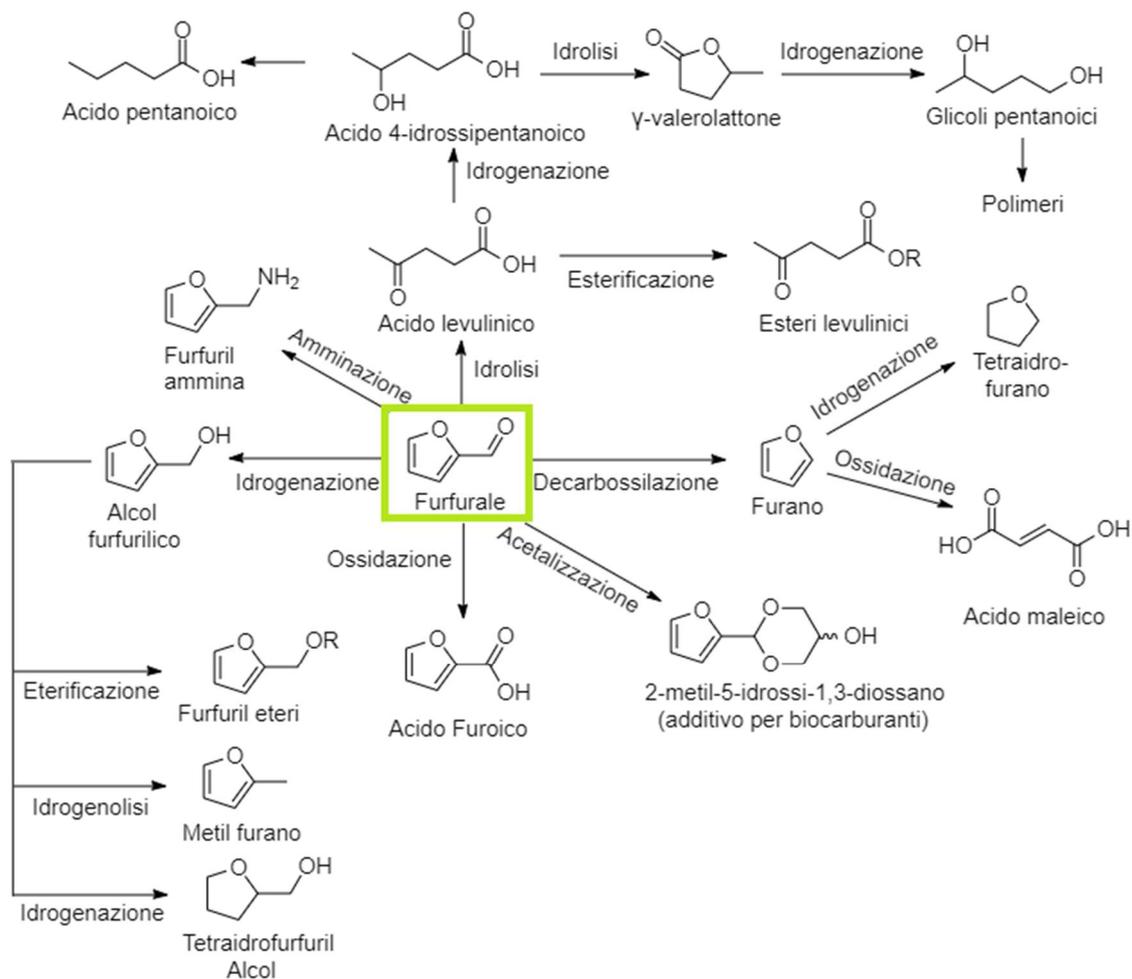


Figura 1.3: trasformazioni possibili del furfurale in composti chimici. (Adattato da P. Bhaumik et.al. [11])

1.3 Sintesi del furfurale

Nonostante la sua scoperta nel 1821 come sottoprodotto della sintesi dell'acido formico, nel 1840 il chimico scozzese John Stenhouse scoprì la possibilità di ottenere questo composto dalla distillazione di una enorme varietà di materie di scarto agricolo in acido solforico diluito. Da allora numerosi studi sono stati effettuati sul furfurale, la cui struttura venne però identificata solo nel 1901, quando il chimico tedesco Carl Harries propose la sua sintesi a partire dalla succinaldeide. A causa della particolare situazione sociopolitica dell'epoca, non vennero però effettuate ulteriori indagini sul composto fino a quanto, nel 1922, la Quaker Oats Company cominciò la sua produzione in massa mediante trattamento della crusca d'avena. Da allora, date le forti potenzialità di questa molecola, l'interesse è aumentato drasticamente e ad oggi sono stati pubblicati più di 2000 articoli riguardanti la sua trasformazione.

Come tutte le reazioni di disidratazione, la disidratazione del furfurale è catalizzata da ambienti acidi, i quali però velocizzano anche le reazioni di polimerizzazione di reagente di partenza e prodotto, abbassando sensibilmente la resa del processo [10]. I processi tradizionali di produzione del furfurale sono basati sull'utilizzo di catalizzatori acidi omogenei inorganici come HCl, H₂SO₄, HNO₃ e H₃PO₄ ed organici come HCOOH e CH₃COOH in soluzione acquosa. Tuttavia la presenza di acqua velocizza molto reazioni di polimerizzazione dello zucchero e del furfurale [11]. Al fine di ovviare a questo problema, sono stati effettuati studi su diversi solventi polari aprotici come dimetilformammide (DMF) e dimetilsolfossido (DMSO), che mostrano tuttavia un problema di solubilità del substrato e alti punti di ebollizione che rendono particolarmente difficili e onerosi gli step di separazione dal prodotto.

Ultimamente si sono quindi concentrate le attenzioni su sistemi bifasici (acqua/toluene o acqua/metil isobutil chetone) all'interno dei quali la reazione di disidratazione avviene in fase acquosa, mentre la fase organica estrae il furfurale non appena esso si forma [10].

L'utilizzo di catalizzatori acidi omogenei all'interno del processo crea inoltre parecchie difficoltà in termini di separazione dal prodotto ed accresce i costi associati alle apparecchiature utilizzate, in quanto devono poter resistere alla corrosione. Per questo recentemente si è focalizzata l'attenzione sull'impiego di solidi acidi come catalizzatori eterogenei per la sintesi del furfurale. Questi ultimi sono sicuramente di più semplice separazione dal prodotto e permettono un risparmio in termini di apparecchiature e condizioni operative. La maggior parte degli studi si è concentrata sull'utilizzo di ossidi acidi di Lewis, zeoliti e resine acide. Tuttavia si è osservato come essi venissero gradualmente disattivati attraverso la deposizione sui siti attivi di umine e altri composti ad elevato peso molecolare, necessitando rigenerazioni frequenti.

1.4 Applicazioni sintetiche del furfurale

All'interno di questa sezione vengono riportate alcune delle applicazioni sintetiche del furfurale. Come descritto in precedenza, la copresenza della funzionalità eterea dell'anello furanico e il gruppo aldeidico dona a questa

molecola una grande versatilità, rendendo possibile la sua trasformazione in un'ampia gamma di prodotti a maggior valore aggiunto.

1.4.1 Ossidazione del gruppo aldeidico

L'ossidazione della funzionalità aldeidica del furfurale è di particolare interesse in quanto l'acido furoico trova numerose applicazioni in ambito farmaceutico, agrochimico e nell'industria delle fragranze.

Attualmente l'acido furoico viene prodotto mediante la disproporzione di Cannizzaro, il cui meccanismo è riportato in Figura 1.6. Il furfurale posto in soluzione acquosa di NaOH disproporziona a dare sodiofuroato e alcol furfurilico. Il sodio furoato viene poi neutralizzato con acido solforico, generando sodio solfato come coprodotto stechiometrico che necessita di essere trattato [12].

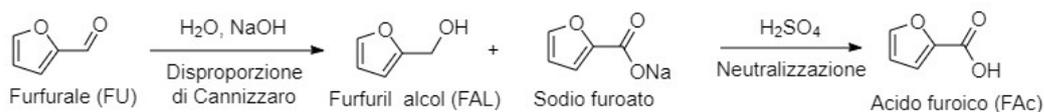


Figura 1.6: *processo attuale di produzione dell'acido furoico mediante disproporzione di Cannizzaro e successiva neutralizzazione.*

Altri metodi di ossidazione prevedono l'utilizzo di reagenti fortemente ossidanti come il permanganato, tuttavia anche questo tipo di sintesi non si può considerare con i principi della *Green Chemistry*. Negli ultimi tempi alcuni ricercatori hanno quindi indagato la possibilità di ossidare il furfurale direttamente con ossigeno molecolare mediante l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli nobili supportati su ossidi [13]. I risultati migliori sono stati ottenuti con un catalizzatore di argento supportato su ossido misto rame-cerio, che a 50°C ha ottenuto il 96% in resa di acido furoico.

1.4.2 Riduzione del gruppo aldeidico

Il furfuril alcol è il più importante derivato del furfurale, dato le numerose applicazioni in tantissimi ambiti dell'industria chimica. I principali utilizzi sono infatti quelli di monomero e additivo per la produzione di polimeri, molecola piattaforma per la produzione di ulteriori composti, intermedio in industria farmaceutica e delle fragranze. Si stima infatti che il 65% del furfurale prodotto mondialmente sia utilizzato per la produzione del furfuril alcol [14].

La sintesi industriale attuale avviene tramite idrogenazione catalitica in fase gas o liquida del furfurale su un catalizzatore a base rame cromato su ossidi metallici. Tuttavia, l'utilizzo di cromo all'interno del catalizzatore ne rende difficile l'utilizzo alimentare o farmaceutico, rendendo necessarie numerosi step di purificazione che innalzano i costi operativi del processo. L'impiego di idrogeno gassoso ad altre pressioni inoltre aumenta i rischi legati al processo, determinando oltretutto elevati costi di impianto. La selettività del processo risulta inoltre fortemente dipendente dalle condizioni operative, in quanto è favorito l'ulteriore idrogenolisi del legame C-OH a generare 2-metilfurano [13], come mostrato in Figura 1.7. Nonostante quest'ultimo trovi anch'esso numerose notevoli applicazioni in industria farmaceutica e nella produzione di carburanti non ossigenati, la sua presenza come sottoprodotto genera onerosi costi di separazione.

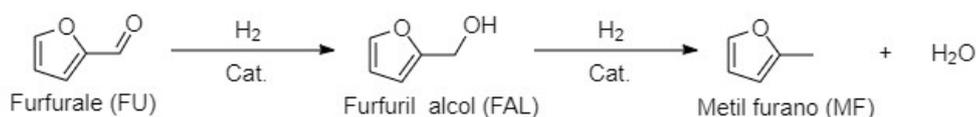


Figura 1.7: Reazione di riduzione del gruppo aldeidico a furfuril alcol e successiva idrogenazione a metil furano.

Il furfuril alcol può poi essere trasformato ulteriormente in numerosissimi altri composti come acido levulinico, γ -valerolattone e glicoli lineari. Vale la pena citare inoltre l'eterificazione con etanolo in ambiente acido, che genera il furfuril etiletero, brevettato e usato intensivamente da Shell come additivo per benzine fino ad un 30% in peso.

1.4.3 Riduzione dell'anello furanico

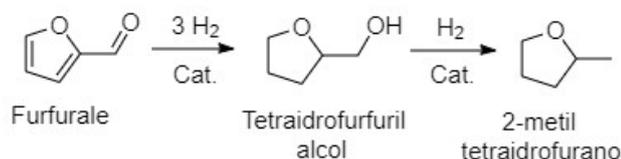


Figura 1.8: Schema di reazione relativo al processo di idrogenazione dell'anello furanico del furfurale.

La riduzione anello furanico del furfurale dovrebbe portare alla formazione di tetraidro-2-furancarbossialdeide. Tuttavia la riduzione dell'anello è inevitabilmente accompagnata dalla riduzione del gruppo aldeidico, e porta perciò alla formazione di tetraidrofurfurilalcol e 2-metil tetraidrofurano come in

Figura 1.8. Quest'ultimo in particolare trova numerosissime applicazioni nella formulazione di biocarburanti e come solvente. La sintesi di questo composto passa attraverso una prima riduzione del gruppo aldeidico a metilfurano e successiva idrogenazione dell'anello. I due processi vengono effettuati in fase gas all'interno di un sistema bireattore mediante l'utilizzo di due catalizzatori commerciali a base di rame e platino rispettivamente [9]; tuttavia, si sta effettuando molta ricerca per poter fare avvenire la reazione all'interno di un solo reattore, pur utilizzando due letti catalitici differenti.

1.4.4 Trasformazione dell'anello furanico

In letteratura viene spesso riportata la rottura dell'anello furanico del furfurale in condizioni acide. Il processo ha infatti un'importanza enorme in quanto parte direttamente dalle biomasse lignocellulosiche contenenti zuccheri pentosi ed esosi ed è di particolare interesse in quanto consente la produzione dell'acido levulinico, importantissima molecola piattaforma per la produzione di additivi, combustibili e polimeri. La sintesi di questo composto a partire da biomasse si serve attualmente di un processo a più step: partendo dall'idrolisi dell'emicellulosa e sua disidratazione, segue uno step di riduzione del furfurale generato a furfuralcol che, in ambiente acido vede un'apertura d'anello idrolitica a generare l'acido levulinico. Il processo viene effettuato preferenzialmente in fase alcolica a causa della minor generazione di sottoprodotti e prevede l'utilizzo di idrogeno gassoso in alte pressioni [13]. Si sta effettuando molta ricerca sulla possibilità di effettuare l'intero processo in un unico processo a cascata all'interno di un solo reattore, senza necessità di isolamento degli intermedi. L'obiettivo è stato per raggiunto mediante l'utilizzo di un catalizzatore bifunzionale acido di Bronsted e acido di Lewis Pt/ZrNbPO_4 , che ha consentito una conversione del 90% del furfurale con resa del 75% in esteri levulinici [14]. Il processo viene schematizzato in Figura 1.9.

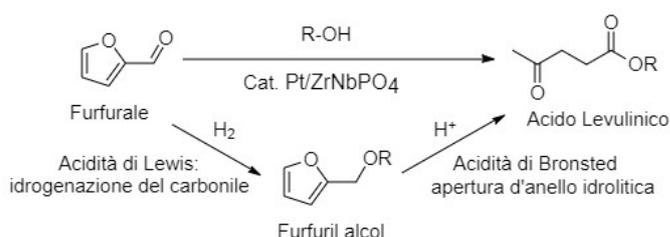


Figura 1.9: *processo di trasformazione del furfurale ad esteri levulinici.*

L'acido levulinico può poi essere convertito ulteriormente in altre molecole, come il γ -valerolattone (GVL), angelica lattone (AnL) e glicoli. Il primo in particolare costituisce un prodotto di importanza strategica, ampiamente utilizzato come additivo per carburanti, solvente e per la produzione di polimeri.

1.4.5 Trasformazione del gruppo aldeidico

Amminazione

Attraverso l'amminazione del furfurale è possibile produrre furfuril ammina, molecola dalle numerosissime applicazioni nell'ambito di pesticidi, erbicidi, fibre e farmaci. L'amminazione prevede la conversione della funzionalità carbonilica nella funzionalità amminica e viene effettuata tramite amminazione riduttiva su un catalizzatore metallico a base di rodio in ammoniaca acquosa [13]. La reazione, caratterizzata da una temperatura di 120°C e alte pressioni di idrogeno, genera inizialmente furfuril immina, composto instabile che condensa immediatamente formando idrofurammide. L'idrogenazione di quest'ultimo composto porta alla difurfuril ammina, che reagisce poi ulteriormente con ammoniaca a formare finalmente il prodotto. In Figura 1.10 viene riportato uno schema di reazione semplificato.

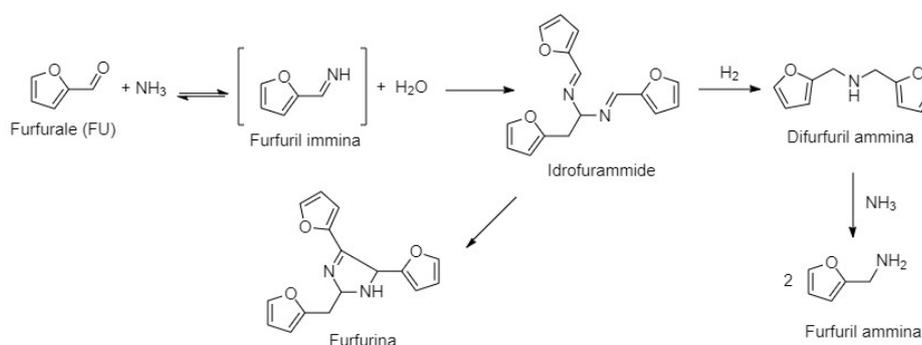


Figura 1.10: Schema semplificato del processo di amminazione del furfurale comprensivo di reazione parassita.

Il sistema legato all'amminazione del furfurale risulta quindi molto complesso e ricco di intermedi, senza contare che alle temperature utilizzate una parte dell'idrofurammide isomerizza a furfurina, sottoprodotto stabile che non progredisce nella reazione, abbassando notevolmente le rese legate al processo.

Al fine di abbattere la quantità di sottoprodotti nuovi processi sono stati investigati: i migliori risultati sono stati ottenuti mediante l'utilizzo di un

catalizzatore Co/Re/Mo in diossano, raggiungendo rese del 97% in furfuril ammina dopo 3h a 70°C a 90bar di idrogeno [16].

Acetalizzazione con glicerolo

L'acetalizzazione del furfurale con il glicerolo (sottoprodotto di sintesi del biodiesel) è un ottimo esempio di valorizzazione delle biomasse in quanto genera validi additivi per i biocarburanti da due prodotti di scarso valore aggiunto. La reazione viene infatti condotta in acqua o dimetilsolfossido (DMSO) in presenza di catalizzatore acido di Bronsted o mediante l'utilizzo di microonde, ottenendo però rese inferiori al 50%. Migliori risultati (99% in resa di prodotto) sono stati raggiunti utilizzando liquidi ionici in presenza di acidi di Lewis, in quanto forniscono una miglior stabilizzazione dell'intermedio carbocationico, ma che aumentano notevolmente il costo del processo.

1.5 Catalytic Transfer Hydrogenation (CTH) sul furfurale

Attualmente, la produzione del furfuril alcol da furfurale viene effettuata commercialmente tramite idrogenazione su un catalizzatore a base di rame cromato ad elevate pressioni di idrogeno molecolare gassoso (60-100bar). Nonostante l'elevata resa del processo (96%) e le temperature tutto sommato contenute (180°C), esso presenta notevoli svantaggi come la gestione dell'idrogeno gassoso (infiammabile ed esplosivo) e la presenza di cromo all'interno nel catalizzatore, che rende impossibile l'utilizzo del prodotto in ambito medico o alimentare [17]. I notevoli svantaggi legati all'attuale processo produttivo e l'importanza commerciale del composto per l'industria chimica hanno quindi prodotto notevoli sforzi nella ricerca di un processo alternativo a minor impatto ambientale per la riduzione del carbonile aldeidico del furfurale.

All'interno di questo elaborato si è quindi cercato di sviluppare e testare catalizzatori a maggior sostenibilità ambientale per poter effettuare una reazione di *Catalytic Transfer Hydrogenation (CTH)* in fase liquida. La reazione, anche nota come riduzione di Meerwein-Ponndorf-Verley, è stata scoperta nel 1925, quando Meerwein e Verley scoprirono la possibilità di utilizzare una miscela di alluminio etossido ed etanolo per ridurre alcune aldeidi agli alcoli corrispondenti. Ponndorf applicò poi la stessa reazione alla riduzione dei chetoni, impiegando alluminio isopropossido in isopropanolo.

La reazione, effettuata in fase liquida, adopera un composto organico come l'alcol isopropilico (solvente), come donatore di idrogeno ai fini della riduzione del legame carbossilico del furfurale. La reazione avviene in presenza di catalizzatori acidi di Lewis omogenei o eterogenei che, attraverso la coordinazione dei reagenti, permettono un'attivazione e una conformazione relativa dei reagenti adeguata a far avvenire il trasferimento di un idruro dall'alcol al legame carbonilico. In Figura 1.11 viene riportato il meccanismo semplificato del ciclo catalitico nel caso specifico di catalisi eterogenea.

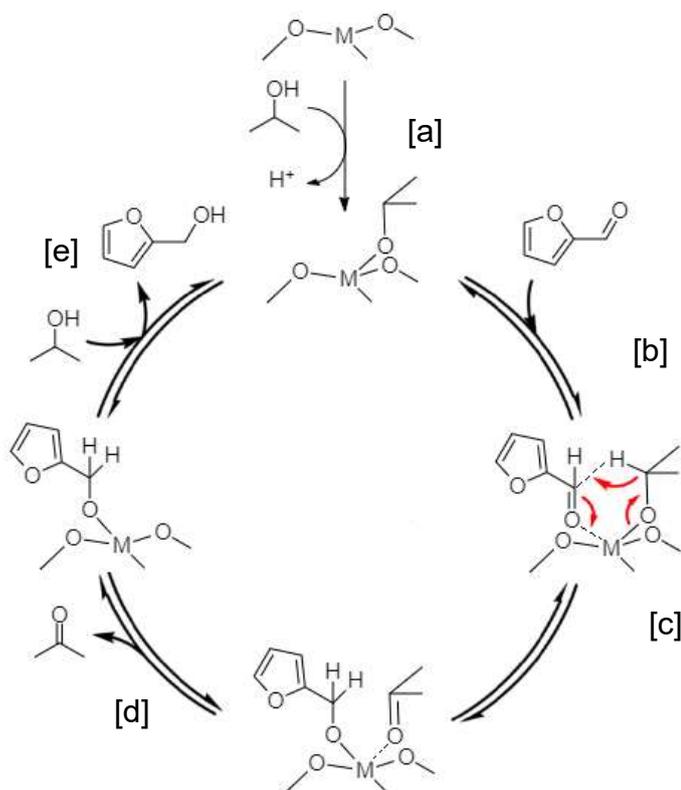


Figura 1.11: Schema semplificato della reazione catalitica di H-transfer (adattato da Komanoya et.al. [18]).

Il primo step del ciclo è sicuramente l'addizione ossidativa dell'isopropanolo al sito metallico [a], seguito poi dalla coordinazione elettrostatica del carbonile aldeidico del furfurale [b] che causa una forte polarizzazione della nube elettronica del doppio legame, lasciando sul carbonio carbonilico una parziale carica positiva. La coordinazione delle due molecole al sito attivo progredisce attraverso il trasferimento di un idruro mediante meccanismo periciclico concertato, costituito dalla creazione di un anello a sei membri [c]. A questo punto il nuovo carbonile, coordinato più debolmente rispetto a quello all'aldeide, è libero

di dissociare [d] mentre la coordinazione di nuovo isopropanolo consente la dissociazione del furfural alcol dal sito acido di Lewis [e], consentendo al ciclo catalitico di ripetersi [18].

In particolare, all'interno di questo elaborato di tesi si è indagata la possibilità di effettuare una reazione a cascata, combinando la riduzione del furfurale ad una ulteriore trasformazione dell'anello furanico del prodotto in catalisi acida per generare esteri dell'acido levulinico che, ridotti poi ulteriormente mediante ulteriore CHT convertono in γ -valerolattone. In Figura 1.12 viene riportato uno schema riassuntivo della reazione ipotizzata, il cui meccanismo reale verrà poi descritto ampiamente all'interno del "CAPITOLO 3: RISULTATI E DISCUSSIONI".

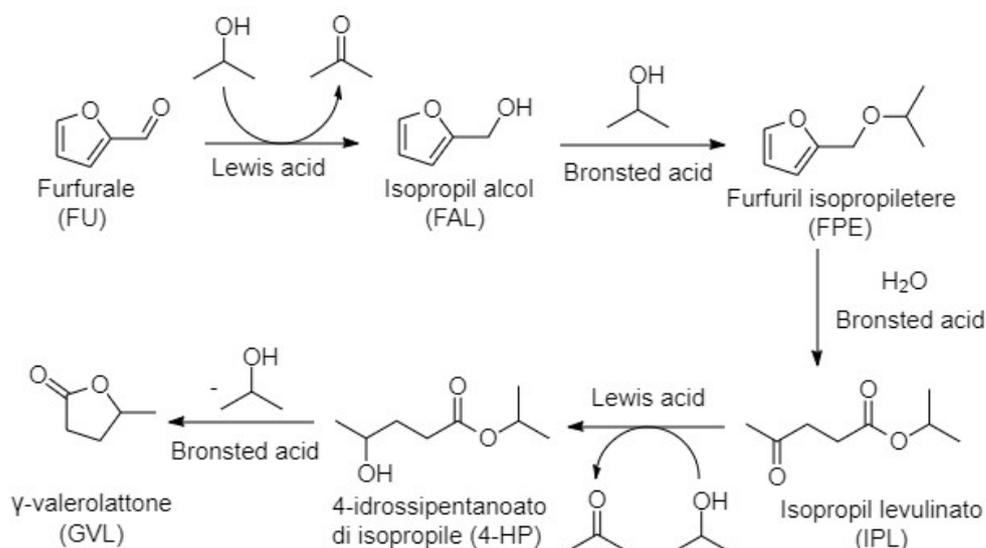


Figura 1.12: Schema di reazione per la valorizzazione del furfurale a isopropil levulinato e γ -valerolattone (adattato da Bernal et.al. [38]).

Si può notare come essa presenti tre step fondamentali: una prima riduzione del carbonile aldeidico del furfurale ad alcol, un secondo step di reazioni di eterificazione ed apertura d'anello idrolitica a cascata che porta a isopropil levulinato e un ulteriore riduzione CTH del carbonile chetonico a generare γ -valerolattone. Mentre il primo e il terzo step vengono catalizzati da acidità di Lewis come descritto sopra, tutti i passaggi che compongono il secondo vengono catalizzati da acidità di Bronsted e dovrebbero quindi poter avvenire in serie. Il terzo step di CTH a partire da isopropil levulinato avviene inoltre selettivamente sulla funzionalità chetonica, in quanto il gruppo isopropilico dovrebbe poter

fungere da ingombro sterico, rendendo la coordinazione del carbonile in α più difficoltosa e quindi sufficientemente più sfavorita da garantire una buona selettività. Infine la conversione del 4-idrossipentanoato di isopropile a γ -valerolattone dovrebbe risultare di per sé molto veloce, essendo una reazione di transesterificazione intramolecolare facilitata ulteriormente dall'ambiente fortemente acido.

Il processo necessita quindi della copresenza di acidità di Bronsted e Acidità di Lewis, e ciò ha portato ha portato alla preparazione di compositi bifunzionali di ossidi metallici e Aquivion[®], polimero perfluorosolfonato dalle caratteristiche superacide. Dato che le proprietà acide di Lewis di un ossido dipendono fortemente dalle sue caratteristiche morfologiche (area superficiale specifica e porosità) sono state studiate più combinazioni di Aquivion[®] a diversi ossidi: in particolare silice, titania e zirconia. La combinazione dei due materiali determina un effetto sinergico: l'ossido migliora dispersione della resina sulla superficie, rendendo più accessibili i siti acidi di Bronsted, mentre la resina fornisce l'acidità di Bronsted necessaria al compimento della reazione.

1.6 Catalizzatori acidi

La catalisi è un fenomeno di fondamentale importanza per l'industria chimica e viene ormai utilizzata all'interno della maggior parte dei processi chimici industriali per la produzione dei più svariati composti, dalle *commodities* alla chimica fine. Il motivo di tale importanza è determinato dalla riduzione dei costi operativi e di impianto legati al processo [19].

Senza alcun dubbio la catalisi acida fa da capostipite in questo ramo della chimica industriale. Un enorme numero di reazioni in fase liquida impiega o ha in passato impiegato uso di acidi in fase omogenea, sia organici che inorganici, determinando però a volte un consumo pressoché stechiometrico di questi ultimi. Alcuni tra gli esempi più importanti sono sicuramente le reazioni di disidratazione, condensazione, isomerizzazione, oligomerizzazione, acilazione e alchilazione di Friedel-Craft, le quali impiegano generalmente acidi minerali liquidi di Bronsted (HCl, H₂SO₄) oppure di Lewis come (AlCl₃ e BF₃) [21]. L'uso di questi composti all'interno di un processo chimico determina tuttavia elevati costi operativi e di impianto a causa della loro difficile maneggiabilità, della loro corrosività e della

difficoltà di separazione dai prodotti, generando anche nella maggior parte dei casi addotti o coprodotti di scarto tossici o pericolosi.

Un'alternativa a maggior sostenibilità ambientale è quindi rappresentata dai catalizzatori acidi solidi, che permettono non solo una facile separazione dai prodotti in fase liquida, ma anche un riciclo del catalizzatore in più cicli produttivi. Sono inoltre più facili da maneggiare, determinano minori fenomeni di corrosione e, nella maggior parte dei casi, minor quantità di prodotti di scarto da smaltire, permettendo di incrementare sensibilmente la selettività di un processo. L'attività dei solidi acidi è tuttavia strettamente legata a diversi fattori. Come tutti i catalizzatori eterogenei, anche i solidi acidi sono materiali difettivi, ovvero la cui attività è legata alla presenza di difetti, come difetti superficiali o come fondamentalmente anche la superficie stessa. La tipologia di acidità posseduta (Bronsted o Lewis), forza e numero di siti acidi accessibili ai reagenti e la morfologia strutturale e superficiale del supporto (porosità e area superficiale specifica) risultano quindi fattori determinanti nelle proprietà catalitiche del materiale.

Una particolare classe di catalizzatori acidi solidi è costituita dalle resine a scambio ionico. A partire dalla loro introduzione nel mercato negli anni '60, sono state ampiamente sfruttate in molte reazioni industriali come catalizzatori acidi di Bronsted. Una delle prime e più utilizzate famiglie di resine a scambio ionico è quella delle Amberlyst[®], costituite da una struttura principale di copolimero stirene-divinilbenzene i cui fenili sono funzionalizzati con gruppi solfonici acidi. Nonostante la struttura porosa altamente modulabile mediante variazione della quantità dei comonomeri, esse presentano notevoli limitazioni a livello condizioni di operatività, a causa del loro uso limitato a intervalli di temperatura molto ristretti (150-180°C) e della loro attività strettamente legata al tipo di solvente e reagenti utilizzati. Per questo motivo, col passare degli anni, sono state creati materiali alternativi con caratteristiche migliori, come ad esempio le resine acide perfluorosolfoniche [20].

1.6.1 Acidi perfluorosolfonici

Gli acidi perfluorosolfonici (*perfluorosulfonic acid* o *PFSA*) sono materiali polimerici costituiti da una catena principale fluorurata e da catene laterali più o

meno lunghe anch'esse fluorurate, terminanti con gruppi solfonici acidi. La forte elettronegatività del fluoro legato alle catene del polimero rende possibile un'elevatissima dissociazione dei gruppi solfonici. Ciò conferisce a questi materiali spiccate caratteristiche di acidità, conferendogli l'appellativo di superacidi. Questo crea la necessità di una misura del pH in scala di Hammett (H_0), la quale si estende anche a valori negativi.

Anche detti ionomeri perfluoropolimerici (ovvero polimeri aventi ioni in catena principale o laterale), sono noti dalla fine degli anni '60, quando la DuPont sviluppò il Nafion™ tramite la copolimerizzazione di tetrafluoroetilene e perfluoro-2-(fluorosolfoniletossi)propil-viniletere, seguita dall'idrolisi del solfonil-fluoruro a creare il gruppo terminale superacido $-CF_2CF_2SO_3H$, mostrato in Figura 1.13.

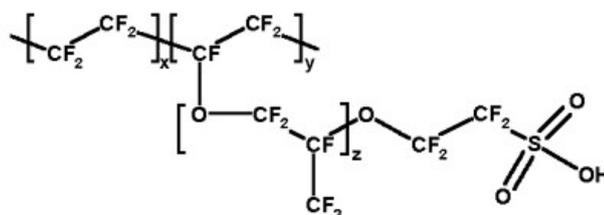


Figura 1.13: unità strutturale dello ionomero perfluoropolimerico Nafion™.

Il materiale fu studiato al fine di trovare un'alternativa alle più comuni resine stireniche solfonate, a causa dei loro limiti di applicazione. La struttura di questa resina infatti le conferisce, oltre all'elevata acidità, una grande resistenza della catena principale fluorurata dal punto di vista chimico e termico. Essa, infatti, mantiene inalterate le sue proprietà fino a $280^{\circ}C$, temperatura di decomposizione dei gruppi solfonici [22]. Commercialmente il Nafion™ risulta reperibile sotto forma di membrane, perle e dispersioni acquose o alcoliche. Esso trova storicamente ampio impiego come membrana all'interno delle celle a combustibile [21], ma grazie alla sua elevata acidità di Bronsted può essere utilizzato come catalizzatore solido acido. Il Nafion™ infatti è caratterizzato da un'acidità maggiore delle resine solfoniche a base polistirenica. La loro acidità di Hammett risulta infatti molto elevata (H_0 va da -11 a -13), e ciò attribuisce a questi materiali l'utilizzo del termine "superacido" [23]. L'unico aspetto negativo di questa resina è la bassissima area superficiale, che comporta una scarsa accessibilità ai siti acidi. Di conseguenza l'attività specifica del Nafion™, in termini di molecole reagenti per unità di peso, è molto bassa, causandone

un'impossibilità nel suo utilizzo in catalisi. Per ovviare a questo problema è stata sviluppata una nuova classe di catalizzatori nanocompositi di Nafion™ all'interno dei quali la resina è stata supportata su silice ad alta area superficiale. Il primo, registrato con il nome commerciale di NAFION SAC-13, fu sintetizzato da Harmer et.al. mediante procedimento sol-gel [24]. L'aggregazione delle nanoparticelle di silice all'interno del processo di sintesi crea una struttura porosa che induce una dispersione delle particelle di Nafion™, aumentando l'accessibilità dei gruppi superficiali. Questi nanocompositi, costituiti da particelle nanometriche di diametro compreso tra i 2 e i 20nm, sono caratterizzati quindi da un'elevata area superficiale specifica (200-550m²/g), di gran lunga superiore a quelli della singola resina. Le condizioni operative legate alla sintesi, la concentrazione della resina e la fonte di silice risultano inoltre determinanti per quanto riguarda la struttura finale del composito, le cui acidità e area superficiale risultano quindi altamente modulabili. Il crescente interesse verso questi materiali fu inizialmente legato alla produzione di energia pulita attraverso il loro impiego nelle celle a combustibile come membrane a scambio protonico (PEMs), la cui efficienza è strettamente legata alle caratteristiche di questi materiali. Ciò ha portato alla sintesi di nuove resine superacide [24], al fine di migliorare ulteriormente le loro proprietà. Ulteriori miglioramenti nel funzionamento delle celle a combustibile si sono ottenuti negli anni '80, quando furono commercializzate membrane ionomeriche prodotte da Dow Chemicals [25]. Queste resine, a differenza del Nafion™, prevedevano semplicemente una catena laterale più corta, pur mantenendo una struttura molto simile. La struttura del materiale viene riportata in Figura 1.14.

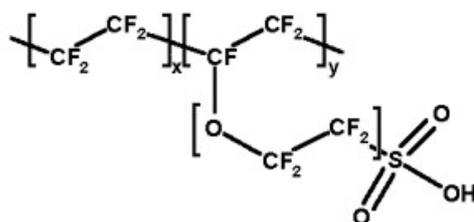


Figura 1.14: unità strutturale dello ionomero perfluoropolimerico Dow.

Tuttavia, la loro produzione e il loro utilizzo furono via via abbandonati a causa della complessità del processo di produzione del monomero necessario alla produzione della resina.

Più di recente, Solvay Specialty Polymers ha sviluppato un nuovo ionomero perfluoropolimerico per la produzione di membrane a scambio protonico commercializzato con il nome di Aquivion® PFSA. La struttura del materiale, riportata in Figura 1.15, è del tutto analoga a quella degli ionomeri Dow, differenziandosi solamente per un processo di produzione da una sintesi del monomero di base più semplice.

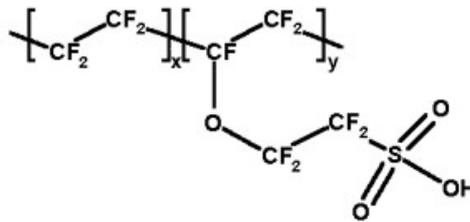


Figura 1.15: unità strutturale dello ionomero perfluoropolimerico Aquivion® PFSA.

La resina viene infatti prodotta mediante polimerizzazione radicalica in emulsione di tetrafluoroetilene e sulfonil-fluoruro-viniletere. Le funzionalità fluorurate della catena laterale vengono poi convertite in gruppi acidi solfonici tramite idrolisi con base forte (soda o potassa) e successivo scambio cationico in ambiente acido. La resina prodotta presenta quindi caratteristiche superacide con acidità di Hammett (H_0) pari a -12, paragonabile a quella dell'acido solforico concentrato. [26]. Tra tutti i prodotti commercializzati, comunque, Aquivion® PFSA possiede la catena più corta. Ciò si traduce in una maggiore cristallinità ed un aumento della temperatura di transizione vetrosa (150°C), permettendo l'utilizzo di questo materiale a temperature di reazione più elevate senza danneggiarne l'integrità chimica e strutturale. Inoltre, l'eccellente inerzia chimica data dalla struttura fluorurate rende possibile l'utilizzo di questi materiali in tutti i tipi di ambiente: acidi o basici, ossidanti o riducenti. La decomposizione termica del polimero inoltre inizia a temperature relativamente alte (280°C), mostrando perdite di peso fino a 500°C [27].

Modulando la quantità di SFVE è possibile modulare il carico acido del materiale, ovvero la quantità di siti acidi per unità di peso di resina. L'aumento di carico acido del materiale corrisponde tuttavia ad un aumento della frazione amorfa, riducendone perciò la cristallinità e alterandone le proprietà meccaniche. Aquivion® PFSA è disponibile in dispersione acquosa, polvere, membrane e

pellets. Tutte le forme sono inoltre disponibili in diverso carico acido (compreso tra 1,0 e 1,5mmol/g).

Nonostante l'impiego storico di questo materiale all'interno delle celle a combustibile, molti ricercatori ne hanno investigato l'attività catalitica in diverse reazioni, sfruttandolo anche in forma composita [28]. Nella sezione seguente vengono riportati alcuni impieghi di questo materiale nell'ambito della catalisi acida.

1.6.2 Applicazioni catalitiche delle resine perfluorosolfoniche

Attualmente, la più importante applicazione di queste resine è il *coupling* dell'isobutene per formare metil-terbutiletere (MTBE), ma vengono spesso utilizzate anche per la disidratazione di alcoli, alchilazione di fenoli, reazioni di condensazione, idratazione di olefine ed idrolisi di esteri.

L'utilizzo di queste resine in ambito catalitico ha determinato l'apertura di nuove strade per l'industria chimica, ed è notevolmente aumentato nel tempo con il miglioramento dei materiali in termini di microstruttura, proprietà e processi di produzione. Prima dell'invenzione delle resine perfluorosolfonate, venivano impiegate resine stireniche funzionalizzate Amberlyst®. Oltre al range di temperature di utilizzo ristretto, queste mostravano un'attività strettamente legata alla natura del solvente e dei reagenti utilizzati, i quali ne dovevano determinare il rigonfiamento (o *swelling*) per poter rendere accessibili i siti attivi e reagire. Questa problematica è stata risolta dalla sintesi di materiali nanocompositi che ne favoriscono la dispersione, rendendo attivi i materiali anche qualora i fenomeni di *swelling* non siano possibili. Un esempio di utilizzo di compositi di questo tipo è sicuramente quello dell'alchilazione del benzene con olefine C₁₂ catalizzata da sistemi Nafion/SiO₂, la reazione è schematizzata in Figura 1.16.

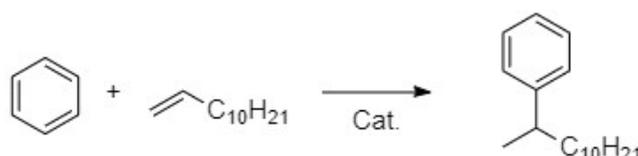


Figura 1.16: Alchilazione del benzene con olefina C₁₂.

Una volta solfonate, queste molecole costituiscono componenti base per l'industria dei detersivi. L'attuale processo produttivo impiega HF come

catalizzatore acido omogeneo determinando le problematiche già descritte in precedenza, e si sta perciò implementando l'uso di catalizzatori acidi solidi al fine della sostituzione dell'acido. Oltre al prodotto principale, questa reazione forma anche coprodotti alchil-benzenici derivanti dall'attacco di più fenili su una stessa catena o dall'isomerizzazione della catena lineare. In entrambi i casi, questi coprodotti risultano meno biodegradabili e sono perciò indesiderati. I nanocompositi Nafion/SiO₂ si sono dimostrati 500 volte più attivi rispetto a resine Amberlyst® e Nafion™ non supportato [29].

Altro ambito di utilizzo di questi compositi è l'alchilazione dei fenoli, composti di fondamentale importanza in quanto alla base di farmaci, antiossidanti, erbicidi, pesticidi, aromi, inibitori di polimerizzazione e lubrificanti. Il loro processo di produzione avviene a partire da fenoli mediante reazioni di alchilazione catalizzate con resine a scambio ionico (Amberlyst-15). Questi sistemi mostrano una formazione preferenziale dell'isomero para e hanno del tutto soppiantato l'utilizzo di catalizzatori acidi inorganici omogenei. L'unico difetto mostrato è la disattivazione, in quanto la reazione viene condotta a temperature prossime alla decomposizione dei gruppi solfonati della resina (>110°C). Ulteriori vantaggi sono stati quindi raggiunti dell'utilizzo del Nafion™ e dei suoi compositi, a causa della loro maggior stabilità termica [30].

I compositi di Nafion/SiO₂ si sono dimostrati inoltre particolarmente attivi nell'isomerizzazione di olefine, sia per quanto riguarda l'isomerizzazione cis/trans che la migrazione del doppio legame. Un esempio è infatti quello della trasformazione dell'1-butene a cis- e trans-2-butene [24], ma sono stati riportati anche molti altri casi di olefine a catena più lunga.

Le resine acide dimostrano inoltre elevata attività verso l'oligomerizzazione delle olefine. Vale la pena riportare l'esempio dell'oligomerizzazione dei buteni da parte di Amberlyst®, i cui oligomeri trovano applicazione come componenti di miscele in carburanti. Tuttavia, l'oligomerizzazione può essere effettuata anche con molecole più pesanti, i cui prodotti trovano impiego come lubrificanti.

Per quanto riguarda i materiali a base di Aquivion® (compositi o tal quale), oltre all'utilizzo nelle celle a combustibile, sono state studiate numerose applicazioni in catalisi. La maggior parte degli studi è stata concentrata su reazioni in fase

liquida, mentre viene riportato l'utilizzo in fase gas per quanto riguarda la disidratazione dell'etanolo [32].

Aquivion[®] catalizza efficacemente la sintesi in regime continuo del 2-pirrolidin-2-oni sostituiti, tramite reazione diastereoselettiva di Mannich a cascata tra l'ammina, formata da benzaldeide e benzilammina e il metil-3-nitropropanoato [33]. In Figura 1.17 viene riportato uno schema di reazione semplificato.

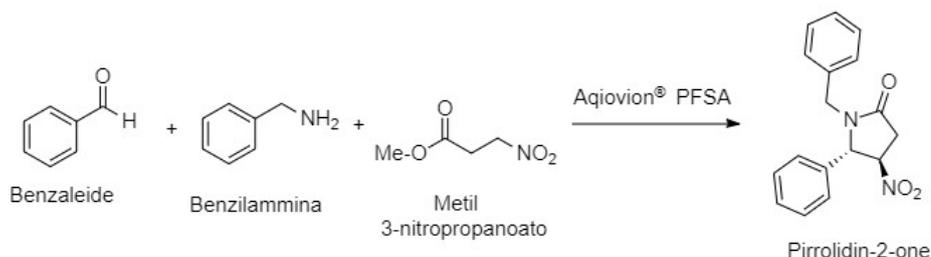


Figura 1.17: Reazione di Mannich a cascata per la sintesi del pirrolidin-2-one.

La selettività della reazione si è dimostrata totale verso l'isomero *trans*-N-benzil-5-fenil-4-nitro-pirrolidin-2-one, mentre l'isomero *cis*- è stato rilevato solo in tracce. Questi prodotti trovano ampio impiego sia come sostanze biologicamente attive nell'industria farmaceutica che come intermedi per la produzione di sistemi eterociclici. L'utilizzo di Aquivion[®] come catalizzatore acido eterogeneo ha portato ad un miglioramento della sintesi non solo dal punto di vista logistico, sostituendo un sistema agitato magneticamente ad uno continuo privo di solvente, ma anche dal punto di vista della sostenibilità e dell'efficienza. Infatti il catalizzatore viene caricato in basse quantità, i reagenti caricati in quantità equimolari, con una semplice separazione dai prodotti. L'assenza di solventi e l'impiego di una produzione in continuo porta inoltre ad una minore produzione di scarti e ad un semplice recupero del catalizzatore, che può poi essere riutilizzato successivamente.

Recentemente, Aquivion[®] è stato utilizzato da Karam et.al. [26] in forma non supportata come catalizzatore eterogeneo nelle reazioni di oligomerizzazione del glicerolo. Il notevole interesse legato a questo processo è legato all'impiego dei prodotti in ambito cosmetico, alimentare e farmaceutico. Come per la sintesi della maggior parte dei pirroli, le principali difficoltà sono legate alla selettività di reazione: numerose reazioni secondarie (disidratazione, deidrogenazione, ecc...) sono infatti possibili sia in ambiente acido che in ambiente basico. Sono

inizialmente stati studiati in maniera particolare solidi in cui siti ad elevata forza acida sono eterogeneizzati sulla superficie, tuttavia essi hanno presentato numerosi inconvenienti. Catalizzatori con siti acidi solfonici eterogeneizzati su silice si sono dimostrati instabili in glicerolo puro a causa del rilascio di acqua durante la reazione che ne causava la disattivazione. Caso analogo per le zeoliti, sensibili alle minime tracce di impurezza del glicerolo di partenza. Sono state perciò testate resine a scambio ionico tradizionali, ma la forte instabilità termica alle temperature di reazione ne ha fortemente ridotto l'attività già dopo pochi cicli. È stato quindi testato l'utilizzo di Aquivion® PFSA non disperso in forma di polvere o pellet. In Figura 1.18 viene riportato uno schema di reazione semplificato.

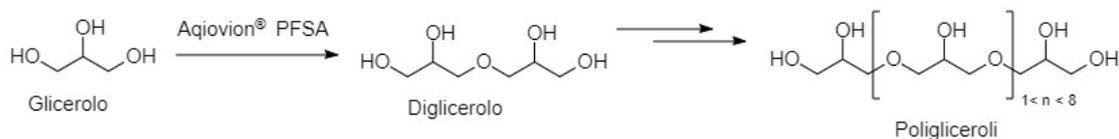


Figura 1.18: Oligomerizzazione del glicerolo.

Attraverso l'utilizzo di Aquivion® si sono ottenuti non solo notevoli miglioramenti, sia per quanto riguarda la selettività di reazione, che in termini di attività catalitica, dimostrando maggior conversione rispetto ai materiali precedentemente testati. Il catalizzatore ha inoltre dimostrato inoltre elevata stabilità nelle condizioni di reazione e una possibilità di riutilizzo fino a 10 volte prima di dimostrare un calo delle prestazioni.

Un utilizzo ulteriore delle resine acide in ambito catalitico ne prevede la funzionalizzazione a scopo di impiego come catalizzatori acidi di Lewis, composti di particolare importanza in sintesi organica. Storicamente, i primi composti utilizzati a questo scopo furono i triflati delle terre rare, in seguito sostituiti con triflati di metalli di transizione a causa del loro minor costo. È stato quindi recentemente studiato [27] l'impiego di resine a scambio ionico funzionalizzate come Nafion-Fe e Nafion-Ga come acidi di Lewis, preparati inizialmente attraverso uno scambio cationico a partire da Nafion-K e da precursori alogenati dei metalli. A causa della bassissima sostenibilità ambientale che caratterizzava quest'ultimo processo, Tassani et.al. [28] hanno successivamente messo a punto una preparazione di sistemi Aquivion-Fe e Aquivion-Ga a minor impatto ambientale, testando poi questi catalizzatori nella reazione di acilazione di

Friedel-Craft. I risultati ottenuti per i catalizzatori a base di Aquivion® nell'acilazione di eterocicli elettron-ricchi, in assenza di solvente o utilizzando l'agente acilante come solvente stesso, sono di gran lunga superiori a quelli ottenuti per i compositi di Nafion™, permettendo di ottenere rese elevate, con una facile separazione di prodotti puri e una minima produzione di scarti.

Con lo scopo di migliorare l'accessibilità dei siti acidi dell'Aquivion®, Fang et.al. hanno proposto la sintesi di compositi Aquivion®/SiO₂ mediante metodo sol-gel, analogamente a quanto fatto per il Nafion™ all'interno dei compositi NAFION-SAC13. La sintesi è effettuata non utilizzando acidi inorganici, ma bensì la forte acidità della resina a scambio ionico, che causa l'idrolisi acida e la condensazione dell'orto silicato tetraetile (TEOS), precursore della silice all'interno del sistema. Ciò permette un fissaggio dei gruppi acidi solfonati al reticolo mediante legami covalenti o interazioni ioniche elettrostatiche. La resina all'interno del sistema agisce inoltre da templante disponendosi sulla superficie delle nanoparticelle. Il composito finale dimostra quindi buona area superficiale specifica (300-350m²/g) ed una struttura mesoporosa composta da nanoparticelle di silice amorfa di dimensioni comprese tra 10-20nm. Analogamente a quanto avviene per i compositi di Nafion™, il composito dimostra una stabilità termica maggiore rispetto a quella della singola resina a scambio ionico.

I compositi Aquivion/SiO₂ sono quindi stati testati nell'eterificazione diretta del glicerolo con n-butanolo [27]. Siccome i gruppi solfonati risultano molto più accessibili ai reagenti, questi materiali dimostrano un'elevatissima attività catalitica, con elevatissima selettività nei confronti dell'eterificazione diretta. Ciò determina migliori risultati rispetto ai catalizzatori commerciali omogenei ed eterogenei e ne ha determinato la ricerca di un impiego in reazioni similari.

Reazioni di eterificazione, idrolisi e condensazione come quelle riportate in precedenza necessitano di catalisi acida e sono ampiamente sfruttate dalla bioraffineria nell'ambito della trasformazione delle biomasse in prodotti chimici a elevato valore aggiunto. Le elevate prestazioni dimostrate li ha resi catalizzatori preferenziali all'interno di questo ambito, nel quale l'elevata acidità dei gruppi solfonici della resina unita all'elevata area superficiale della silice, determina un'elevata attività catalitica. Negli ultimi tempi, infatti, Dou et.al. hanno riportato

l'impiego di compositi mesoporosi Aquivion/SiO₂ per la catalisi della reazione di eterificazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) con terbutanolo al fine di sintetizzare additivi per biodiesel. Il prodotto 5-(terbutossimetil)-furfurale (tBMF) viene ottenuto con una resa del 66% e conversione del 78% a 90°C dopo 3h, riducendo notevolmente la quantità di sottoprodotti generati dall'oligomerizzazione dell'HMF rispetto ai processi precedenti che utilizzavano catalisi acida omogenea [34].

1.7 Sintesi Spray-Freeze-Drying di materiali porosi

Un'interessante tecnica alternativa di sintesi di materiali porosi è il metodo Spray-Freeze-Drying (SFD), rappresentata schematicamente in Figura 1.19.

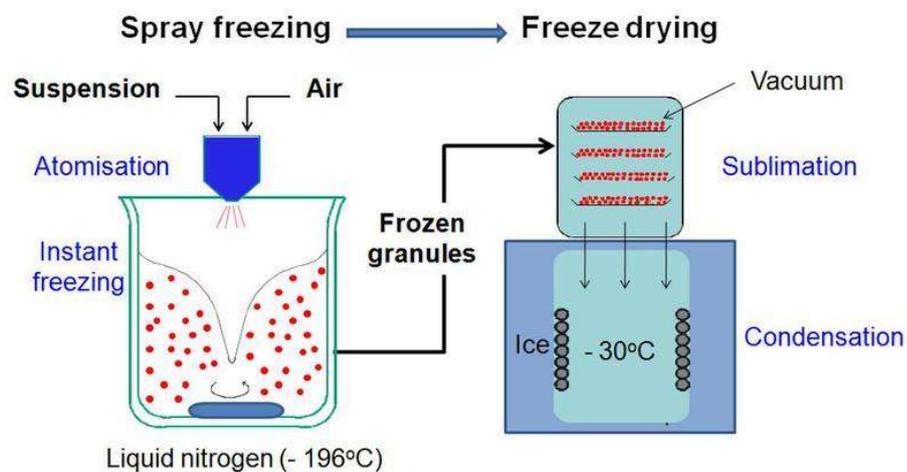


Figura 1.19: schema rappresentativo del processo di Spray-Freeze-Drying in azoto liquido.

Esso consiste nell'atomizzazione di una soluzione o di una dispersione colloidale all'interno di azoto liquido, ghiaccio secco o altre tecniche criogeniche, e nella successiva eliminazione del solvente tramite sublimazione [36]. Quest'ultima fase del processo viene condotta a pressioni molto basse ($\leq 0,006$ atm per l'acqua) per promuovere la sublimazione diretta da fase solida, evitando la liquefazione del solvente.

La formazione della struttura porosa è infatti strettamente legata alla sublimazione dei cristalli di ghiaccio. In fase di congelamento a basse temperature, infatti, la solubilità del soluto all'interno del liquido cala drasticamente, comportando l'esclusione di esso dal reticolo del ghiaccio. La sublimazione di quest'ultimo lascia un reticolo poroso di molecole o particelle di soluto ad elevata area superficiale. La formazione di materiali porosi ad elevata

area superficiale rende particolarmente adatto questo metodo alla produzione di catalizzatori innovativi, dato che proprio l'area superficiale è uno dei parametri chiave per determinare l'attività di un catalizzatore.

Dimensione e struttura dei pori dipendono fortemente da diversi parametri, come tipo di solvente, concentrazione di soluto e temperatura di congelamento. Quest'ultima risulta di particolare importanza in quando temperature di congelamento molto basse (con azoto liquido a -196°C) si ottengono strutture a porosità fine. Ciò è dovuto al fatto che i cristalli di ghiaccio, formandosi molto più velocemente, non hanno tempo di accrescere in dimensione.

Vantaggio principale di questa tecnica di sintesi è la possibilità di lavorare con composti termicamente e chimicamente labili. Lavorando in semplice soluzione e in condizioni criogeniche l'integrità delle molecole termolabili non viene compromessa. Inoltre, l'enorme velocità dei processi di granulazione e solidificazione impedisce fenomeni di trasferimento di materia, impedendo la formazione di gradienti di concentrazione, segregazione di fasi o agglomerazioni. Nonostante ciò, questo metodo necessita di enormi quantità di energia e tempo necessari a completare il processo. Dal punto di vista economico, infatti, la tecnica Spray-Freeze-Drying è caratterizzato da costi elevati (30-50 volte più costosa del metodo Spray Drying, il più semplice e comune metodo di granulazione) e per questo motivo il suo impiego è limitato ad applicazioni ad elevato valore aggiunto in ambito farmaceutico, cosmetico e della chimica fine [36].

Come riportato nei capitoli precedenti le resine a scambio ionico, ed in particolare l'Aquivion[®] PFSA, si sono dimostrate catalizzatori acidi eccellenti per una vasta quantità di reazioni, dimostrando però un'area superficiale pressoché nulla. Attraverso la preparazione di miscele, costituite da dispersioni acquose di Aquivion[®] PFSA e da una sospensione colloidale di una qualsiasi matrice porosa, è possibile sintetizzare mediante questo metodo catalizzatori composti in cui la fase attiva è dispersa sulla superficie porosa del supporto.

Nel caso particolare di questo elaborato di tesi, vengono effettuate le granulazioni di diverse sospensioni contenenti ossidi vari (silice, titania e zirconia) e Aquivion[®] PFSA. Modulando la quantità di resina presente in sospensione, è stato possibile

andare a produrre compositi a diverso carico di fase attiva (20, 30 e 40% w/w) per ciascuno degli ossidi indagati, permettendo di studiare, oltre all'effetto dell'ossido, l'effetto della dispersione della resina sull'attività catalitica dei vari compositi. Lo scopo dell'elaborato è stato quindi quello di testare le proprietà catalitiche di questi materiali sulla catalisi di una reazione a cascata dal furfurale a prodotti ad elevato valore aggiunto (isopropil levulinato e γ -valerolattone) in un singolo reattore.

Bibliografia

- [1] L. Bretschger, K. Pittel, "*Twenty Key Challenges in Environmental and Resource Economics*", Environ Resour Econ (Dordr), p. 1-26, 2020.
- [2] S. V. Efremova, "*Rice Hull as a Renewable Raw Material and Its Processing Routes*", Russian Journal of General Chemistry, vol. 82, no. 5, pp. 999–1005, 2012.
- [3] M. J. Climent, A. Corma, and S. Iborra, "*Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts*", Green Chem., vol. 13, no. 3, pp. 520–540, 2011.
- [4] J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, and A. Sepúlveda-Escribano, "*Transformations of biomass-derived platform molecules: From high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing*", Chem. Soc. Rev., vol. 40, no. 11, pp. 5266–5281, 2011.
- [5] J. J. Bozell and G. R. Petersen, "*Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's 'top 10' revisited*", Green Chem., vol. 12, no. 4, pp. 539–554, 2010.
- [6] A. Gandini and M. N. Belgacem, "*Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*", Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [7] G. G. Millán, R. P. B. Ashok, P. Oinas, J. Llorca, H. Sixta, "*Furfural production from xylose and birch hydrolysate liquor in a biphasic system and techno-economic analysis*", Biomass Conversion and Biorefinery, 2020.
- [8] A. S. Dias, S. Lima, M. Pillinger, and A. A. Valente, "*Modified versions of sulfated zirconia as catalysts for the conversion of xylose to furfural*", Catal. Letters, vol. 114, no. 3–4, pp. 151–160, 2007.

- [9] X. Li, P. Jia, T. Wang, “*Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals*”, ACS Catal. 2016, no. 6, pp. 7621–7640, 2016.
- [10] L. Hu, G. Zhao, W. Hao, X. Tang, Y. Sun, L. Lin, S. Liu, “*Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes*”, RSC Adv., no. 2, 11184-11206, 2012.
- [11] P. Bhaumik, P. L. Dhepe, “*Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates*”, Catalysis Reviews, No. 58:1, pp. 36-112, 2016.
- [12] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sa´daba, M. Lopez Granados, “*Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels*”, Energy Environ. Sci., No. 9, 1144,2016.
- [13] M. Douthwaite, X. Huang, S. Iqbal, P. J. Miedziak, G. L. Brett, S. A. Kondrat, J. K. Edwards, M. Sankar, D. W. Knight, D. Bethell, G. J. Hutchings, “*The controlled catalytic oxidation of furfural to furoic acid using AuPd/Mg(OH)2*”, Catal. Sci. Technol., No. 7, pp. 5284-5293, 2017.
- [14] H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos and P. A. Jacobs, “*Furfural and Derivatives*”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [15] B. Chen, F. Li, Z. Huang, T. Lu, Y. Yuan and G. Yuan, Integrated Catalytic “*Process to Directly Convert Furfural to Levulinate Ester with High Selectivity*”, ChemSusChem, No. 7, pp. 202-209, 2014.
- [16] T. Ayusawa, S. Mori, T. Aoki and R. Hamana, *US pat. N. 4598159*, Date: 1986.
- [17] M. Audemar, Y. Wang, D. Zhao, S. Royer, F. Jérôme, C. Len, K. De Oliveira Vigier, “*Synthesis of Furfuryl Alcohol from Furfural: A Comparison between Batch and Continuous Flow Reactors*”, Energies, No. 13, pp. 1002, 2020.
- [18] T. Komanoya, K. Nakajima, M. Kitano, M. Hara, “*Synergistic Catalysis by Lewis Acid and Base Sites on ZrO₂ for Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction*”, J. Phys. Chem. C, No. 119, pp. 26540–26546, 2015.
- [19] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, “*Catalysis as a Foundational Pillar of Green Chemistry*”, Applied Catalysis A: General, No. 22, pp. 3-13, 2001.

- [20] P. Gupta, S. Paul, "Solid Acids: Green alternatives for acid catalysis" Catal. Today, No. 236, pp. 153-170, 2014.
- [21] V. Arcella, T. Troglia, A. Ghielmi, "Hyflon Ion Membranes for Fuel Cells", Ind. Eng. Chem. Res. 44, pp. 7646-7651, 2005.
- [22] S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, "Thermal Stability of NafionTM in Simulated Fuel Cell Environments", J. Electrochem. Soc., No. 143, pp.1498-1504, 1996.
- [23] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, "Superacids", Science 206, pp. 13-20, 1979.
- [24] M.A. Harmer, W.E. Farneth, Q. Sun, "High Surface Area NafionTM Resin/Silica Nanocomposites: A New Class of Solid Acid Catalyst", J. Am. Chem. Soc., No. 118, pp. 7708-7715, 1996.
- [25] K. Prater, "Polymer electrolyte fuel cells: a review of recent developments", J. Power Sources, No. 29, pp. 239–250, 1990.
- [26] A. Karam, N. Sayoud, K. D. O. Vigier, J. Lai, A. Liebens, C. Oldani, F. Jerome, "Impact of shaping Aquivion PFSA on its catalytic performances", J. Mol. Catal. A: Chem., No. 422, pp. 84-88, 2016.
- [27] W. Fang, S. Wang, A. Liebens, F. De Campo, H. Xu, W. Shen, M. Peratitus, J. M: Clacens, "Silica-immobilized Aquivion PFSA superacid: application to heterogeneous direct etherification of glycerol with n-butanol" Cat. Sci. Technol., No. 5, pp. 3980-3990, 2015.
- [28] R. Tassini, V. D. Rathod, S. Paganelli, E. Balliana, O. Piccolo, "Impact of shaping Aquivion PFSA on its catalytic performances" J. Mol. Catal. A: Chem., No. 411, pp. 257-263, 2016.
- [29] M. A. Harmer, Q. Sun, A. J. Vega, W. E. Farneth, A. Heidekum, W. F. Hoelderich, "Bio-diesel preparation from waste oil using cation exchange resin as heterogeneous catalyst", Green Chem., No. 6, pp. 7-14, 2000.
- [30] Q. Sun, M. A. Harmer, W. E. Farneth, "An Extremely Active Solid Acid Catalyst, Nafion Resin/Silica Composite, for the Friedel–Crafts Benzylolation of Benzene and p-Xylene with Benzyl Alcohol" Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 5541-5544.
- [31] C.B. Campbell, A. Onopchenko, D. C. Young, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 642-647.

- [32] R. Bacile, G. Fornasari, S. Albonetti, S. Andreoli, S. Ortelli, “*Catalizzatori a base di Aquivion® PFSA per la produzione di etilene*” - tesi di laurea sperimentale;
- [33] L. Bianchi, E. Ballerini, M. Curini, D. Lanari, A. Marrocchi, C. Oldani, L. Vaccaro, ACS Sustainable Chem. Eng. 3 (2015) 1873-1880.
- [34] Y. Dou, M. Zhang, S. Zhou, C. Oldani, W. Fang, Q. Cao, “*Etherification of 5-Hydroxymethylfurfural to Biofuel Additive Catalyzed by Aquivion® PFSA Modified Mesoporous Silica*”, European Journal of Inorganic Chemistry, Issue 33, pp. 3706-3716, 2018.
- [35] L. Qian, H. Zhang, “*Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nano-structured materials*”, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Vol. 86, Issue 2, pp. 172-184, 2010.
- [36] T. L. Rogers, J. Hu, Z. Yu, K. P. Johnston, R. O. Williams, “*Development and Characterization of a Scalable Controlled Precipitation Process to Enhance the Dissolution of Poorly Water-Soluble Drugs*”, Int. J. Pharm., No. 242, pp. 93-100, 2002.
- [37] M. Galbe, O. Wallberg, “*Pretreatment for biorefineries: a review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials*”, Biotechnology for Biofuels, Vol. 12, No. 294, 2019.
- [38] H. G. Bernal, P. Benito, E. Rodríguez-Castellón, A. M. Raspolli Galletti, T. Funaioli, “*Synthesis of isopropyl levulinate from furfural: Insights on a cascade production perspective*”, Applied Catalysis A, General 575, pp. 111-119, 2019.

CAPITOLO 2: Materiali e metodi

L'attività sperimentale riportata in questo elaborato di tesi è stata svolta presso i laboratori del dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", internamente all'interno del gruppo di ricerca di Sviluppo di processi Catalitici dell'università di Bologna. La sintesi dei catalizzatori tramite Spray-Freeze-Drying è stata tuttavia effettuata presso l'Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici (ISTEC-CNR) di Faenza. Le dispersioni di Aquivion® PFSA utilizzate al fine della preparazione dei catalizzatori sono state fornite da Solvay Specialty Polymers.

I catalizzatori prodotti sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche analitiche al fine dello studio delle proprietà chimico-fisiche come morfologia e area superficiale, porosità, acidità di Bronsted e stabilità termica. I materiali compositi sintetizzati sono stati poi testati in autoclave (impianto discontinuo) come catalizzatori acidi eterogenei per la conversione one-pot del furfurale ad isopropil levulinato e γ -valerolattone, composti a maggior valore aggiunto.

2.1 Materie prime utilizzate

In Tabella 2. vengono elencate le materie prime utilizzate all'interno di questo elaborato di tesi.

Tabella 2.1: materie prime utilizzate.

<i>Composto</i>	<i>Stato fisico</i>	<i>PM</i> [g/mol]	<i>Purezza</i> [%]	<i>Produttore</i>
<i>Furfurale</i>	Liquido giallo	96,085	99	Sigma-Aldrich
<i>Furfuril alcol</i>	Liquido giallo-arancio	98,1	99	Sigma-Aldrich
<i>2-Propanolo</i>	Liquido incolore	60,1	99,5	Sigma-Aldrich
<i>Aquivion PW65-S</i>	Solido bianco	-	-	Solvay Specialty Polymers
<i>SiO₂ LUDOX HS-40</i>	Solido bianco	60,08	40	Sigma Aldrich
<i>TiO₂ – P25</i>	Solido bianco	79,866	99,50	Evonik Aeroxide® TiO ₂

$Zr(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$	Solido bianco	249,246	99,99	Sigma Aldrich
NH_3	Liquido incolore	17,031	32	Sigma Aldrich
$NaOH$	Pellets	39,997	99	Sigma Aldrich

2.2 Sintesi di ZrO_2 nanoparticellare

La seguente preparativa si riferisce alla produzione di 8g di ZrO_2 tetragonale.

Un'aliquota di circa 17g di $Zr(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ viene portata in soluzione in 220mL di acqua mediante agitazione vigorosa e leggero riscaldamento. La soluzione viene poi lasciata gocciolare tramite imbuto gocciolatore in un pallone contenente 130mL di soluzione acquosa di ammoniaca 5M mantenuta in vigorosa agitazione. L'unione delle sue soluzioni deve essere fatta lentamente (all'incirca 1 goccia ogni 1-1,5s) al fine da permettere una precipitazione ottimale dello zirconio idrossinitrato in forma adatta a dare, in seguito a calcinazione, zirconia in forma tetragonale. Il precipitato si presenta come un flocculato di colore bianco e si nota inoltre come la precipitazione avvenga già all'interno del collo dell'imbuto a causa dei vapori di ammoniaca, causandone l'otturazione e l'interruzione del gocciolamento. È perciò importante monitorare il sistema in questa fase, cercando di rompere l'otturazione con la punta di una Pasteur.

Terminata l'unione delle due soluzioni, il sistema viene messo in agitazione, monitorandone periodicamente il pH: la formazione dello zirconio idrossinitrato causa, infatti, un calo del pH dovuto al sequestro degli ioni idrossilici in soluzione. Una volta arrivati a pH 10-11, la soluzione viene portata ad ebollizione e mantenuta a riflusso tramite il montaggio di un tubo refrigerante in testa al pallone e di un bagno riscaldante di olio di silicone. Il pH del sistema viene mantenuto costante tramite l'aggiunta di ammoniaca concentrata al sistema. Al fine di automatizzare maggiormente la preparazione, l'aggiunta viene effettuata automaticamente tramite una pompa volumetrica a portata regolabile. In tutte le sintesi effettuate 2,8mL/h è sempre risultata una portata ottimale per poter mantenere il sistema a pH 9-11 in tutto l'intervallo di digestione di 24-48h.

Al termine della digestione il precipitato viene filtrato su Buchner, lavato con una soluzione di ammoniaca 0,5M ed essiccato in stufa a 100°C per una notte.

Terminato l'essiccamento, il composto viene tritato all'interno di un mortaio e posto in muffola per la calcinazione. La programmata di temperatura seguita è 5°C/min fino a 500°C, stasi di 12h e raffreddamento naturale.

2.3 Preparazione dei catalizzatori per Spray-Freeze-Drying (SFD)

Questa tecnica consiste nell'atomizzazione di una dispersione ricca in supporto e fase attiva direttamente in azoto liquido, e nella successiva sublimazione del solvente. In quest'ultimo passaggio risiede il vantaggio principale di questa tecnica: la sublimazione del solvente conduce alla formazione di un sistema poroso ad elevata area superficiale. Il metodo si compone quindi di tre fasi: la preparazione della miscela da atomizzare, l'atomizzazione in azoto liquido e la rimozione del solvente tramite sublimazione.

I. Preparazione delle miscele:

La preparazione delle sospensioni relative a ciascuno è riportata all'interno del "CAPITOLO 3: risultati e discussioni". A titolo di esempio viene comunque riportata la preparazione del composito Aquivion®/silice a partire da una dispersione commerciale di silice colloidale (LUDOX HS40). Questa è stata trattata con resina a scambio ionico (DOWEX 50x8), allo scopo di ridurre il pH. Il pH della dispersione di silice iniziale, infatti, si aggira attorno a valori pari a 10 e l'aggiunta della dispersione acida di Aquivion® avrebbe portato ad una flocculazione pressoché istantanea. Per questo, la silice colloidale è stata portata a pH 4. L'acidificazione ad opera della resina a scambio ionico è avvenuta mediante scambio degli ioni Na⁺ presenti nella sospensione colloidale con ioni H⁺.

Una volta acidificata, la dispersione di silice è stata diluita fino ad un 20% in peso e aggiunta goccia a goccia ad una dispersione, anch'essa precedentemente diluita (si passa da 25% commerciale a 20% in peso), di fase attiva fino ad ottenere un rapporto 30/70 Aquivion®/Silice. La sospensione ottenuta è stata poi posta in bottiglie cilindriche di polipropilene assieme a sfere zirconia di diametro 5mm, poste a loro volta su rulli rotanti per 24h (ball milling).

II. Atomizzazione delle miscele in azoto liquido:

La sospensione, mantenuta in agitazione magnetica, viene aspirata all'interno di un tubo di diametro 5mm attraverso una pompa peristaltica impostata a 40rpm. Esso scorre fino a raggiungere un ugello (diametro 100 μ m), dal quale fuoriesce in contemporanea ad un flusso di azoto alla pressione di 0,4bar. Ciò permette l'atomizzazione della sospensione all'interno di un beaker contenente azoto liquido (T=-196°C) in agitazione, che causa il congelamento istantaneo delle microgocce. Durante questo processo è stato necessario assicurarsi che la sospensione non congelasse sull'ugello, causandone l'ostruzione, perciò l'ugello è stato tenuto costantemente in movimento. Questo processo è stato condotto utilizzando il sistema LAB-SCALE granulator LS-2, in Figura 2.1. Le particelle ghiacciate ottenute alla fine di questa fase sono state rimosse dal beaker di azoto e poste su appositi piatti metallici che vengono poi inseriti nella camera di liofilizzazione.



Figura 2.1: sistema Spray-Freeze-Drying LAB-SCALE granulator LS-2 utilizzato.

III. Rimozione del solvente per sublimazione:

Le particelle congelate ottenute in seguito all'atomizzazione della sospensione sono state sottoposte ad un processo di liofilizzazione allo scopo di rimuovere il solvente tramite sublimazione. Essa inizia alla pressione di 1,5mbar ed alla temperatura di -1°C, che viene gradualmente innalzata fino a 25°C, incrementando la velocità di sublimazione. Di cruciale importanza è il fatto che la temperatura del granulato non superi gli 0°C prima che la pressione non abbia

raggiunto i 6mbar (punto triplo dell'acqua). Se ciò fosse avvenuto si sarebbe verificato uno scioglimento del ghiaccio, con conseguente collasso del granulato. Raggiunto il punto triplo il solvente sublima, lasciando inalterata la struttura delle polveri ottenuta da granulazione. La durata complessiva del processo è stata di 48 ore e le polveri micrometriche ottenute sono state scaricate per poi essere sottoposte ai trattamenti termici di stabilizzazione e ai test di caratterizzazione.

Le polveri ottenute vengono poi sottoposte a calcinazione in stufa, impostata in riscaldamento a 2°C/min fino a 300°C, stasi isoterma di 180min a 300°C e raffreddamento naturale.

2.4 Scambio ionico dei compositi Aquivion®-silice

Analogamente a quanto riportato da Tassani et.al. è stato effettuato uno scambio ionico dei protoni appartenenti ai gruppi solfonici della resina con ioni metallici. La preparazione di questi catalizzatori compositi a base di Aquivion® scambiato e SiO₂ differisce unicamente per il primo step di preparazione della miscela. La sospensione di Aquivion® viene infatti posta, prima di essere unita a quella di silice, in un pallone in presenza del metallo desiderato in quantità stechiometriche dipendenti dal catalizzatore che si vuole ottenere. I parametri rilevanti sono:

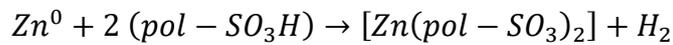
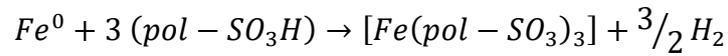
- *Carico acido dell'Aquivion® utilizzato (CA):*

L'Aquivion® viene ottenuto tramite la copolimerizzazione radicalica di tetrafluoroetilene (TFE) e sulfonil-fluoruro-viniletere (CF₂=CF-(CF₂)₂-SO₃H (SFVE)). La sua acidità è quindi strettamente legata alla quantità di comonomero SFVE utilizzata nel processo di copolimerizzazione e viene indicata nel prodotto commercializzato tramite il carico acido, ovvero le mmol di siti attivi per grammi di polimero (mmol-SO₃H/g_{polimero}). All'interno delle sintesi finora effettuate è stato utilizzato utilizzato Aquivion® D66 CA=1,51mmol/g. Tuttavia esso risulta poco reperibile commercialmente, perciò in seguito si utilizzerà Aquivion® D75 CA=1,28mmol/g.

- *Stato di ossidazione e metallo utilizzato (n):*

Vengono per ora indagati Ferro, presente all'interno del catalizzatore come Fe³⁺, e Zinco, presente all'interno come catalizzatore come Zn²⁺. Al fine del bilancio della carica essi verranno coordinati da rispettivamente

da tre (Fe^{3+}) e due (Zn^{2+}) gruppi solfonati. Sotto vengono riportate le reazioni di scambio per ciascuno dei due metalli:



- *Percentuale di scambio desiderato ($\%_{scambio}$):*

Vengono per ora indagati gli effetti di una percentuale di scambio del 100%, in cui teoricamente tutti i siti solfonati vanno a coordinare cationi dei rispettivi metalli.

La quantità di metallo da utilizzare risulterà quindi calcolata come:

$$m = MM_{metallo} * \frac{1}{n} (m_{polimero} * CA * \%_{scambio})$$

Essa viene quindi posta in un pallone e lasciata con la sospensione di Aquivion® a 90°C per 24h. La sospensione ottenuta viene poi riportata al peso iniziale mediante aggiunta di acqua. I passaggi successivi di preparazione risultano poi essere gli stessi dei catalizzatori non scambiati.

2.4.1 Misure di Potenziale Zeta – Electrophoretic Light Scattering (ELS)

Al fine di determinare la stabilità delle sospensioni, esse vengono sottoposte a misura del Potenziale Z tramite lo strumento Zetasizer nano ZPS modello Malver instrument UK ZEN5600 prima e dopo l'eterocoagulazione. La tecnica ELS (Electrophoretic Light Scattering) alla base di questa misura permette di valutare la mobilità elettroforetica, che viene successivamente convertita nel valore di potenziale Zeta tramite approssimazione di Smoluchowski. Il campione opportunamente diluito è posto all'interno di una cella contenente due elettrodi, che tramite l'applicazione di una differenza di potenziale generano un campo elettrico. Le particelle in sospensione, prima soggette al moto browniano, risentono del campo, e migrano verso l'elettrodo di carica opposta con una data velocità. Questa velocità di migrazione è denominata "mobilità" ed è strettamente legata al potenziale Zeta delle particelle. I valori di questo potenziale vengono inoltre utilizzati per valutare la stabilità colloidale delle sospensioni. Valori elevati di potenziale (>25mV), sia in positivo che in negativo, garantiscono stabilità in

quanto le repulsioni elettrostatiche ostacolano l'aggregazione delle particelle disperse. Al contrario, valori di potenziale Zeta bassi (<25mV) causano la formazione di coaguli o flocculi, in quanto vanno a prevalere le forze attrattive.

Lo strumento Zetasizer nano ZPS è munito inoltre di un autotitolatore automatico, permettendo così di effettuare studi sull'influenza del pH sul potenziale Zeta della sospensione. Ciò consente inoltre di trovare il punto isoelettrico, ovvero il valore di pH a cui il potenziale è nullo, corrispondente alla massima destabilizzazione del sistema colloidale a causa della mancanza di forze elettrostatiche repulsive. Lo svolgimento dello studio del potenziale in funzione del pH prevede l'utilizzo di 10mL di sospensione opportunamente diluita (0,01-0,005% in peso) e di soluzioni KOH e HCl (0,1M e 0,01M) al fine della variazione del pH.

2.5 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori ottenuti mediante i metodi di sintesi descritti in precedenza sono stati sottoposti a diverse analisi ai fini di determinarne le proprietà chimico-fisiche ed acquisire i dati necessari ad una corretta interpretazione dell'attività e del meccanismo catalitico.

2.5.1 Microscopia elettronica a scansione a dimensione di campo (SEM-FEG)

Il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo SEM-FEG (Carl Zeiss Sigma NTS, GmbH Oberkochen, Germany) ha consentito di studiare la morfologia e la distribuzione granulometrica dei granuli ottenuti tramite Spray-Freeze-Drying. Esso utilizza un fascio di elettroni che, collimato e focalizzato su un punto preciso del campione va ad interagire con i suoi atomi, generando fasci di elettroni secondari (SE) e retro-diffusi (BSE) (Figura 2.2), che vengono rilevati da un detector e utilizzati al fine di comporre un'immagine ingrandita della morfologia della superficie irradiata. L'immagine ottenuta è caratterizzata da elevata risoluzione e grande profondità di campo e viene costruita punto per punto, spostando il raggio elettronico.

La varietà di segnali generati dall'interazione tra fascio e campione può fornire ulteriori informazioni, oltre alla morfologia dell'area illuminata. Questa è infatti generata dagli elettroni secondari, i quali sono generati dall'urto con gli atomi più superficiali e caratterizzati da una bassa energia (0-5eV). Gli elettroni retro-diffusi

sono invece causati dall'impatto del fascio con gli atomi costituenti (e quindi più interni) del campione e caratterizzati da alta energia ($>50\text{eV}$). L'intensità della retrodiffusione è attribuibile alla densità elettronica degli atomi del campione, motivo per cui il detector ad elettroni diffusi può identificare discontinuità nella composizione.

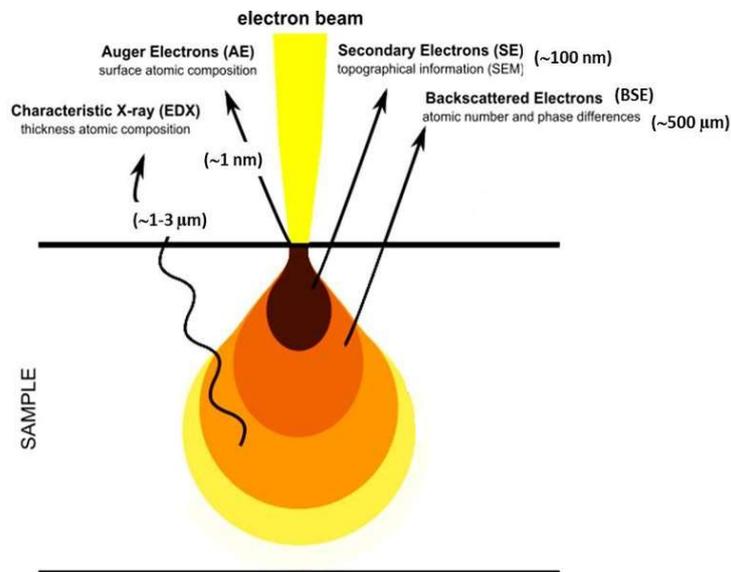


Figura 2.2: cono di interazione tra raggio elettronico e superficie del campione e tipi di segnali ottenuti.

Un'ulteriore tecnica associata al SEM è la spettroscopia EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). L'impatto di elettroni ad alta energia con gli atomi del campione può generare l'emissione di elettroni da gusci elettronici interni, causando la formazione di una vacanza. Al fine della compensazione di quest'ultima, un elettrone decade da un guscio elettronico più esterno emettendo un fotone con lunghezza d'onda identificativa dell'atomo emettitore. Ciò fa sì di poter determinare la composizione puntuale del campione.

Al fine della preparazione di campioni per le analisi alcuni granelli di polvere sono stati depositi su un supporto (stub) rivestito da uno strato adesivo al carbonio, ricoperti da un sottile strato di oro (2,5nm) per aumentare la conducibilità del sistema, evitando l'accumulo di cariche elettrostatiche derivante dal fascio elettronico incidente e favorendo quindi la nitidezza delle immagini.

2.5.2 Misure di area superficiale (BET)

Al fine di valutare l'area superficiale specifica (ASS), in termini m^2/g , del catalizzatore prodotto viene utilizzato lo strumento Fisons Sorpty 1750. La misura si basa sull'adsorbimento reversibile (fisisorbimento) di un gas inerte come l'azoto sulla superficie del campione al fine di creare su di esso uno strato sottile di gas, quanto più possibile tendente ad un monolayer. Questo fenomeno risulta essere favorito a basse temperature e l'analisi viene infatti effettuata a $-196^\circ C$. Allo scopo di una maggiore precisione il campione subisce, all'interno dello strumento, una prima fase di trattamento sottovuoto e una seconda fase di riscaldamento a $120^\circ C$ al fine di eliminare l'umidità residua. La determinazione dell'area superficiale specifica avviene tramite modello BET (Brunauer, Emmet e Teller), secondo le equazioni:

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

Equazione della retta in cui:

V = volume totale adsorbito;

V_m = volume di saturazione con un monolayer di molecole;

P = pressione del gas adsorbito;

P_0 = pressione di saturazione del gas (p^*);

C = costante BET, strettamente legata alla forza dell'interazione tra primo layer e superficie.

Conoscendo tutte le variabili è possibile ricavare V_m , che permette di ricavare l'area superficiale specifica (S_{BET}) tramite l'equazione:

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

Dove:

V_0 = volume molare del gas;

N_A = numero di Avogadro;

A_{N_2} = sezione della molecola di azoto (0,162nm²);

g = massa del campione analizzato.

2.5.3 Analisi Termogravimetrica (TGA)

Viene utilizzata per valutare la stabilità termica dei compositi a base di Aquivion®. Le analisi sono state effettuate mediante strumento TA Instruments SDT Q600, in programmata di temperatura (rampa di riscaldamento 10°C/min, stasi di 5min a 800°C) in flusso di aria. In questo modo è possibile determinare la temperatura a cui la fase attiva si decompone e, misurando la perdita di peso complessiva al termine dell'analisi, determinare il carico effettivo di Aquivion® ottenuto dalla sintesi.

2.5.4 Diffrazione ai raggi X (XRD)

Questa tecnica di caratterizzazione possiede l'enorme vantaggio di non essere distruttiva, ed è stata impiegata al fine di studiare fasi presenti e cristallinità delle polveri. Essa risponde alla legge di Bragg, che descrive il fenomeno di diffrazione dato da un fascio di raggi X incidente sulla superficie di un cristallo avente reticolo cristallino di dimensioni comparabili alla lunghezza d'onda della radiazione.

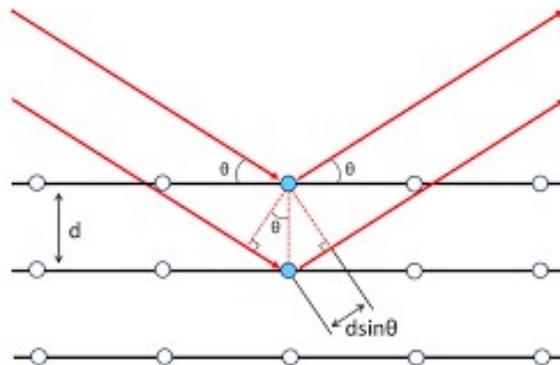


Figura 2.3: Schematizzazione del processo di diffrazione. θ angolo di incidenza, d distanza interplanare, λ lunghezza d'onda della radiazione incidente.

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

La diffrazione genera infatti una deviazione nella traiettoria di propagazione delle onde che viene rilevata solamente in caso di interferenza costruttiva dei raggi diffratti. Nota la lunghezza d'onda del fascio (λ), l'interferenza costruttiva verrà

osservata per gli angoli di incidenza (θ) ai quali la differenza di cammino ottico generata dalla deviazione ($2d \cdot \sin(\theta)$) è multiplo intero della lunghezza d'onda ($n\lambda$, dove n è un numero intero). In Figura 2.3 viene riportato una rappresentazione semplificata del fenomeno. Per gli angoli di incidenza in cui non è soddisfatta la legge di Bragg le onde, successivamente alla deviazione dovuta alla diffrazione, si troveranno fuori fase e viene osservata interferenza distruttiva. Lo strumento utilizzato è il PANalytical Xpert con detector Xcelerator. I diffrattogrammi dei campioni analizzati (intensità del raggio diffratto in funzione dell'angolo di incidenza) sono confrontati con quelli di riferimento contenuti nei database, al fine di determinare la fase cristallina presente, identificando la posizione dei riflessi che corrispondono a determinati indici di Miller. Le analisi vengono effettuate a temperatura ambiente, utilizzando una sorgente di raggi X composta da un anodo di rame ($K\alpha$, $\lambda=1,5418^\circ$). Le misure vengono condotte tra valori di 2θ tra i 5° e gli 80° , con uno step size di $0,05^\circ$ e time per step di 15s.

2.6 Test catalitici

L'attività catalitica dei composti a base di Aquivion[®] è stata studiata nella reazione a cascata di valorizzazione del furfurale, mostrata in Figura 2.4.

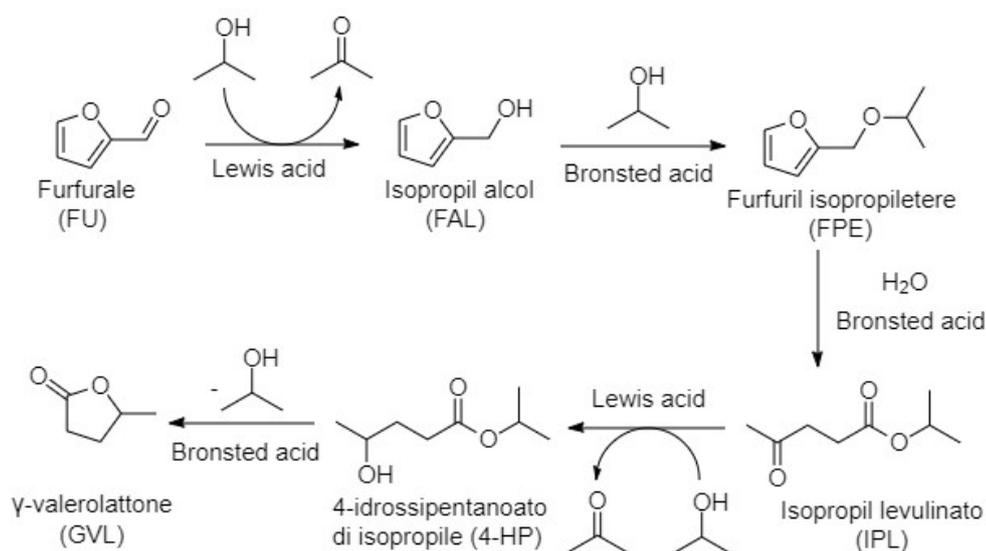


Figura 2.4: Schema di reazione per la valorizzazione del furfurale a isopropil levulinato e γ -valerolattone (adattato da Bernal et.al. [2]).

La scelta delle condizioni operative con cui effettuare i test catalitici è stata effettuata in ragione dell'attrezzatura disponibile e di un esteso lavoro di ricerca bibliografica. In particolare Wang et.al. [1] hanno ottenuto ottimi risultati nella

trasformazione del furfurale impiegando una miscela di reazione composta da 1mmol di furfurale (96mg) in 15mL di isopropanolo. Data la particolare applicabilità all'apparecchiatura disponibile, si è deciso di adottare queste condizioni. La soluzione viene quindi posta in autoclave assieme al catalizzatore e all'agitatore magnetico.

Essa viene poi portata in pressione di azoto (10bar) mediante lettura dell'apposito barometro già predisposto in testa, caricando e scaricando il gas più volte (solitamente sono sufficienti 3-4 volte) tramite le valvole di carico e scarico, prima di portarla a pressione definitivamente. Ciò viene fatto al fine di rimuovere il più possibile l'aria sia dall'atmosfera in testa in testa alla soluzione, sia dalla soluzione stessa mediante la linea di carico con pescante che permette il gorgogliamento dell'azoto. La presenza di ossigeno porterebbe a reazioni di ossidazione indesiderate e va perciò evitata.

Durante queste operazioni bisogna comunque prestare attenzione a numerosi fattori:

- Il carico e lo scarico dell'azoto devono essere effettuati lentamente, al fine di evitare il trascinarsi di gocce di soluzione e catalizzatore sulle pareti dell'autoclave o all'interno delle linee di carico, scarico e di collegamento al barometro;
- È molto importante non fare arrivare il sistema a pressione ambiente in fase di scarico, in quanto ciò comporterebbe l'entrata di ossigeno dalla valvola addetta;
- È molto importante verificare periodicamente la tenuta dell'autoclave effettuando prove di immersione, oltre a tenere monitorata la pressione sia al termine della messa in pressione del sistema sia durante i test catalitici;
- Periodicamente è stato inoltre effettuato un cambio della guarnizione di teflon necessaria alla tenuta stagna.

Il sistema viene quindi poi posto su piastra riscaldante ed agitante all'interno di un mantello avente il compito di scaldare omogeneamente l'intero corpo dell'autoclave. Il calore fornito viene controllato dalla piastra mediante termocoppia posta all'interno del mantello riscaldante, mentre la temperatura all'interno del reattore viene indicata da una termocoppia separata ed è stata

monitorata costantemente ai fini della buona riuscita dei test catalitici. In fase di reazione dev'essere inoltre controllata anche la pressione interna, controllando che essa non si avvicini troppo al valore limite di rottura del disco di sicurezza di cui l'autoclave è predisposta.

La velocità di agitazione infine è stata decisa mediante prove in autoclave a cielo aperto utilizzando isopropanolo: 600rpm è risultata una velocità adeguata, unendo un buon grado di agitazione del sistema all'assenza di gocce sulle pareti dell'autoclave.

L'attività catalitica dei compositi sintetizzati mediante metodo Spray-Freeze-Drying è stata studiata modificando diversi parametri di reazione quali temperatura, tempo di reazione, quantità di siti acidi e presenza di acqua. Inoltre sono stati condotti studi relativi alle caratteristiche del catalizzatore, come ad esempio l'effetto del carico acido della resina, della dispersione all'interno del composito e dello scambio ionico dei gruppi solfonici con ioni metallici. La quantità di catalizzatore all'interno del sistema verrà riportata all'interno dell'elaborato come il rapporto tra le moli di siti acidi (calcolabili mediante il peso del catalizzatore, il carico di fase attiva e il carico acido del polimero) e le moli di reagente di partenza, ottenendo un valore direttamente relazionabile all'acidità del sistema. Al termine di ciascun test catalitico il grezzo di reazione è stato separato dal catalizzatore mediante un breve ciclo di centrifugazione (4min a 4500rpm) e la valutazione dell'attività catalitica, effettuata mediante la quantificazione delle concentrazioni di reagenti e prodotti in seguito alla reazione, viene effettuata tramite analisi GC-FID.

2.6.1 Analisi GC-FID (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector)

L'analisi GC-FID, come tutte le analisi cromatografiche, è basata sulla separazione dei componenti di una miscela in funzione della loro distribuzione tra due fasi, una stazionaria ed una eluente. Lo strumento è infatti costituito da tre sezioni principali, rappresentate schematicamente anche in:

- L'iniettore, avente lo scopo di immettere la miscela all'interno del sistema, vaporizzandola attraverso il riscaldamento;
- La colonna, avente lo scopo di effettuare la separazione vera e propria dei componenti. Attraverso la loro interazione con la fase stazionaria già

presente all'interno della colonna, questi eluiranno separatamente con una velocità differenti inversamente proporzionali alla loro affinità;

- Il rivelatore a ionizzazione di fiamma, avente il compito di rilevare l'uscita dei componenti durante il tempo di ritenzione e di trasmetterla ad un sistema di acquisizione dati.

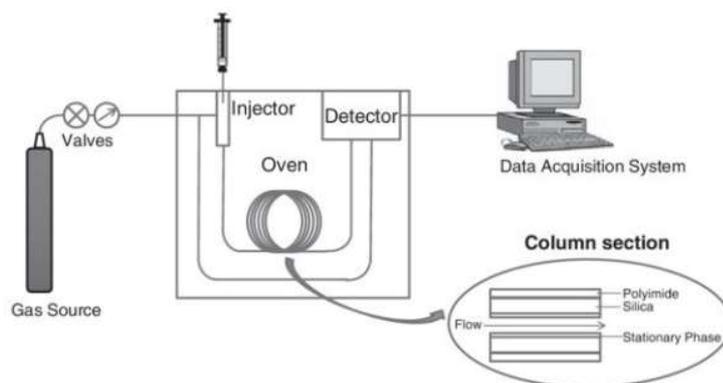


Figura 2.5: rappresentazione schematica dello strumento GC-FID. (adattata da Soria et.al.[3])

Quest'ultimo in particolare è di fondamentale importanza per la determinazione delle concentrazioni di ciascun composto. Tra tutti i tipi di rivelatore, quelli a ionizzazione di fiamma hanno riscosso maggior successo per quanto riguarda il rilevamento dei composti organici. Esso rileva la presenza di ioni all'interno della fiamma, creata dalla combustione costante di idrogeno e aria, che decompone i composti organici uscenti a diverso tempo di eluizione dalla colonna creando cationi ed elettroni. Per fare ciò esso si serve di due elettrodi disposti lungo il percorso della fiamma: uno positivo alla base e uno negativo in testa. Al momento della combustione dei composti organici, i cationi vengono accelerati verso l'elettrodo negativo dove si riducono, generando una piccola corrente elettrica tra i due elettrodi. Questa corrente, rilevata da un'amperometro e riportata in funzione del tempo, dà origine allo spettro cromatografico. In Figura 2.5 viene riportata una rappresentazione schematica dello strumento. Questo metodo di rilevazione però, al contrario dello spettrometro di massa utilizzato in analisi GC-MS, non fornisce però alcuna indicazione sulla determinazione qualitativa del composto eluente. Ciò fa sì che vada effettuata una retta di taratura per ciascuna sostanza che ci si aspetta venga generata, determinando tempo di eluizione e fattore di risposta di ciascuna. La creazione delle rette di taratura è stata effettuata preparando una soluzione madre 0,1mM (preparando una soluzione

1mM e diluendola di 10 volte). Ciascuna di esse è stata poi diluita ulteriormente in matracci da 10mL, prelevando da ciascuna le seguenti aliquote:

- Diluizione 1: nessuna diluizione della miscela;
- Diluizione 0,5: 5mL di soluzione madre;
- Diluizione 0,25: 2,5mL di soluzione madre;
- Diluizione 0,1: 1mL di soluzione madre;
- Diluizione 0,01: 0,1mL di soluzione madre;

Prima della portata a volume con isopropanolo, viene effettuata l'aggiunta di 10 μ L di standard di decano (1 μ L per mL di soluzione finale), la cui concentrazione è quindi nota e fissa all'interno di tutte le soluzioni. Dopo agitazione vigorosa, da ciascuna soluzione vengono prelevati con apposita siringa 0,5 μ L e iniettati all'interno dell'iniettore.

L'utilizzo di uno standard a concentrazione nota ha permesso di calcolare i fattori di risposta non partendo direttamente dalle concentrazioni, ma dal rapporto tra le aree delle sostanze e quelle dello standard. Ciò viene fatto a causa dell'iniezione manuale delle miscele nello strumento, che rende il volume iniettato difficilmente riproducibile. Le bassissime concentrazioni utilizzate sono levate al rispetto dei limiti di rilevabilità dello strumento e al mantenimento del suo il corretto funzionamento. Gli stessi accorgimenti sono poi stati adottati per l'analisi dei grezzi di reazione: ciascuno di essi è stato diluito di 10 volte, trasferendone 1mL all'interno di un matraccio da 10mL, unito a 10 μ L di decano (standard, 1 μ L per mL di soluzione) e portato a volume con isopropanolo. Tutte le analisi svolte per questo elaborato sono state effettuate con lo stesso strumento settato nella seguente maniera:

- Iniettore riscaldato a 250°C per la vaporizzazione della miscela, con un flusso di elio eluente di 1,2mL/min;
- Colonna Agilent HP-5 (diametro 0,32mm, lunghezza 30m) posta all'interno di una camera riscalda a temperatura controllata attraverso la seguente programmata di temperatura: 2min di stasi a 50°C, riscaldamento di 10°C/min fino a 250°C e stasi di due minuti a 250°C.
- Rilevatore FID riscaldato a 250°C per il rilevamento dei composti.

L'elaborazione del cromatogramma ottenuto è stata effettuata mediante software, permettendo di rilevare le aree dei picchi attribuibili allo standard e a ciascun composto, premettendo il calcolo delle concentrazioni. La determinazione qualitativa di eventuali altri composti è effettuata attraverso analisi GC-MS.

2.6.2 *Analisi GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)*

L'analisi GC-MS differisce da quella GC-FID unicamente per il rivelatore utilizzato, costituito da uno spettrometro di massa che, attraverso ionizzazione delle molecole eluenti dalla colonna è in grado di ricavarne lo spettro di massa. Nonostante esistano diverse tecniche di ionizzazione delle molecole, il principio di rilevamento è sempre lo stesso. Il raggio di molecole ionizzate, dopo essere stato adeguatamente collimato, viene proiettato all'interno di una camera ad alto vuoto (10^{-8} mmHg) su cui viene applicato un campo magnetico uniforme. Grazie a quest'ultimo il fascio subisce una deviazione circolare della traiettoria dovuta alla forza di Lorenz, il cui raggio, messo in relazione alla forza centripeta, permette di calcolare la massa degli ioni generati fornendo così lo spettro di massa della sostanza.

Bibliografia

- [1] F. Wang, Z. Zhang, "*Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural into Furfuryl Alcohol over Magnetic γ -Fe₂O₃@HAP Catalyst*", ACS Sustainable Chem. Eng., No. 5, pp. 942–947, 2017.
- [2] H. G. Bernal, P. Benito, E. Rodríguez-Castellón, A. M. Raspolli Galletti, T. Funaioli, "*Synthesis of isopropyl levulinate from furfural: Insights on a cascade production perspective*", Applied Catalysis A, General 575, pp. 111-119, 2019.
- [3] A.C. Soria, S. Rodríguez-Sánchez, J. Sanz, I. Martínez-Castro, "*Gas Chromatographic Analysis of Food Bioactive Oligosaccharides*", Food Oligosaccharides (eds F.J. Moreno and M.L. Sanz), 2014.

CAPITOLO 3: Risultati e discussioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di sviluppare materiali compositi a base di Aquivion® PFSA, una resina perfluorosolfonata superacida prodotta da Solvay Specialty Polymers, e di ottimizzarne le prestazioni catalitiche utilizzandoli come catalizzatori acidi eterogenei nella reazione di idrogenazione in fase liquida e idrolisi del furfurale (FU) ed alcool furfurilico (FAL). In particolare si è verificata la possibilità di sviluppare una serie di reazioni a cascata per l'ottenimento di molecole ad elevato valore aggiunto come l'isopropil-levulinato (IPL) e il γ -valerolattone (GVL).

I materiali studiati, già utilizzati in una precedente tesi [1] e brevettati [2] dal gruppo di ricerca dove si è svolta la tesi, sono sistemi compositi ottenuti mediante Spray-Freeze-Drying, cioè liofilizzazione di spray.

Inizialmente è stata esaminata la possibilità di utilizzare la resina perfluorosolfonata (Aquivion® PW65-S) non dispersa, mettendola poi a confronto con compositi a base di silice, titania e zirconia. Questi ultimi hanno dimostrato maggiori potenzialità nel catalizzare la reazione, probabilmente a causa della bassissima area superficiale della resina tal quale.

Allo scopo di ovviare a questo problema, i compositi sono stati preparati mediante processo *Spray-Freeze-Drying* (SFD), il quale garantisce una buona dispersione della resina, aumentandone di conseguenza l'attività e garantendo perciò una sinergia tra le fasi. Nel corso della preparazione dei compositi, le sospensioni sono state caratterizzate mediante potenziale zeta. I campioni in polvere ottenuti dopo liofilizzazione sono stati poi calcinati e caratterizzati tramite SEM, analisi porosimetriche, titolazione dei siti acidi, TGA, e XRD.

Al fine di creare una maggiore quantità di acidità di Lewis è stata indagata la possibilità di sottoporre a scambio ionico con ioni di ferro e zinco una parte dei compositi a base di silice.

Infine, date le proprietà dimostrate, la tecnica spray-freeze-drying è stata applicata ad una sospensione mista di silice e zirconia al fine di creare un ulteriore composito contenente entrambi gli ossidi. Il materiale ottenuto è stato

nuovamente calcinato e caratterizzato tramite SEM, analisi porosimetriche, titolazione dei siti acidi, TGA, e XRD.

3.1 Reazione studiata

A seguito dei test catalitici effettuati all'interno di questo elaborato di tesi, il meccanismo complessivo ipotizzato è riportato in Figura 3.1. Come si può notare il processo di idrogenazione/idrolisi del furfurale ed alcool furfurilico per produrre prodotti ad elevato valore aggiunto risulta piuttosto più complesso di quello che ci si aspettava, rilevando due percorsi aggiuntivi rispetto al Percorso 1 già previsto.

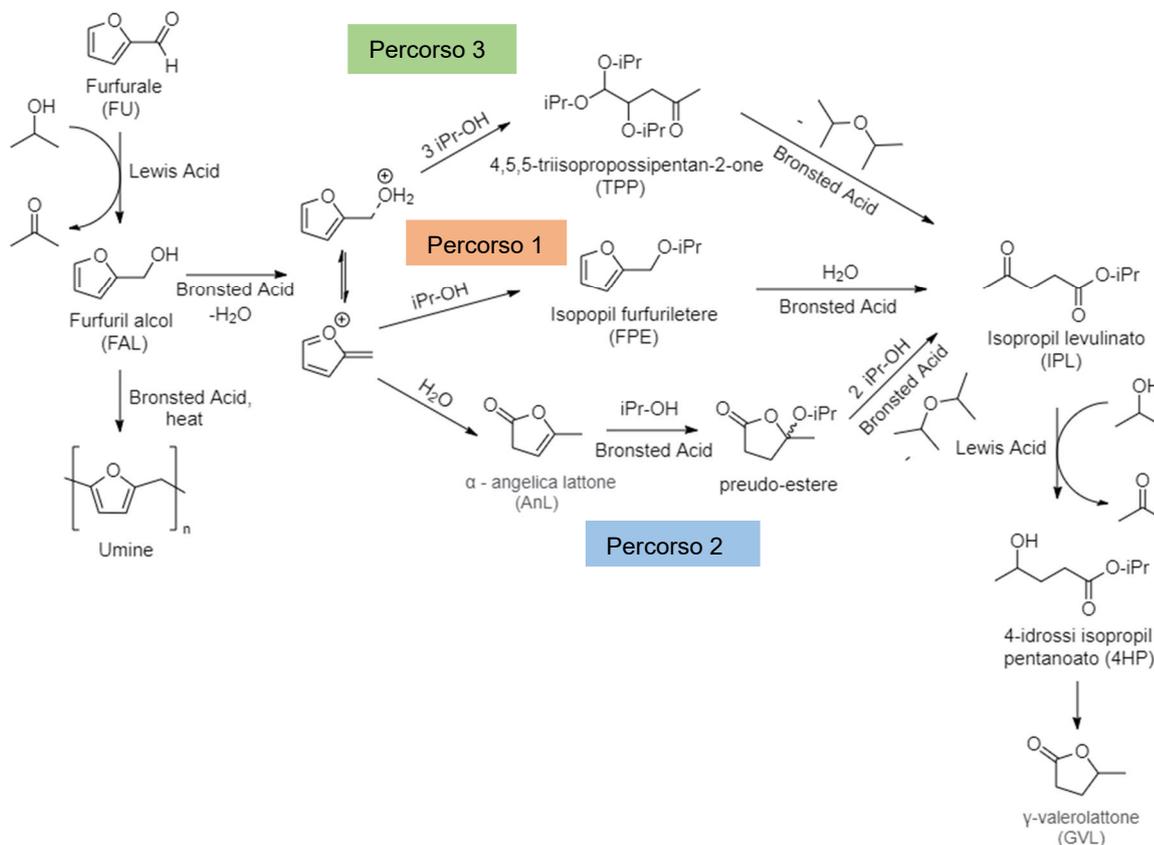


Figura 3.1: Schema di reazione per la valorizzazione del furfurale a isopropil levulinato e GVL.

Dallo schema sopra riportato si nota come comunque la reazione avvenga attraverso tre step fondamentali: il primo ed il terzo di *Catalytic Transfer Hydrogenation (CTH)*, mentre il secondo che a partire da furfuril alcol genera isopropil levulinato (IPL) si ipotizza mediante più reazioni di idrolisi e alcolisi. Il primo ed il terzo step di reazione, come già spiegato nel “CAPITOLO 1: Introduzione”, utilizzano il solvente, alcool isopropilico, come donatore di idrogeno

ai fini della riduzione del legame carbonilico aldeidico della furfurale, ottenendo come sottoprodotto acetone. Questa reazione viene catalizzata da siti acidi di Lewis, come ad esempio cationi metallici, e prevede un trasferimento di idruro intermolecolare dell'alcol al carbonile aldeidico della furfurale [3] come riportato in Figura 3.2.

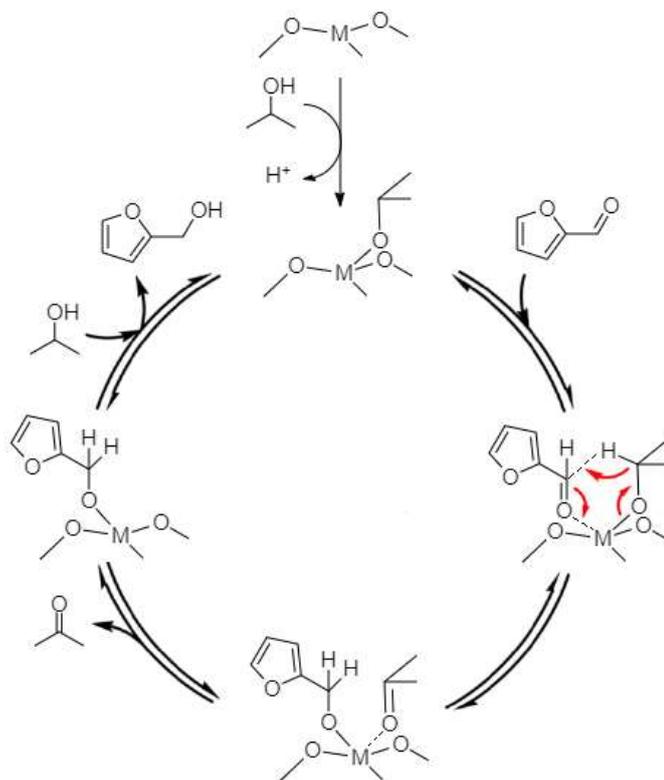
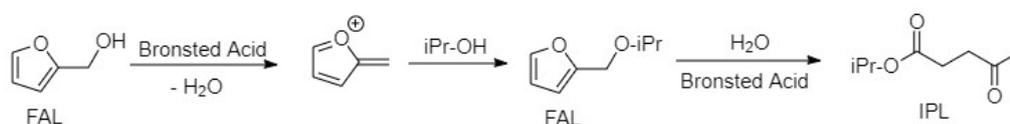


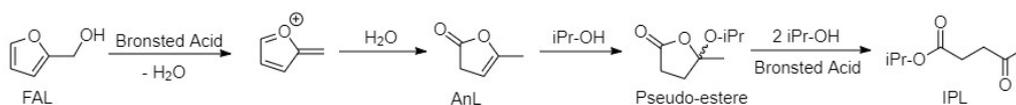
Figura 3.2: Schema semplificato della reazione catalitica di H-transfer sul sito attivo metallico.

Per quanto riguarda il secondo step, si ipotizzano diversi percorsi che portano alla formazione di isopropil levulinato (IPL) a partire da furfuril alcol (FAL). Tutti i percorsi maggioritari hanno origine dalla protonazione del gruppo idrossile del furfuril alcol, ma presentano evoluzioni totalmente differenti:

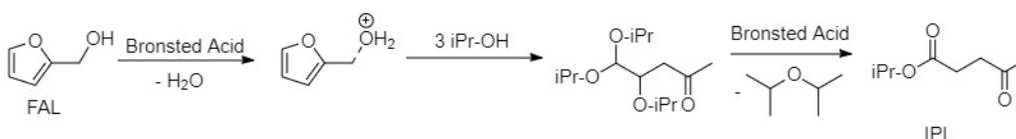
- Il primo percorso [4] vede l'aggiunta di una molecola di isopropanolo a generare furfuril isopropil etere (FPE) e apertura d'anello idrolitica a formare il prodotto. Dato l'abbondanza di isopropanolo in quanto solvente, esso risulta il maggioritario.



- Il secondo percorso [5] prevede l'aggiunzione di una molecola d'acqua e conseguente riarrangiamento ad angelica-lattone. Esso progredisce tramite aggiunta di solvente e transesterificazione [6];



- Il terzo percorso vede l'aggiunzione di 3 molecole di solvente, a formare l'intermedio 4,4,5-triisopropossipentan-2-one, che evolve a isopropil levulinato rimuovendo diisopropil etere [7].



Tutte queste reazioni sono invece fortemente catalizzate dalla presenza di siti acidi di Bronsted e sono date da fenomeni di aggiunta, riarrangiamento ed eliminazione delle molecole presenti all'interno del sistema. Tuttavia, ulteriori reazioni di condensazione possono andare a competere per il sito acido con le reazioni di interesse. La condensazione dell'isopropanolo a diisopropil-etero, mostrata in Figura 3.3, è sicuramente fortemente competitiva in quanto l'isopropanolo è presente in grande quantità, essendo anche il solvente, e quindi a concentrazione molto più elevata del furfuril alcol. Ulteriori reazioni di condensazione sono sicuramente quelle che generano oligomeri furanici e umine a partire dall'alcol furfurilico [8], la cui presenza è spesso rilevabile anche dal cambiamento di colore della miscela a seguito della reazione.

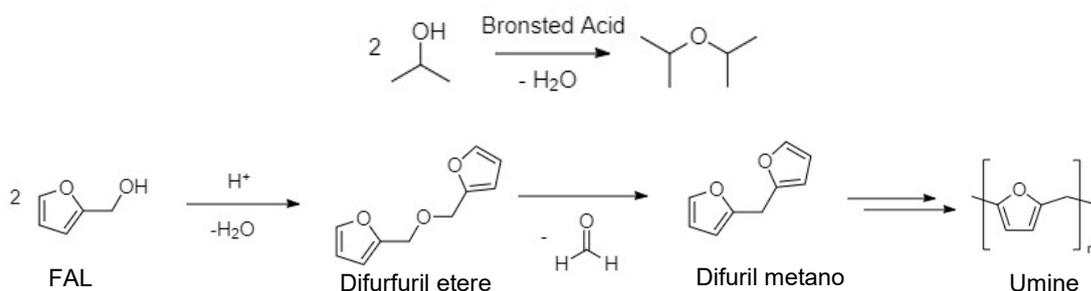


Figura 3.3: reazioni di condensazione secondarie.

La competizione generata da queste reazioni è fortemente correlata alla temperatura, generando sottoprodotti a basso peso molecolare - come acqua e formaldeide - che vanno a incidere sulla velocità dei vari percorsi seguiti al fine

della generazione dei prodotti. La presenza di acqua, infatti, facilita le reazioni di idrolisi e ring opening idrolitico, ma instaura anche un equilibrio tra isopropil levulinato (IPL) e la sua forma acida [6].

3.2 Test catalitici preliminari con il furfurale

Questa sezione riporta i risultati ottenuti dall'indagine sulle potenzialità di impiego dell'Aquivion® PW65-S (Solvay) nell'ambito della trasformazione del furfurale in catalisi acida, ai fini della sua valorizzazione. I materiali studiati in questa prima fase preliminare del lavoro, preparati attraverso il metodo Spray-Freeze-Drying riportato all'interno del "CAPITOLO 1: Introduzione", sono riportati in Tabella 3.1.

<i>Sigla materiale</i>	<i>Carico Aquivion® [%]</i>	<i>Carico Acido [mmol/g]</i>	<i>Ossido</i>
<i>PW65-S</i>	-	1,51	Nessuno
<i>Aq/SiO₂</i>	30%	1,51	Silice
<i>Aq/TiO₂</i>	30%	1,51	Titania
<i>Aq/ZrO₂</i>	30%	1,51	Zirconia

Tabella 3.1: *Catalizzatori composti impiegati nei test preliminari.*

I test catalitici sono stati condotti secondo il seguente metodo: la soluzione, composta da 1mmol di furfurale (96mg) in 15mL di isopropanolo, viene posta in autoclave assieme al catalizzatore (rapporto $H^+/FU=0,01$) e all'agitatore magnetico. Essa viene poi portata in pressione di azoto (10bar) caricando e sfiatando il gas più volte tramite le valvole predisposte, prima di portarla a pressione definitivamente. Ciò viene fatto al fine di rimuovere il più possibile l'aria, in quanto la presenza di ossigeno porterebbe alla formazione di composti ossidati non desiderati. Il sistema viene poi posto su piastra riscaldante ed agitante all'interno di un mantello avente il compito di scaldare omogeneamente l'intero corpo dell'autoclave. Le condizioni di reazione sono state mantenute costanti per tutti i test effettuati in questa sezione: $T=120^{\circ}C$, $t=2h$, $v_{stir}= 600rpm$.

In Figura 3.4 vengono riportati brevemente i risultati dei test catalitici dei diversi materiali. I dati mostrati dimostrano come, data la scarsa area superficiale, l'Aquivion® tal quale non riesca ad attivare il furfurale in maniera efficiente e porti prevalentemente a prodotti di decomposizione o incogniti. I due materiali

Come noto in letteratura [5] la formazione di suddetto composto è reversibile e avviene prevalentemente a basse temperature, in quanto la reazione di *CHT* viene fortemente promossa a temperature maggiori.

3.2.1 Effetto della temperatura di reazione

Poiché i dati ottenuti a 120°C mostrano una reattività bassa e l'analisi della letteratura suggerisce un effetto importante della temperatura su questa reazione, lo stesso set di prove è stato effettuato alla temperatura di 180°C, in quanto risultata ottimale per altri catalizzatori utilizzati in reazioni simili. I risultati ottenuti in queste prove a temperatura maggiore sono riportati in Figura 3.6, dove viene mostrata anche la reattività, a questa temperatura, della furfurale in assenza di catalizzatore (prova in bianco).

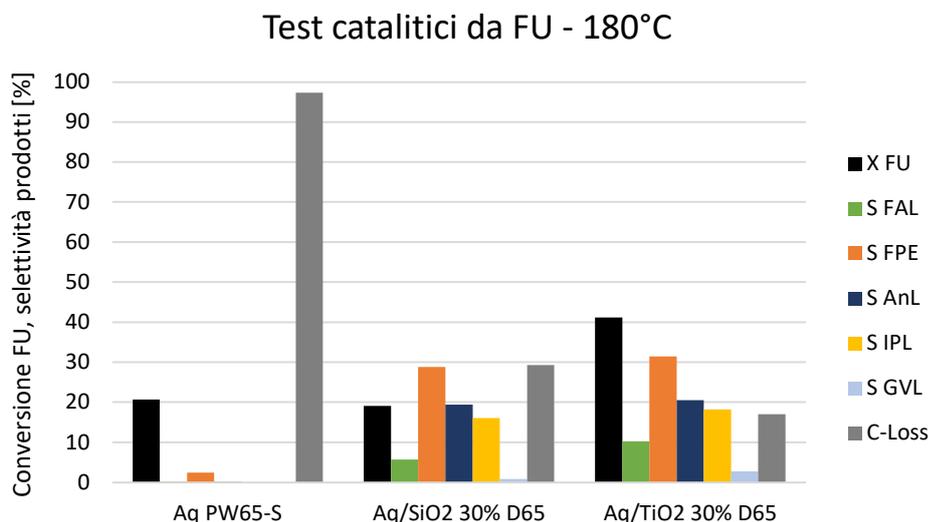


Figura 3.6: Effetto dell'ossido sulla conversione del FU e selettività dei prodotti. Condizioni di reazione: 180°C, 2h, 1mmol FU, 15mL *i*-PrOH, $H^+/FU=0,01$, 10bar N_2 .

I dati ottenuti mostrano che, a questa temperatura, le prestazioni dei compositi sono decisamente migliori, portando a quantità apprezzabili dei prodotti di interesse. In particolare, i compositi Aq/SiO₂ e Aq/TiO₂ portano alla formazione di una quantità apprezzabili di IPL. Da analisi GC-MS, rimane comunque presente la 2-furaldeide diisopropilacetale e la conversione del furfurale, se pur migliorata, rimane comunque bassa.

Dati i risultati eccellenti riportati da Martra et.al. [12] sull'utilizzo della zirconia nella catalisi delle reazioni di *Catalytic Transfer Hydrogenation*, si è testata l'attività catalitica della zirconia tetragonale e del suo precursore pre-calcinazione

sulla reazione indagata. I dati mostrati in Figura 3.7 risultano promettenti, mostrando una conversione unitaria e selettività totale in furfural, indicando che il materiale è altamente attivo verso il primo step di reazione.

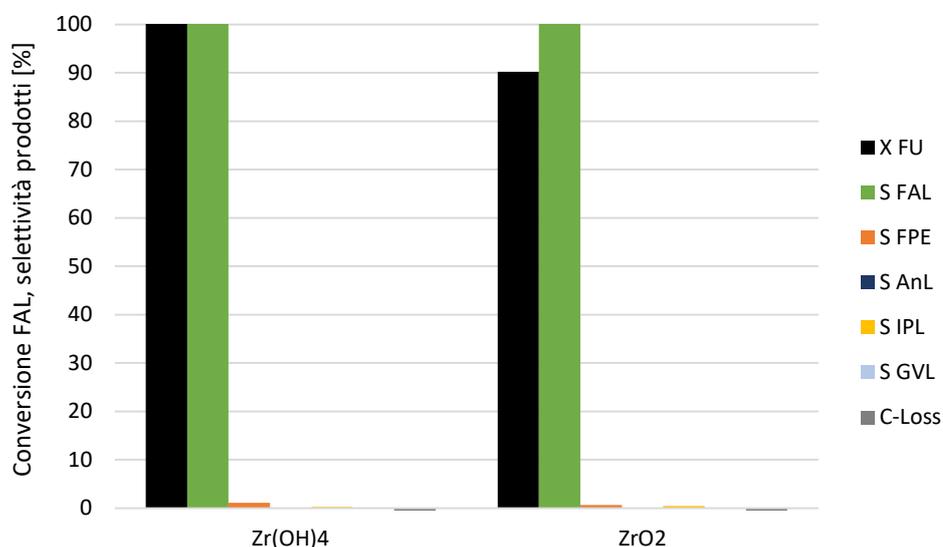


Figura 3.7: attività catalitica di zirconia e zirconio idrossido (precursore non calcinato). Condizioni di reazione: 180°C, 3h, 1mmol FU, 15mL i-PrOH, H⁺/FU=0,01, 10bar N₂.

L'assenza di prodotti successivi è a questo punto imputabile all'assenza di siti acidi di Bronsted della resina. I due materiali vengono quindi incorporati in due materiali compositi analoghi ai precedenti mediante le procedure descritte nel capitolo 3.7.1, la cui attività viene mostrata in Figura 3.8.

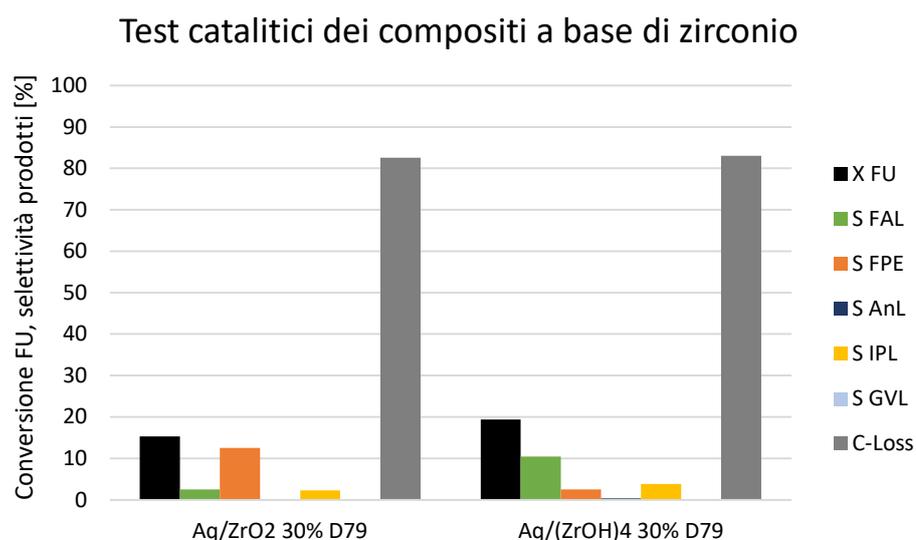


Figura 3.8: effetto dell'utilizzo di ossidi acidi di Lewis come zirconia e zirconio idrossido sull'attività dei compositi. Condizioni di reazione: 180°C, 2h, 1mmol FU, 15mL i-PrOH, H⁺/FU=0,01, 10bar N₂.

Inaspettatamente i risultati mostrati dai compositi sono molto diversi da quelli sperati, dimostrando entrambi una conversione molto bassa ed elevata selettività in composti incogniti. L'introduzione di acidità di Bronsted sulla zirconia sembra quindi averne causato una modifica delle proprietà, perdendo la capacità di convertire il furfurale. Ciò fa ipotizzare una maggior complessità del sistema rispetto alle previsioni.

Tutti i materiali testati hanno quindi dimostrato una scarsa attività verso l'attivazione della reazione di *Catalytic Transfer Hydrogenation*, perciò i test seguenti sono stati effettuati partendo dal furfuril alcol, prodotto di riduzione della furfurale.

3.3 Aquivion® non disperso

Questa sezione riporta i risultati ottenuti dall'indagine sulle potenzialità di impiego dell'Aquivion® PW65-S (Solvay) nell'ambito della trasformazione del furfuril alcol in catalisi acida, ai fini della sua valorizzazione. In particolare, il materiale impiegato Aquivion® PW65-S ha carico acido 1,51mmol/g.

3.3.1 Test catalitici

In Figura 3.9 vengono messi a confronto i risultati dei test catalitici effettuati utilizzando diverse quantità di resina superacida all'interno del sistema. Ciò viene effettuato al fine di determinare l'influenza della quantità di siti acidi rispetto alla quantità di reagente di partenza sulla distribuzione dei prodotti ottenuti.

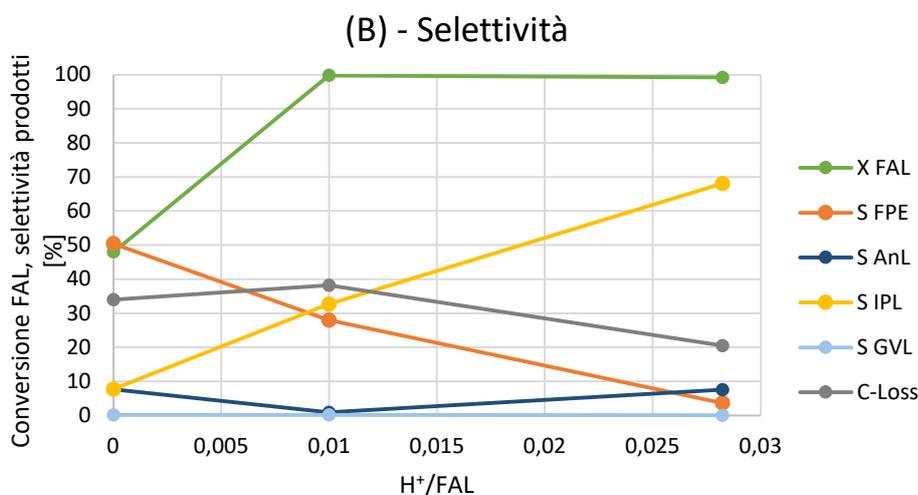


Figura 3.9: Conversione e selettività nei vari prodotti nella reazione con FAL in funzione dell'acidità del sistema. Condizioni di reazione: 120°C, 2h, 1mmol FAL, 15mL *i*-PrOH, 10bar N₂, Aq PW65-S.

Dai grafici in Figura 3.9 è possibile notare come il rapporto tra quantità di siti acidi e reagente di partenza risulti cruciale per l'ottenimento dei prodotti desiderati. Al suo aumento, infatti, si assiste ad una drammatica riduzione di selettività in composti incogniti (C-Loss) e ad una conversione sempre maggiore dell'etere ad isopropil levulinato. Indubbiamente, quindi, la sua conversione è fortemente legata alla presenza di acidità di Bronsted all'interno del sistema. L'aumento di costi che accompagna l'aumento dell'acidità del sistema potrebbe però risultare un problema dal punto di vista economico del processo, per cui si è deciso di effettuare i test con un rapporto $H^+/FAL=0,01$.

Non vengono comunque rilevate quantità apprezzabili di γ -valerolattone: la mancanza di acidità di Lewis all'interno del sistema probabilmente impedisce alla reazione di progredire attraverso gli step di CTH anche ad acidità elevate del sistema. L'utilizzo di Aquivion® non supportato come catalizzatore non risulta comunque semplice: all'interno dell'ambiente di reazione la resina tende a rigonfiarsi e a creare aggregati adesivi che si depositano sulle pareti dell'autoclave, causando, per elevate quantità di fase attiva, una interruzione della miscelazione del sistema. Ciò rende inoltre difficile il recupero del catalizzatore ai fini dell'impiego per ulteriori cicli catalitici.

3.4 Compositi Aquivion®-silice

Questa sezione riporta i risultati ottenuti dall'indagine sulle potenzialità di impiego dei compositi Aquivion®-silice nell'ambito della trasformazione del furfuril alcol in catalisi acida, ai fini della sua valorizzazione. I materiali studiati vengono riportati in Tabella 3.2.

<i>Disperdente</i>	<i>Fase attiva</i>	<i>Carico Resina</i>
<i>SiO₂ LUDOX HS40</i>	Aquivion® D65	20%
	(1,51mmol/g)	30%
		40%
	Aquivion® D79	30%
	(1,28mmol/g)	

Tabella 3.2: Catalizzatori compositi a base di silice sintetizzati.

3.4.1 Preparazione

Le miscele utilizzate nella preparazione dei catalizzatori sono state preparate a partire da una sospensione colloidale nanometrica di silice (Ludox HS-40), composta da nanoparticelle sferiche di silice amorfa caratterizzate da bassa dimensione particellare (12nm) e alta area superficiale ($220\text{m}^2/\text{gSiO}_2$). Questa è stata trattata con resina a scambio ionico (DOWEX 50x8), allo scopo di destabilizzare la sospensione colloidale di SiO_2 ed aumentarne la reattività per favorire la formazione del composito. Questo processo porta ad una riduzione del pH della sospensione di Ludox a pH 4, che inizialmente si aggira attorno a valori pari a 10 poichè il prodotto commerciale è stabilizzato da ioni Na^+ per impedirne la gelificazione. Una volta scambiata, la dispersione di silice è stata diluita fino ad un 20% in peso e aggiunta goccia a goccia ad una dispersione, anch'essa precedentemente diluita (si passa dal 25% della dispersione di Aquivion commerciale a 20% in peso), di fase attiva fino ad ottenere il rapporto desiderato Aquivion®/Silice (20/80, 30/70, 40/60 %w/w). La sospensione ottenuta è stata poi posta in bottiglie cilindriche di polipropilene assieme a sfere zirconia di diametro 5mm, poste a loro volta su rulli rotanti per 24h.

Al fine di determinare la distribuzione delle due fasi all'interno del materiale, vengono effettuate misure del potenziale zeta in funzione del pH. I risultati vengono riportati in Figura 3.10.

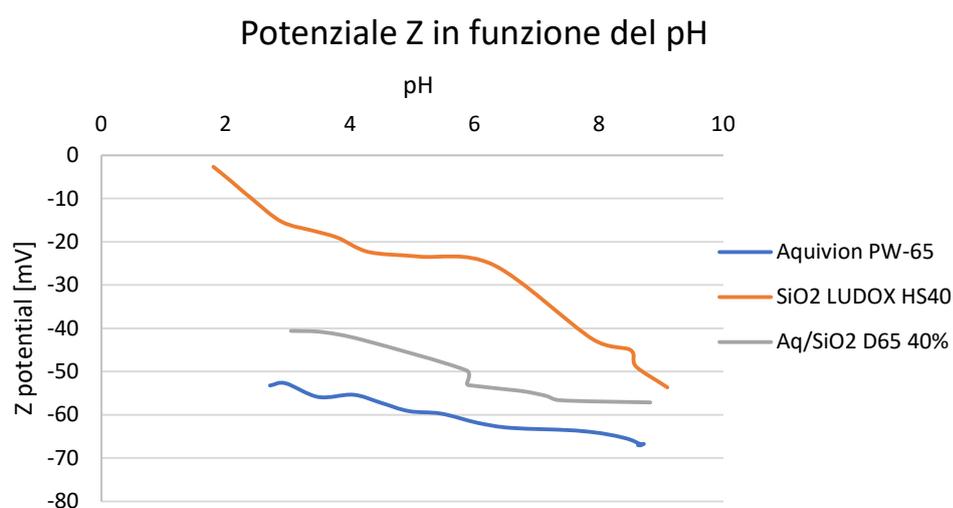


Figura 3.10: Effetto del pH sul potenziale Z del composito Aquivion-SiO₂ 40% e delle due fasi separate.

Anzitutto si osserva che la sospensione colloidale di silice e la dispersione di Aquivion® D65 presentano un andamento di potenziale Zeta negativo in tutto l'intervallo di pH studiato. In particolare il campione di Aquivion® registra valori di potenziale zeta costante indipendente dal pH, dimostrando un'elevata stabilità in tutto l'intervallo. Il composito ottenuto per SFD mostra anch'esso valori di potenziale zeta molto bassi (-40mV) e costanti all'interno di tutto l'intervallo di pH. Ciò fa ipotizzare che la resina abbia formato un rivestimento omogeneo sulla superficie della SiO₂ colloidale, stabilizzandola elettrostaticamente anche a bassi valori di pH. Si dimostra così l'ottenimento di un sistema misto Aquivion/SiO₂ con elevata stabilità colloidale e idoneo per essere sottoposto al processo di *Spray-Freeze-Drying (SFD)*.

Nel processo di Spray Freeze Drying si ha la formazione di uno spray omogeneo dove viene mantenuta l'eterocoagulazione e l'intimo contatto tra le fasi, ottenuta nel corso della miscelazione. Le goccioline formate vengono rapidamente congelate in azoto liquido, formando una polvere sferica che viene poi liofilizzata. Nel corso della liofilizzazione, l'acqua presente negli aggregati sferici viene direttamente sublimata in condizioni di bassa temperatura e pressione, permettendo l'ottenimento di una polvere scorrevole ad alta porosità senza segregazione dei diversi componenti.

Caratterizzazione

Analisi morfologica con microscopia SEM

Il sistema composito si presenta come una polvere composta da particelle sferiche di dimensioni comprese, per la maggior parte, tra i 30 e i 300µm. La struttura ottenuta, mostrata in Figura 3.11, è dovuta al metodo di sintesi: grazie all'atomizzazione della miscela composita in azoto liquido, le gocce vengono congelate istantaneamente, mantenendo la forma iniziale.

Osservando vari ingrandimenti relativi al composito analizzato è possibile osservare la forma sferica delle particelle (a) e la morfologia superficiale del materiale (b), con un ulteriore ingrandimento sulla porosità (c).

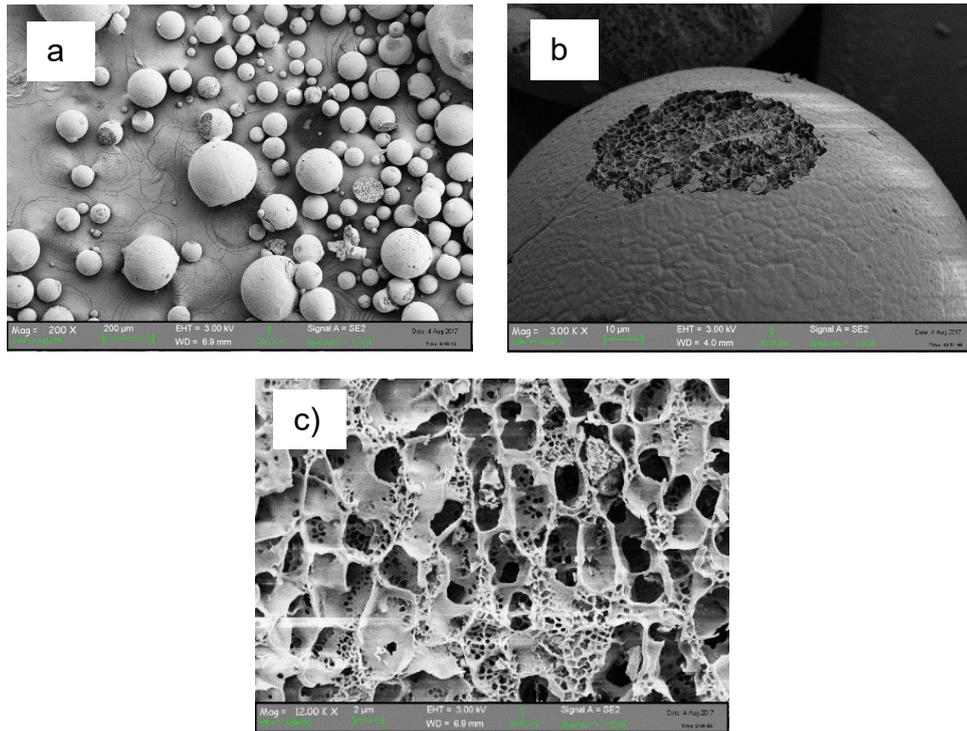


Figura 3.11: Immagini SEM-FEG raffiguranti i compositi Aquivion-SiO₂ D65 20% ad ingrandimenti differenti.

In Figura 3.12 vengono poi riportate alcune immagini rilevate da microscopio SEM relative alla diversa morfologia superficiale ottenuta a seconda del carico acido.

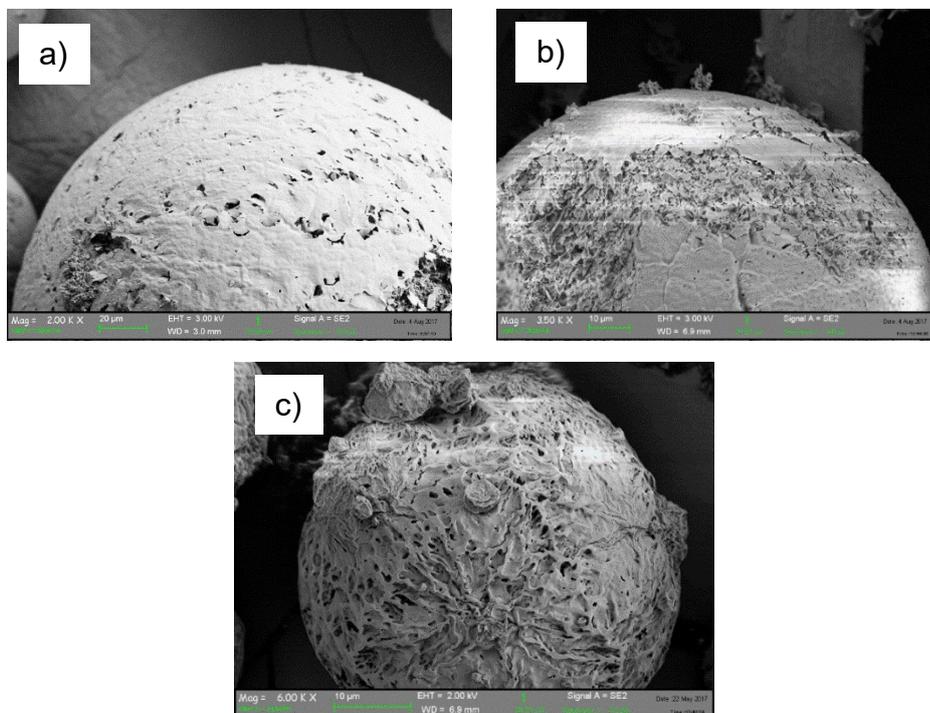


Figura 3.12: Immagini SEM-FEG raffiguranti le polveri di compositi Aquivion-SiO₂ D65 ad ingrandimenti simili, ai fini del confronto della morfologia dell'area superficiale esterna: a) 20%, b) 30%, c) 40% di Aquivion.

Si osserva come, all'aumentare del carico di resina, la superficie esterna delle particelle di composito assuma un aspetto sempre più corrugato, dovuto ad una forte presenza della resina sulla superficie esterna delle particelle.

Misure porosimetriche

Di seguito vengono riportati i risultati delle caratterizzazioni superficiali effettuate sui compositi Aquivion D65 - silice. In Tabella 3.3 vengono raccolte:

- Area superficiale specifica: ottenuta tramite analisi BET;
- Volume totale della porosità: assunta come il volume cumulativo finale dell'assorbimento BJH;
- Diametro dei pori medio: calcolato come $D = \frac{4V_{total}}{SA_{BET}}$;
- Volume della microporosità percentuale: ottenuta da analisi t-plot.

L'aumento del carico di resina sembra comportare non solo una diminuzione del volume della porosità, ma anche dell'area superficiale specifica. Il diametro medio dei pori del materiale subisce infatti un aumento marcato, facendo supporre che la fase attiva vada ad occludere le porosità fini del materiale, rendendole inaccessibili alle analisi.

Tipo di composito	Carico di Aquivion [%]	SA_{BET} [m²/g]	V_{TOTAL} [cm³/g]	D_{medio} [nm]	V_{micro} [%]
Aq-SiO₂ D65 (C.A. 1,51mmol/g)	20	116	0,21	7,3	0
	30	75	0,17	9,0	0
	40	34	0,12	13,8	0

Tabella 3.3: Effetto del carico di resina sulle caratteristiche dei materiali compositi Aquivion-

La percentuale di volume attribuibile alla microporosità determinata da analisi t-plot risulta inoltre del tutto nulla, indice di una struttura interamente meso e macroporosa ($D_{medio} > 2\text{nm}$). Ciò è confermato anche dalle isoterme di adsorbimento di N₂ in Figura 3.13.

Le isoterme ottenute vengono classificate da nomenclatura IUPAC come di tipo IV [9] e sono tipiche di materiali mesoporosi, come confermato anche dai diametri medi delle porosità. All'aumentare del carico di fase attiva la quantità di gas adsorbito sulla superficie diminuisce, confermando la diminuzione di area superficiale e di volume totale dei pori.

Isoterme Ads/Des composti Aq/SiO₂ D65

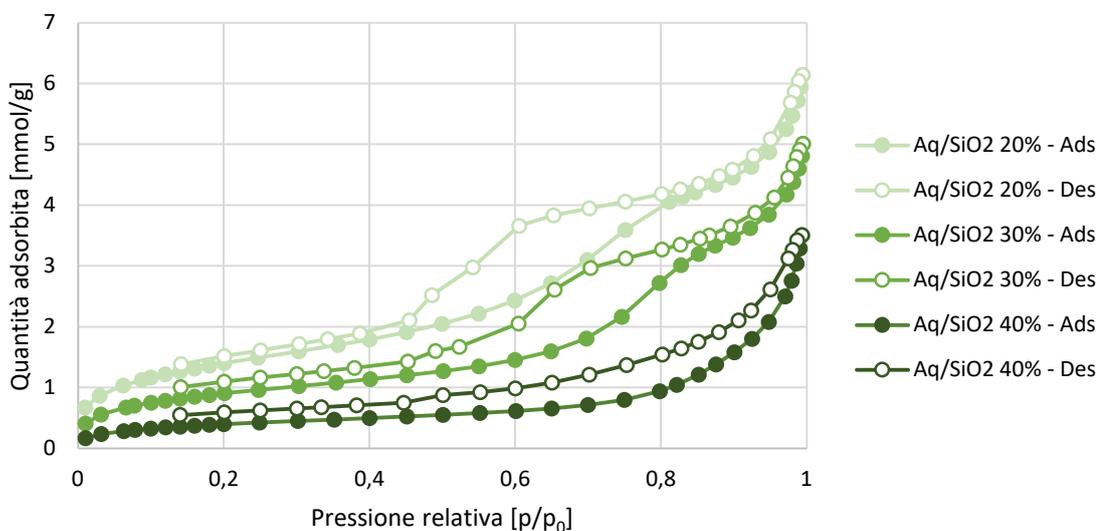


Figura 3.13: isoterme di assorbimento e desorbimento di N₂ di composti Aquivion-SiO₂ a diverso carico (20%, 30%, 40%).

Sono particolarmente evidenti, soprattutto nei composti caricati al 20 e 30%, fenomeni di isteresi. Durante il desorbimento, infatti, il materiale non riesce a rilasciare nell'ambiente lo stesso quantitativo di vapore catturato in assorbimento. Ciò è dovuto a due fenomeni:

- *Pore blocking*: Alla saturazione ($p/p_0=1$) i pori all'interno del materiale risultano essere completamente riempiti di adsorbato. Il desorbimento avviene dall'esterno verso l'interno del materiale, facendo sì che prima di poter liberare le porosità più interne si debbano svuotare quelle più esterne;
- *Condensazione capillare*: all'interno di piccole cavità, l'adsorbato risente fortemente della presenza dalle superfici del solido. Ciò causa un abbassamento della pressione di vapore e condensazione. Tanto più fini sono i capillari, tanto più l'adsorbato condenserà a livelli di pressione parziale minori di p_0 .

All'aumentare del carico di fase attiva, il ciclo di isteresi sembra ridurre la sua ampiezza in termini di quantità di gas adsorbito, indicando una mutazione della morfologia della struttura porosa. Il composito al 20% mostra infatti la maggiore ampiezza, indice della presenza di una maggior quantità di capillari mesoporosi che all'interno del tratto di desorbimento si svuotano a pressioni inferiori. Al

contrario, in quello al 40% la porosità più fine viene chiusa dalla resina, permettendo l'adsorbimento solo all'interno dei capillari di dimensioni maggiori, più rapidamente svuotati in fase di desorbimento. Le analisi BJH in Figura 3.14 supportano ulteriormente questa tesi.

È possibile osservare anche qui come l'aumento del carico di resina determini una netta diminuzione del volume attribuibile alle mesoporosità più fini (2-10nm). All'interno del range compreso tra 10 e 50nm sorprendentemente il composito caricato al 40% è caratterizzato da una distribuzione volumetrica maggiore di quello caricato al 30%, facendo supporre che la fase attiva possa essere andata a modificare la distribuzione della porosità all'interno del composito.

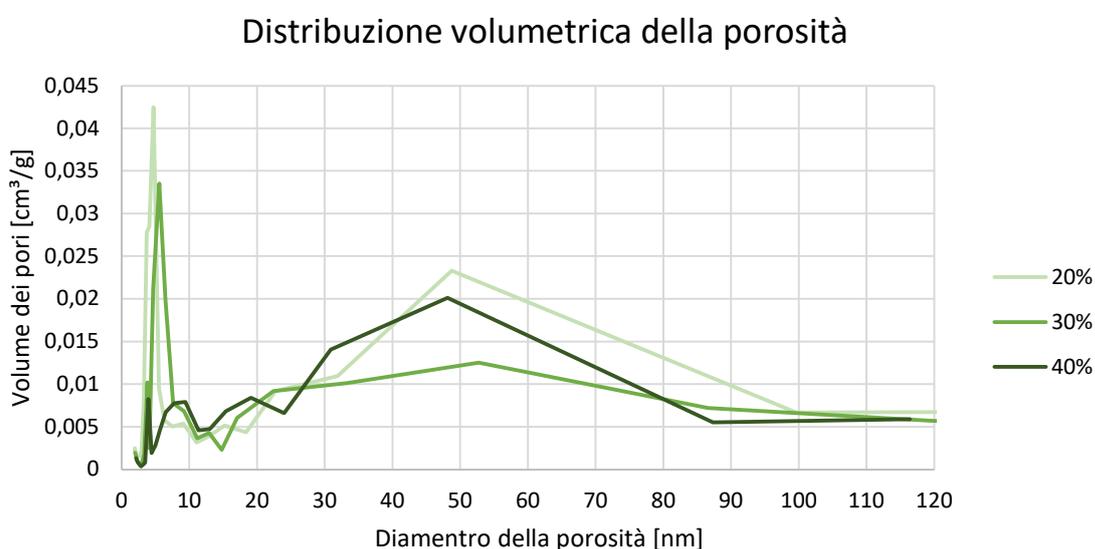


Figura 3.14: *Distribuzione volumetrica della porosità in funzione del diametro ottenuta da analisi BJH dei sistemi compositi di Aquivion-SiO₂ a diverso carico di resina.*

Misure di acidità

Al fine di valutare la quantità di gruppi acidi di Bronsted effettivamente accessibili all'ambiente di reazione, sono state effettuate titolazioni potenziometriche tramite la seguente procedura: un'aliquota di catalizzatore, in questo caso Aquivion®/SiO₂, è stata posta all'interno di un becher in 50mL di soluzione acquosa di NaCl 0,5M e lasciata agitare 24h al fine di permettere lo scambio cationico dei protoni appartenenti ai gruppi solfonici acidi della fase attiva con i cationi di sodio. In questo modo solo i protoni accessibili verranno scambiati e saranno titolabili, permettendo a questa tecnica di fornire una misura del carico

acido effettivo del catalizzatore. La titolazione viene poi effettuata con una soluzione di NaOH a titolo noto.

I risultati ottenuti vengono raccolti in Tabella 3.4.

CAT.	$N_{H+access}$ [mmol]	C.A. CT [mmol/g]		C.A. Aq [mmol/g]	
		Teorico	Calcolato	Teorico	Calcolato
SiO ₂ 20% D65	0,0366	0,302	0,35	1,51	1,75
SiO ₂ 30% D65	0,1068	0,453	1,01	1,51	3,35
SiO ₂ 40% D65	0,0400	0,604	0,40	1,51	0,99

Tabella 3.4: Carico acido teorico e sperimentale per i catalizzatori compositi Aquivion/SiO₂.

A titolo di esempio viene inoltre riportata in Figura 3.15 la titolazione del composito Aquivion®/SiO₂ caricato al 20%. Il volume equivalente, ovvero quello necessario a titolare tutti i protoni portati in soluzione, viene individuato come un flesso a tangente verticale sulla curva di pH, e perciò come picco nella relativa curva derivata prima, pH'.

Curva di pH e derivata prima

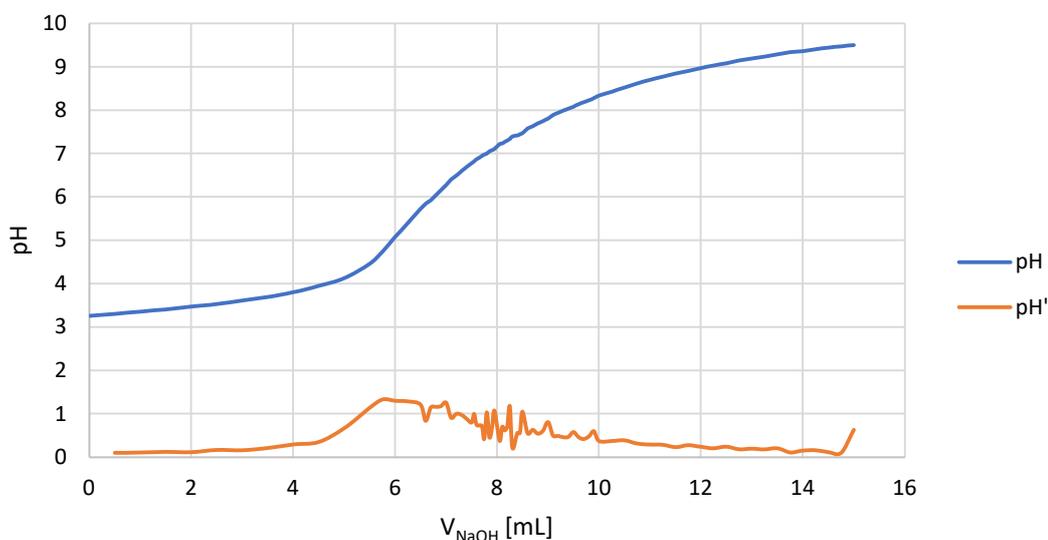


Figura 3.15: Curva di pH relativa al composito Aquivion®-SiO₂ 20% e relativa derivata prima.

Dai risultati ottenuti si nota come i valori di carico acido calcolati siano ben distanti dai valori forniti dall'azienda produttrice (1,51mmol/g). Durante le misurazioni, infatti, il valore di pH tende a non essere stabile e dimostra un calo abbastanza marcato nel tempo in prossimità del punto equivalente. Ciò rende difficoltosa la misurazione del valore di pH durante la titolazione ed è probabilmente dovuto al fatto che lo scambio ionico, se pur effettuato per lungo tempo, non è avvenuto su

tutti i protoni accessibili. Il risultato risulta quindi pesantemente influenzato dai fenomeni diffusivi tipici dei sistemi eterogenei in quanto il calo di concentrazione dei protoni in soluzione dovuto alla titolazione genera un gradiente di concentrazione che porta altri protoni in soluzione.

Analisi termo-gravimetrica

In Figura 3.16 sono mostrati i risultati dell'analisi termogravimetrica dei compositi a diverso carico di resina e del campione in polvere di resina tal quale con lo stesso carico acido PW65-S. Dagli andamenti descritti è possibile osservare come l'inizio della perdita di peso dovuta a degradazione della resina avvenga per lo più a temperature tra i 280 e i 400°C. L'Aquivion® non supportato inizia la degradazione a 280°C, indicando la forte stabilità termica di questo materiale in relazione ad altri materiali polimerici. La sua dispersione su silice determina un aumento della temperatura di degradazione: la riduzione del carico di resina determina un aumento della temperatura di degradazione del composto, facendo supporre che la maggiore dispersione della resina fornisca un'ulteriore stabilizzazione termica al materiale.

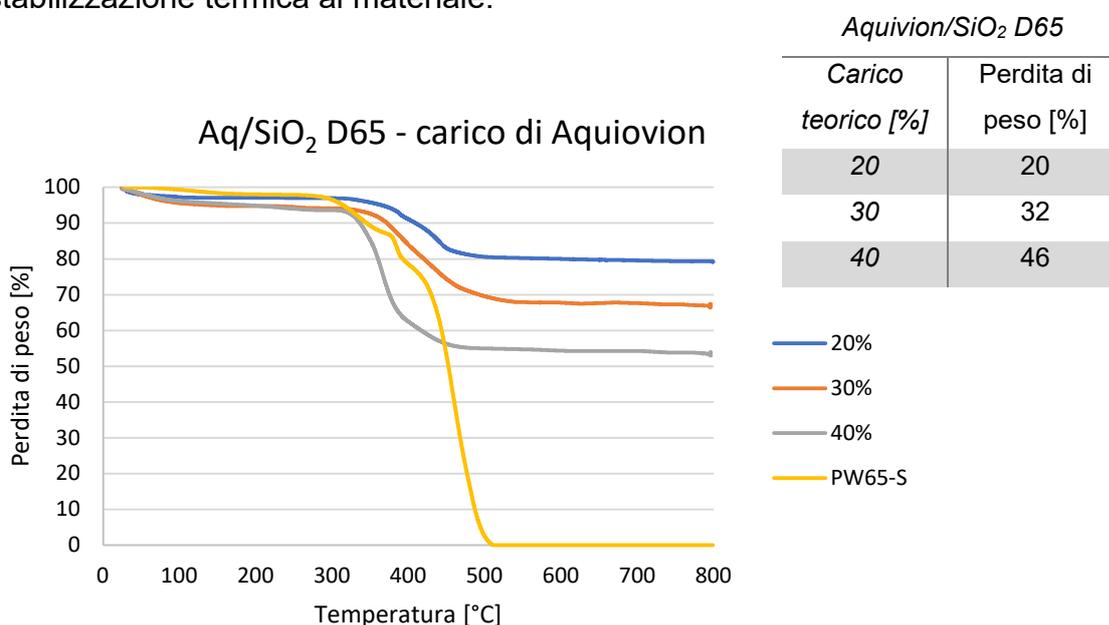


Figura 3.16: *Effetto del carico di fase attive sulla temperatura di decomposizione dei compositi Aquivion®-silice (confronto con Aquivion PW65-S tal quale) e confronto tra carico di Aquivion® teorico e perdita di peso rilevata sperimentalmente.*

Dal punto di vista quantitativo, la perdita in peso osservata è abbastanza in linea con la composizione teorica di resina aggiunta nella sintesi, a parte il composito caricato al 40% che mostra una perdita di peso del 46%, facendo supporre che

il carico di resina nel materiale sia leggermente superiore a quello prestabilito. Inoltre in Figura 3.17 si nota che la differenza di carico acido tra le resine Aquivion® D65 e D79 non influisce sulla decomposizione termica dei catalizzatori a parità di quantità di fase attiva presente nel sistema.

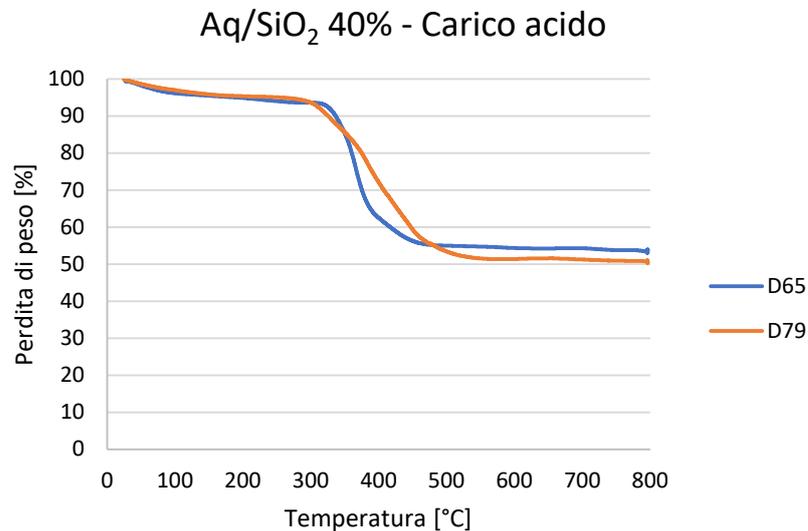


Figura 3.17: effetto del carico acido della resina (D65 C.A. 1,51mmol/g, D79 C.A. 1,28mmol/g) sulla temperatura di degradazione del composito, a parità di carico di Aquivion®.

Diffrazione ai raggi X

Analisi di diffrazione a raggi X sono state effettuate sui campioni SFD, calcinati a 300°C, per studiare la struttura dei catalizzatori sintetizzati con questo metodo. I risultati ottenuti sono mostrati nei diffrattogrammi in Figura 3.18.

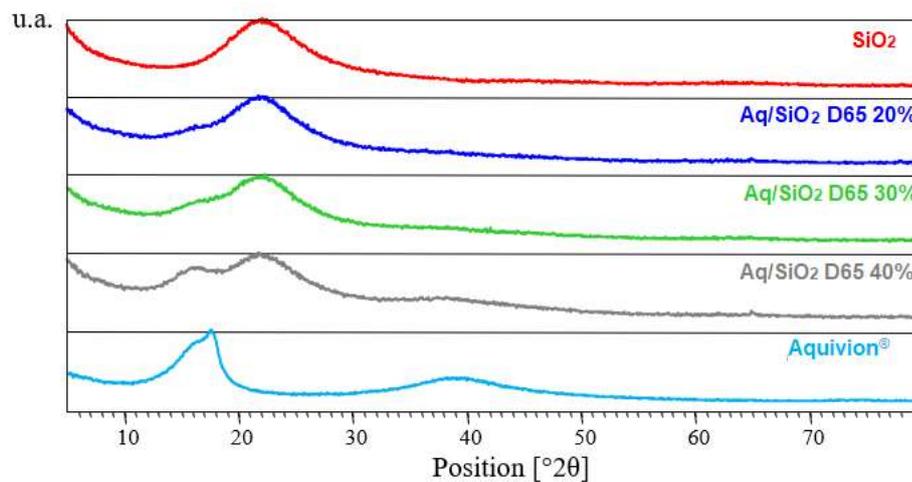


Figura 3.18 Diffrattogrammi relativi ai materiali compositi di silice ed ai singoli materiali di partenza, SiO₂ ed Aquivion®.

Dai diffrattogrammi mostrati in figura i catalizzatori a bassa percentuale di fase attiva presentano un diffrattogramma simile a quello della silice amorfa tal quale. Man mano che la quantità di Aquivion® aumenta, invece, diventano sempre più visibili i segnali della resina a circa 17 e 39°2 θ .

Confrontando i diffrattogrammi relativi ai compositi con quello di una polvere di Aquivion® PW65-S ottenuta da una procedura analoga a quella di produzione dei compositi, si nota come i riflessi caratteristici della resina perfluorosolfonata all'interno dei primi siano più larghi e diffusi, indicando che la resina dispersa nei campioni compositi abbia formato cristalliti più piccoli rispetto a quella del materiale in polvere di confronto.

3.4.2 Test catalitici

In Figura 3.19 vengono messi a confronto i risultati dei test catalitici dei compositi a diverso carico con quelli dell'Aquivion non supportato. I test sono stati effettuati modulando la quantità di catalizzatore in modo da mantenere costante il rapporto tra siti acidi presenti e reagente. In questo modo, la stessa quantità di resina sarà dispersa all'interno di una diversa quantità di ossido, rendendo possibile uno studio dell'effetto della dispersione.

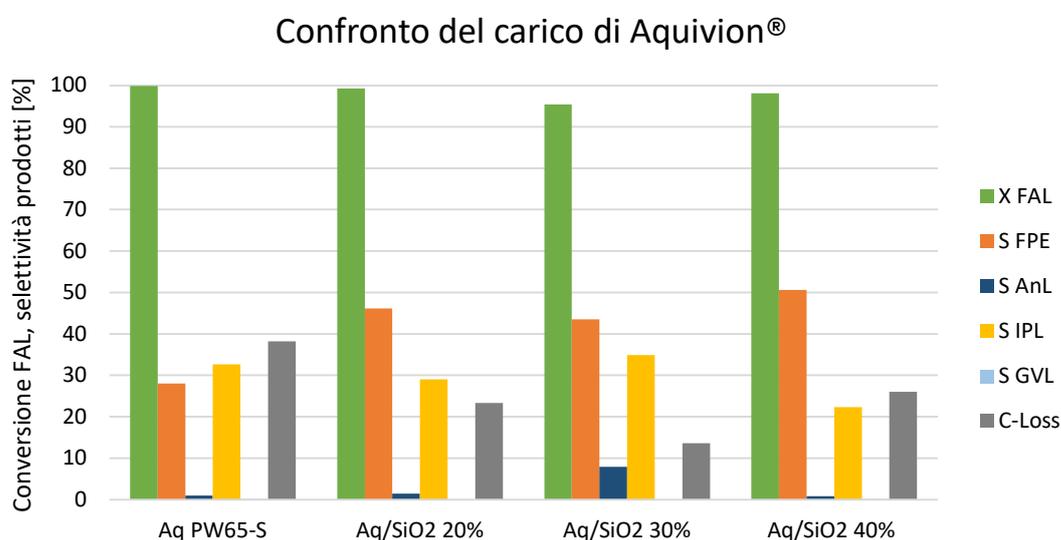


Figura 3.19: Effetto della dispersione dell'Aquivion con SiO₂ sulla conversione del FAL e selettività nei diversi prodotti. Condizioni di reazione: 120°C, 2h, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, H⁺/FAL=0,01, 10bar N₂.

Dai risultati mostrati è possibile notare come tutti i materiali indagati siano in grado di attivare la conversione dell'alcol furfurilico fino all'isopropil levulinato.

Rispetto al campione di Aquivion® tuttavia, tutti i composti dimostrano una maggior resa in furfural isopropil etere (FPE) e un migliore bilancio al carbonio.

Nessuno dei materiali ha comunque portato alla formazione di quantità apprezzabili di γ -valerolattone e questo potrebbe essere imputato alla mancanza di acidità di Lewis sulla superficie della silice. Lo schema di reazione più probabile su questi sistemi, data la forte concentrazione di alcol isopropilico è quello rappresentato dal percorso 1 in Figura 3.20:

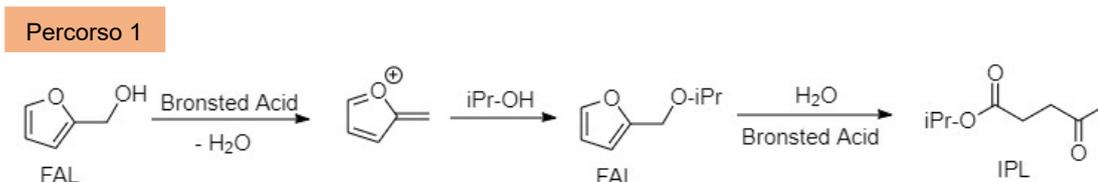


Figura 3.20: Percorso di reazione più probabile tra furfural alcol e IPL

Dai risultati ottenuti, il campione caricato al 30%w/w in resina perfluorosolfonica sembra essere il più promettente per via della maggior selettività verso il prodotto d'interesse e della maggior attività verso la conversione dell'etere ad angelica lattone. Al fine di verificare se il tempo di reazione sia stato un fattore limitante nella conversione dell'intermedio, sono state svolte prove a diversi tempi di reazione per il composto sopra menzionato. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 3.21.

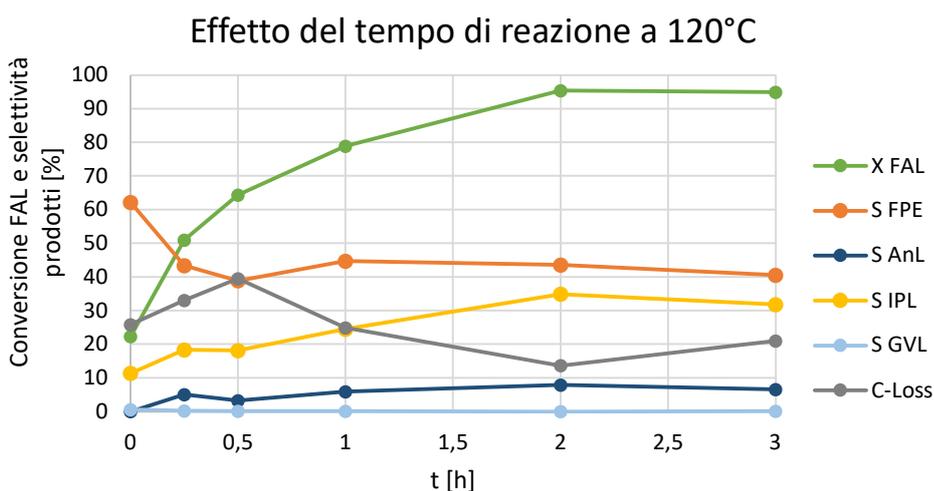


Figura 3.21: Effetto del tempo di reazione sulla conversione di FAL e selettività nei diversi prodotti. Catalizzatore Aq/SiO₂ 30% D65. Condizioni di reazione: 120°C, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, 20mg CT (H⁺/FAL=0,01), 10bar N₂.

Dalle evoluzioni temporali descritte si può notare come non vi siano grandi variazioni in rese o selettività dei prodotti a tempi maggiori di due ore. A questa temperatura, il tempo non è risultato quindi un fattore limitante per i risultati ottenuti nelle analisi precedenti.

Risulta comunque interessante l'andamento temporale relativo ai composti incogniti. Essi, infatti, sembrano essere formati a bassi tempi di reazione (inferiori a 0,5h) e convertiti a tempo maggiore, causando un sensibile aumento di concentrazione dell'IPL. Questo tipo di andamento è in genere relativo ad un intermedio e aiuta a restringere il campo sulla loro identificazione.

Dati i buoni risultati ottenuti a 2h, sono state svolte prove a temperature diverse al fine di determinare l'effetto di questa sulla distribuzione dei prodotti di reazione. I risultati ottenuti vengono riportati in Figura 3.22.

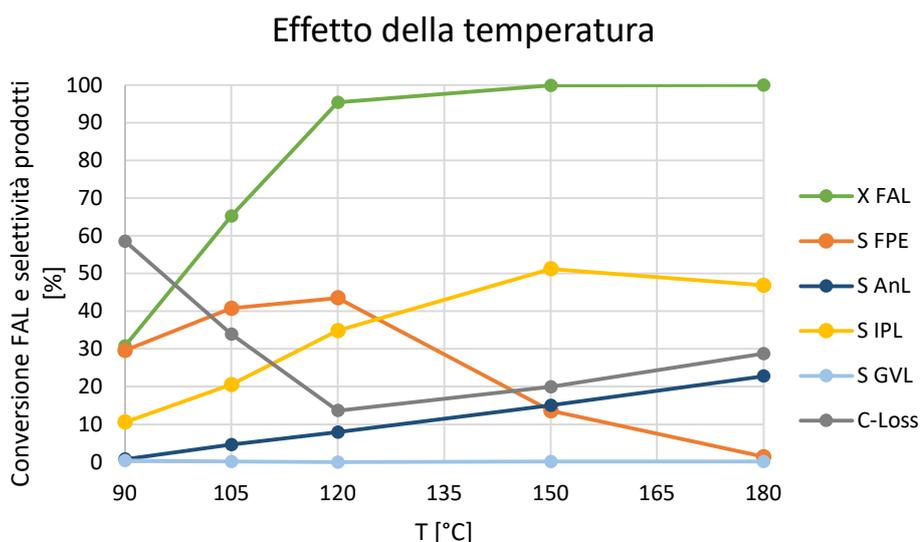


Figura 3.22: Effetto della temperatura di reazione sulla conversione del FAL e la selettività nei diversi prodotti. Catalizzatore Aq/SiO_2 30% D65. Condizioni di reazione: 2h, 1mmol FAL, 15mL *i*-PrOH, 20mg CT ($H^+/FAL=0,01$), 10bar N_2 .

Dagli andamenti descritti è possibile notare come la produzione di isopropil levulinato sia fortemente legata alla temperatura di reazione. La sua concentrazione aumenta infatti fino a 150°C, per poi stabilizzarsi. Al contrario, la concentrazione dell'etere cala drasticamente fino a completa conversione a 180°C.

Anche la produzione dell'angelica lattone è fortemente legata alla temperatura di reazione, dimostrando in questo caso una forte linearità. Come mostrato

all'interno dello schema di reazione, la formazione di suddetto composto è legata alla presenza di acqua all'interno dell'ambiente di reazione. Dato che le prove condotte sono state svolte in assenza di acqua, è possibile ipotizzare che essa derivi dalla reazione di disidratazione dell'isopropanolo. Tale supposizione è confermata dalla presenza di etilene rilevata mediante analisi GC-MS e GC.

Dato il particolare andamento del bilancio al carbonio, vengono effettuate analisi GC-MS a bassa ed alta temperatura:

- A bassa temperatura, l'unico picco non attribuito avente area rilevante presenta il seguente spettro in Figura 3.23:

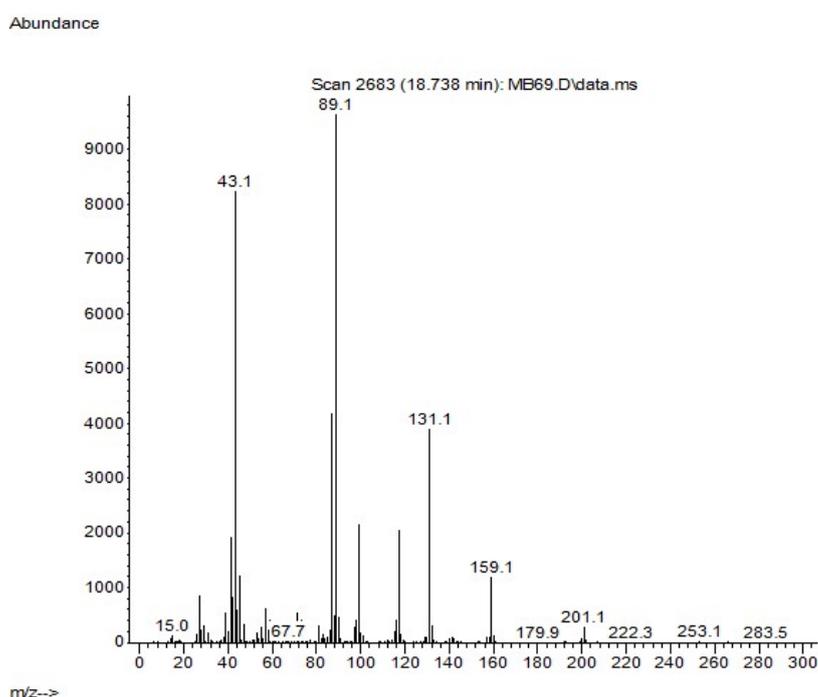


Figura 3.23: spettro relativo al composto incognito.

Lo spettro non risulta di facile attribuzione, né attraverso riconoscimento tramite software, né tramite confronto con spettri da database. Potrebbe tuttavia essere attribuibile al composto 4,4,5-triisoprossipentan-2-one, in quanto: unica molecola avente peso tale per generare ioni molecolari tanto pesanti e forte diminuzione del picco all'aumentare della temperatura di reazione.

- Ad alta temperatura l'attribuzione dei composti incogniti non risulta facile: non vi sono picchi con area sufficiente da poter determinare una tale mancanza al bilancio, facendo supporre che, a queste temperature, le reazioni di oligomerizzazione del furfuril alcol siano maggioritarie. Si

rilevano inoltre una maggior quantità di diisopropil etere e propilene, confermando quanto ipotizzato per la formazione di angelica lattone.

La temperatura di 120°C risulta essere la più interessante dal punto di vista del bilancio al carbonio mentre la selettività in isopropil levulinato raggiunge il massimo a 150°C, poi stabilizzandosi. Per questo motivo, sono state svolte prove a tempi diversi a 150°C al fine di determinarne l'effetto sulla distribuzione dei prodotti di reazione. I risultati ottenuti vengono riportati in Figura 3.24.

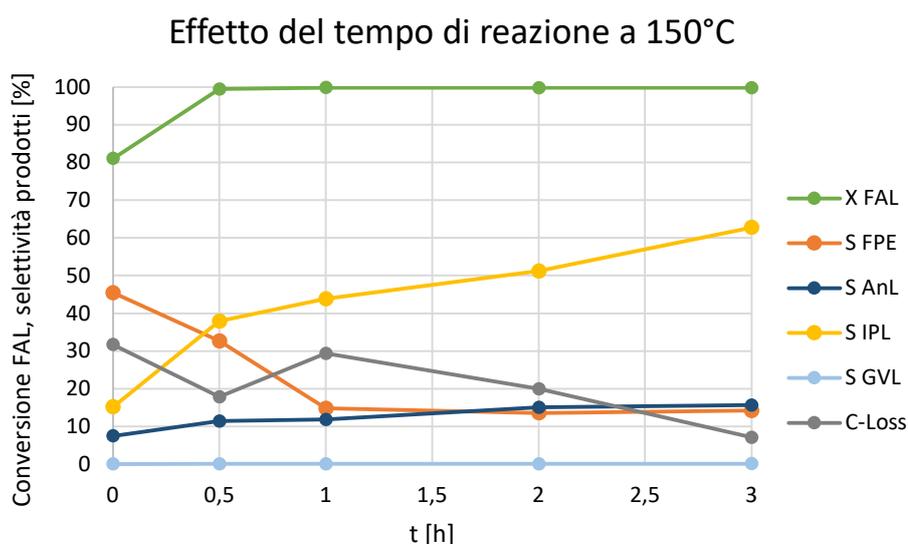


Figura 3.24: Effetto del tempo di reazione sulla conversione del FAL e sulla selettività nei diversi prodotti a 150°C. Catalizzatore Aq/SiO₂ 30% D65. Condizioni di reazione: 150°C, 1mmol FAL, 15mL *i*-PrOH, 20mg CT ($H^+/FAL=0,01$), 10bar N₂.

Dalle evoluzioni temporali descritte si può notare come a 150°C non si abbia una stabilizzazione delle concentrazioni dei prodotti, ma piuttosto un costante aumento all'interno dell'intervallo di tempo considerato. La conversione del furfuril isopropil etere è maggiore e avviene fino a 1h, per poi stabilizzarsi.

La resa in isopropil levulinato sembra essere strettamente legata al tempo di reazione: la sua concentrazione aumenta infatti nel tempo, e dopo 1h sembra essere generato a partire dal composto incognito, attribuendolo anche questa volta all'intermedio 4,4,5-triisopropossipentan-2-one.

La produzione di angelica lattone risulta inoltre maggiore a quella a 120°C e molto più lenta di quella dell'isopropil levulinato, crescendo lentamente nel tempo.

Al fine di ottenere una maggior completezza delle informazioni e comprendere al meglio l'influenza della temperatura sul meccanismo della reazione, sono state

svolte prove a tempi diversi a 180°C al fine di determinare l'effetto delle alte temperature sulla composizione della miscela di reazione. I risultati ottenuti vengono riportati in Figura 3.25.

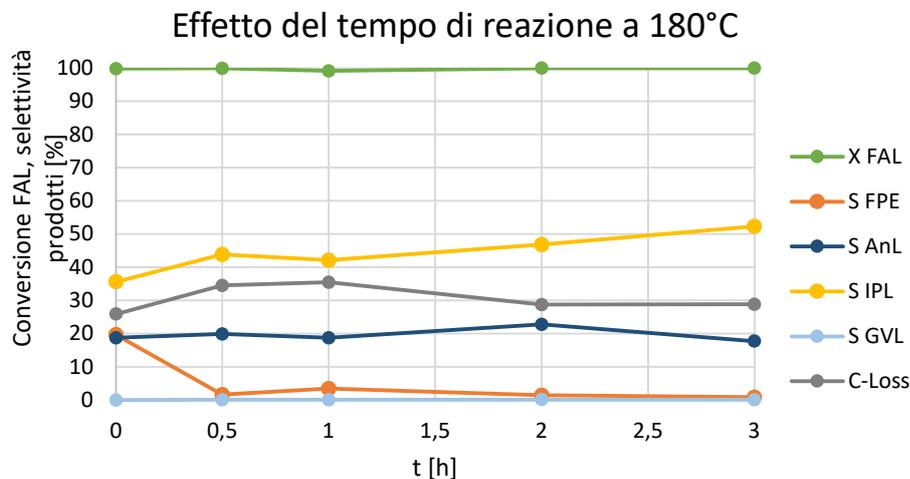


Figura 3.25: Effetto del tempo di reazione sulla conversione del FAL e sulla selettività nei diversi prodotti a 180°C. Catalizzatore Aq/SiO₂ 30% D65. Condizioni di reazione: 180°C, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, 20mg CT (H⁺/FAL=0,01), 10bar N₂.

Dai risultati ottenuti è interessante osservare come le concentrazioni dei prodotti ottenuti non subiscano grandi variazioni all'interno dei tempi presi in considerazione. La conversione del FPE risulta completa già per tempi di reazione molto brevi. Ciò potrebbe essere causato dal fatto che alle alte temperature il catalizzatore viene disattivato tramite deposizione di composti oligomerici sui siti attivi del catalizzatore (T=180°C), impedendogli quindi di effettuare ulteriori cicli catalitici.

3.5 Compositi Aquivion®-titania

Questa sezione riporta i risultati ottenuti dall'indagine sulle potenzialità di impiego dei compositi Aquivion®-titania nell'ambito della trasformazione del furfuril alcol in catalisi acida, ai fini della sua valorizzazione. I materiali studiati vengono riportati in Tabella 3.5.

Disperdente	Fase attiva	Carico Resina
TiO ₂ Evonik P25	Aquivion® D65	20%
	(1,51mmol/g)	30%
		40%

Tabella 3.5: Catalizzatori compositi a base di titania.

3.5.1 Preparazione

La titania impiegata nel processo di preparazione dei compositi analizzati è costituita da una dispersione particellare fine a struttura mista anatase-rutilo (Evonik P25). Essa è caratterizzata da una buona area superficiale ($35\text{-}65\text{m}^2/\text{g}_{\text{TiO}_2}$), elevata purezza, stabilità termica e chimica. La polvere viene sospesa all'interno di una soluzione di HCl 10^{-3}M , fino al 20% in peso e aggiunta goccia a goccia ad una dispersione, anch'essa precedentemente diluita (si passa da 25% commerciale a 20% in peso), di fase attiva fino ad ottenere il rapporto desiderato Aquivion®/titania (20/80, 30/70, 40/60% w/w). La sospensione ottenuta è stata sonicata per 15 minuti e posta in bottiglie cilindriche di polipropilene assieme a sfere zirconia di diametro 5mm, poste a loro volta su rulli rotanti per 24h (ball milling).

Sulle diverse sospensioni si sono effettuate misure del potenziale zeta in funzione del pH, i cui risultati vengono riportati in Figura 3.26.

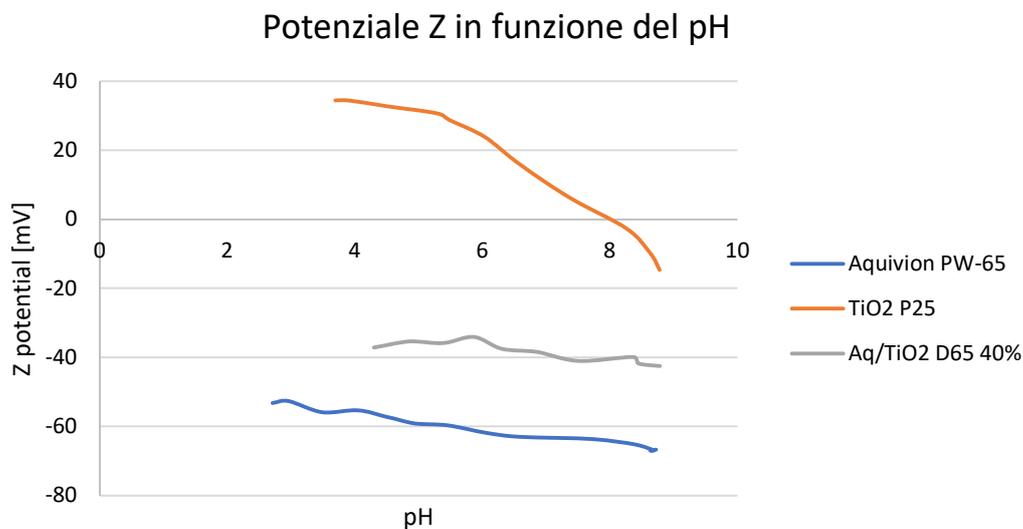


Figura 3.26: confronto in termini di potenziale Z in funzione del pH tra il composito Aquivion-TiO₂ e le sospensioni di TiO₂ e Aquivion tal quale.

Anche in questo caso, l'andamento di potenziale zeta relativo al sistema composito risulta essere più simile a quello della dispersione di Aquivion® che non a quelli della titania. La dispersione di ossido dimostra infatti potenziale positivo e fortemente decrescente fino a pH=8, punto nel quale diventa negativo attraversando il punto isoelettrico. Il composito presenta un potenziale negativo in tutto l'intervallo, per cui si è ipotizzato che, analogamente ai compositi di silice,

l'Aquivion® vada a disporsi sulla superficie delle particelle di TiO₂ stabilizzandolo elettrostaticamente.

Caratterizzazione

Analisi morfologica con microscopia SEM

Il sistema composito si presenta come una polvere composta da particelle di dimensioni comprese per la maggior parte tra i 50 e i 150µm. La struttura ottenuta, mostrata in Figura 3.27 è dovuta anche in questo caso al metodo di preparazione: l'atomizzazione della miscela composta in azoto liquido seguito da liofilizzazione permette un congelamento istantaneo ed un mantenimento della forma iniziale.

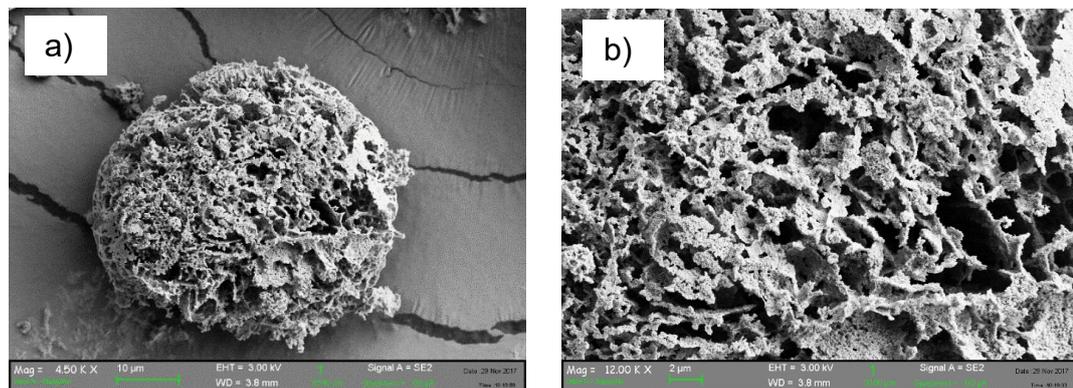


Figura 3.27: Immagini SEM-FEG raffiguranti le polveri di compositi Aquivion-TiO₂ 30% D65 ad ingrandimenti differenti.

Si nota fin da subito che le particelle del composito Aquivion®/TiO₂ sono composte da sfere più irregolari rispetto ai catalizzatori Aquivion®/SiO₂. Ciò è probabilmente dovuto alla diversa viscosità della miscela spruzzata in azoto liquido. La struttura interna risulta comunque simile. Osservando i vari ingrandimenti relativi ad alcuni dei catalizzatori sintetizzati si osserva la forma sferica delle particelle (a), la porosità superficiale e la diversa morfologia della struttura porosa (b). In Figura 3.28 vengono poi riportate alcune immagini da microscopio SEM relative alla diversa morfologia superficiale ottenuta a seconda del carico di Aquivion®. L'aumento del contenuto di Aquivion® sembra determinare una regolarizzazione e una crescita delle dimensioni della porosità che, senza osservare particolari corrugamenti superficiali.

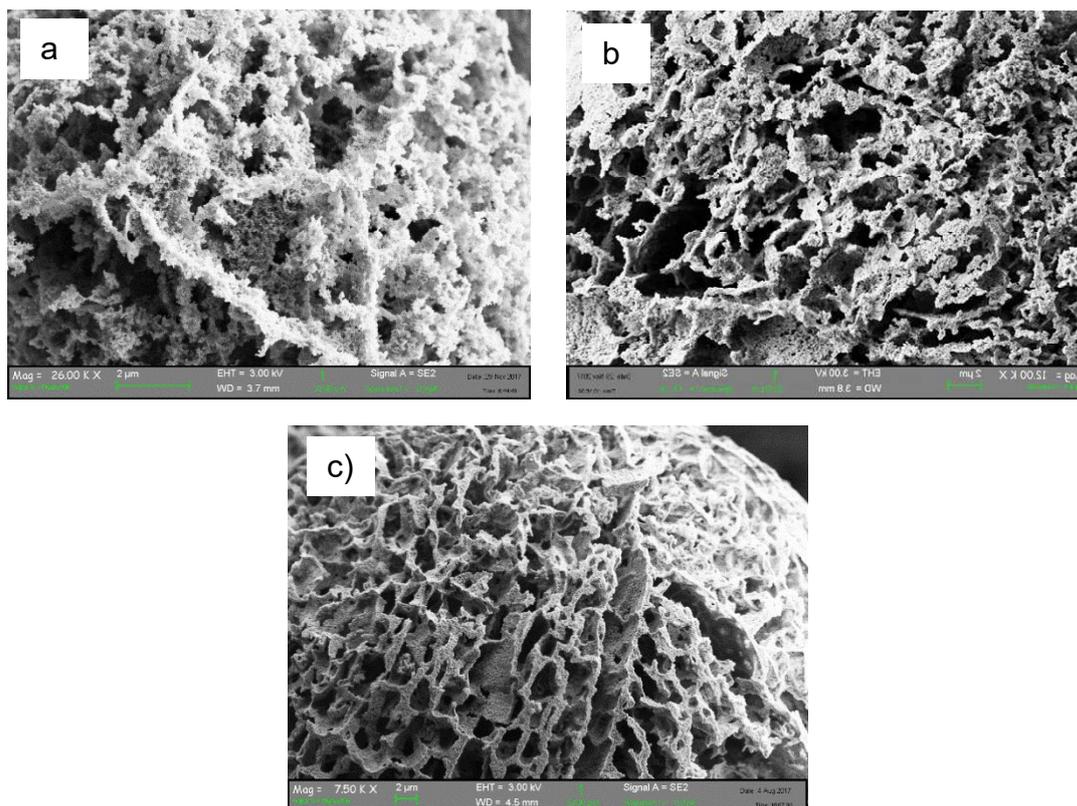


Figura 3.28: Immagini SEM-FEG raffiguranti le polveri di compositi Aquivion-TiO₂ D65 ad ingrandimenti simili, ai fini del confronto della morfologia dell'area superficiale esterna: a) 20%, b) 30%, c) 40%.

Misure porosimetriche

In Tabella 3.6 vengono riportati i risultati delle caratterizzazioni effettuate sui sistemi compositi Aquivion D65 – titania tramite porosimetria. Pur essendo inferiori ai valori ottenuti per i sistemi compositi di Aquivion-SiO₂, l'area superficiale specifica e il volume della porosità diminuiscono all'aumentare del carico di fase attiva come descritto in precedenza.

I diametri medi dei pori, tuttavia, mostrano un massimo al 30% di carico e sono maggiori di quelli rilevati precedentemente.

Tipo di composito	Carico di Aquivion [%]	S_{BET} [m²/g]	V_{TOTAL} [cm³/g]	D [nm]	V_{micro} [%]
Aq-TiO₂ D65 (C.A. 1,51mmol/g)	20	26	0,16	23,7	0
	30	11	0,09	31,9	0
	40	10	0,06	25,6	0

Tabella 3.6: Effetto del carico di resina sulle caratteristiche dei materiali compositi Aquivion-TiO₂.

La percentuale di volume attribuibile a microporosità risulta anche qui nulla. In Figura 3.29 viene mostrato l'effetto del carico di fase attiva sulle isoterme di adsorbimento di N₂.

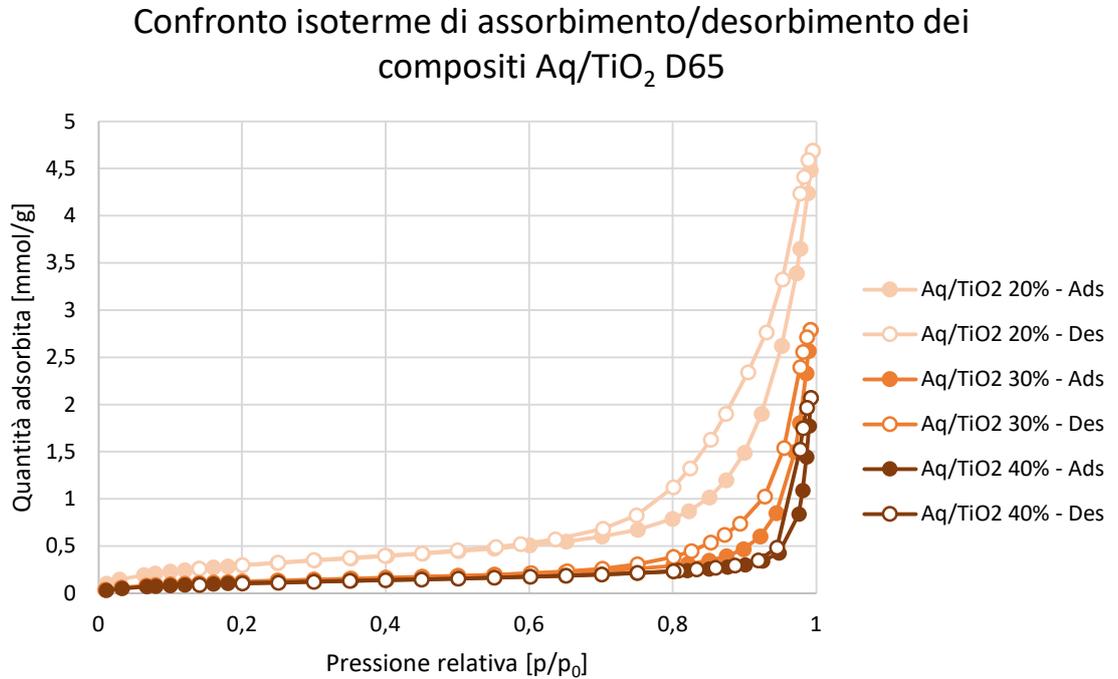


Figura 3.29: isoterme di assorbimento e desorbimento di N₂ di compositi Aquivion-TiO₂ a diverso carico (20%, 30%, 40%).

Le isoterme ricavate sono anch'esse del IV tipo, ma mostrano tuttavia un'isteresi a pressioni relative molto maggiori rispetto a quelle osservate per i compositi di silice ($p/p_0=0,8-1$). Ciò è spesso indicativo un diametro medio dei pori maggiore o ad una porosità talmente ridotta da comportare condensazione capillare in interstizi dovuti ad aggregazione delle particelle. Ciò è particolarmente evidente per il composito caricato al 40%. Aumentando il carico del composito si riduce l'ampiezza di isteresi. In questo caso, tuttavia, dalle immagini SEM è possibile notare come la porosità non venga occlusa, ma piuttosto ingrandita e regolarizzata, indice che anche in questo caso la resina tende ad occupare la porosità più fine.

Le analisi BJH in Figura 3.30 confermano questa ipotesi. All'aumentare del carico di Aquivion il volume attribuibile alla mesoporosità (tra 2 e 50nm) si riduce drasticamente mentre rimane all'incirca costante quello attribuibile a macroporosità (>50nm).

Effetto del carico di Aquivion sulla distribuzione volumetrica della porosità

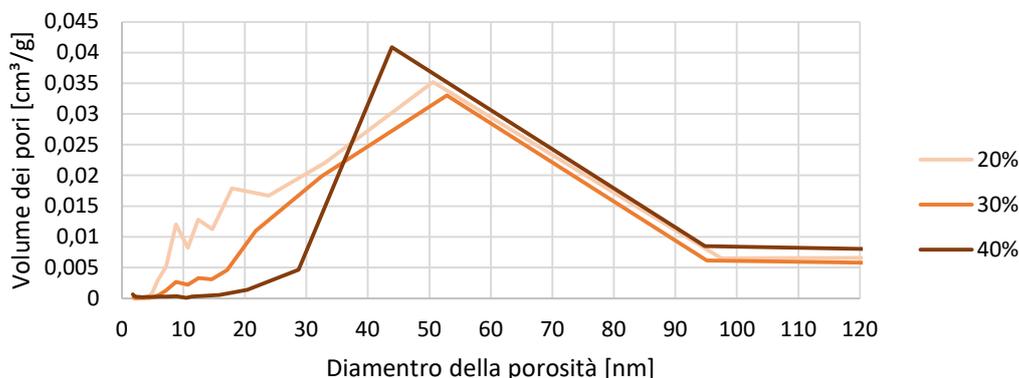


Figura 3.30: Distribuzione volumetrica della porosità in funzione del diametro ottenuta da analisi BJH dei sistemi compositi di Aquivion-TiO₂ a diverso carico di resina.

Misure di acidità

Al fine di quantificare la quantità di siti acidi di Bronsted accessibili del sistema, sono state effettuate le titolazioni dei siti acidi mediante la stessa procedura svolta per i compositi di silice. I risultati ottenuti vengono riportati in Tabella 3.7

CAT.	$N_{H+access}$ [mmol]	C.A. CT [mmol/g]		C.A. Aq [mmol/g]	
		Teorico	Calcolato	Teorico	Calcolato
TiO ₂ 20% D65	0,0396	0,302	0,375	1,51	1,87
TiO ₂ 30% D65	0,0494	0,453	0,490	1,51	1,63
TiO ₂ 40% D65	0,0741	0,604	0,733	1,51	1,83

Tabella 3.7: Carico acido effettivo calcolato per ciascun catalizzatore.

Dai risultati ottenuti si nota come, anche in questo caso, la quantità di siti acidi effettivi risulti maggiore rispetto a quella da specifica. Ciò potrebbe indicare la presenza di siti acidi sulla superficie del disperdente, causando un aumento del carico acido rilevato.

3.5.2 Test catalitici

In Figura 3.31 vengono messi a confronto i risultati dei test catalitici dei compositi a diverso carico con quelli dell'Aquivion non supportato. Come spiegato in precedenza, i test vengono effettuati modulando la quantità di composito in modo da mantenere costante il rapporto tra siti acidi presenti e reagente di partenza. In

questo modo, la stessa quantità di resina sarà depositata su diverse quantità di supporto, rendendo possibile lo studio dell'effetto della dispersione.

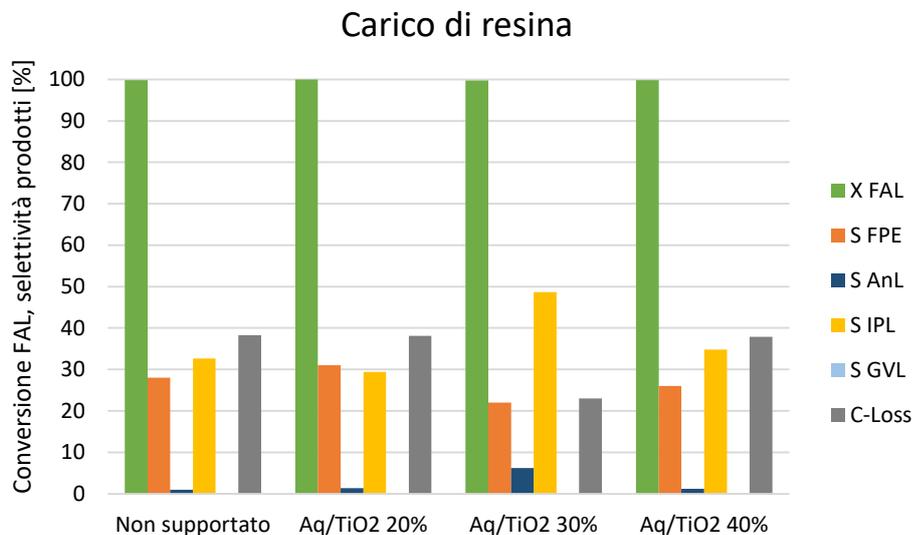


Figura 3.31: Effetto della dispersione dell'Aquivion con TiO_2 sulla conversione del FAL e selettività nei diversi prodotti. Condizioni di reazione: $120^\circ C$, 2h, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, $H^+/FAL=0,01$, 10bar N_2 .

Dai grafici risultati è possibile notare che tutti i materiali indagati sono stati in grado di attivare la conversione dell'alcol furfurilico fino all'isopropil levulinato. Rispetto al campione non supportato, i compositi caricati con 20% e 40% di fase attiva hanno dimostrato un'attività molto simile, in termini di resa in FPE e IPL.

Analogamente a quanto osservato per i compositi a base di silice, il campione caricato al 30%w/w in resina perfluorosolfonata sembra essere il più promettente. Esso presenta infatti maggior selettività verso il prodotto d'interesse e maggior attività verso la conversione in angelica lattone.

È interessante notare come anche in questo caso, nessuno dei materiali indagati ha portato a formazione di quantità apprezzabili di GVL, nonostante le note proprietà acide di Lewis della titania.

Analogamente a quanto effettuato per i compositi di silice, Dati i risultati ottenuti a 2h, sono state svolte prove a temperature diverse al fine di determinare l'effetto di questa sulla distribuzione dei prodotti di reazione. I risultati ottenuti vengono riportati in Figura 3.32.

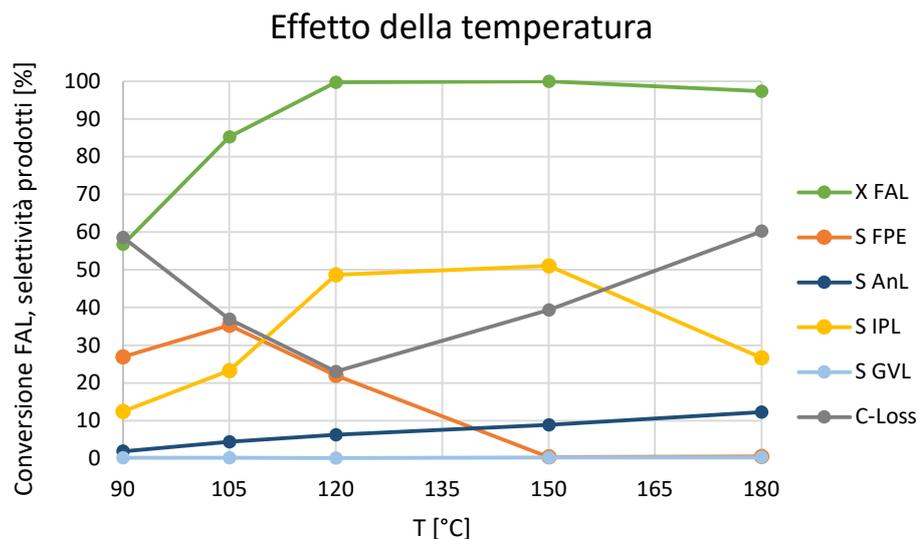


Figura 3.32: Effetto della temperatura di reazione sulla conversione del FAL e la selettività nei diversi prodotti. Catalizzatore Aq/TiO_2 30% D65. Condizioni di reazione: 2h, 1mmol FAL, 15mL *i*-PrOH, 20mg CT ($H^+/FAL=0,01$), 10bar N_2 .

Gli andamenti mostrati risultano analoghi a quelli ottenuti per i composti di silice: a basse temperature la velocità di formazione del furfuril isopropil etere è maggiore di quella del levulinato, tuttavia l'andamento tende ad invertirsi già a 120°C, decretando una maggiore attività del materiale e permettendo di avere una resa massima del prodotto già a basse temperature rispetto ai composti di silice.

Interessante notare come, anche in questo caso, la selettività in composti incogniti presenti un minimo a 120°C. Mediante analisi GC-MS è stato verificato come, anche in questo caso, l'andamento dei composti incogniti racchiuda due fenomeni: a temperature più basse si osserva una concentrazione di intermedio 4,4,5-triisopropossipentan-2-one, mentre a temperature più alte le reazioni di policondensazione e degradazione dei composti sono sempre più preponderanti (colorazione sempre più scure della miscela di reazione).

La formazione di angelica lattone risulta anche qui fortemente dipendente dalla temperatura. A 180°C si assiste anche ad una degradazione del levulinato, non osservata per i composti a base di silice all'interno dell'intervallo di tempo considerato.

3.6 Compositi a base di zirconio

Questa sezione riporta i risultati ottenuti dall'indagine sulle potenzialità di impiego dei compositi Aquivion[®]-zirconia, Aquivion[®]-zirconio idrossido e Aquivion[®]-zirconia-silice nell'ambito della trasformazione del furfuril alcol in catalisi acida, ai fini della sua valorizzazione. I materiali studiati vengono riportati in Tabella 3.8.

<i>Disperdente</i>	<i>Fase attiva</i>	<i>Carico di resina</i>
<i>ZrO₂ tetragonale</i>	Aquivion [®] D79 (1,28mmol/g)	30%
<i>Zr(OH)₄</i>		30%
<i>ZrO₂-t/SiO₂</i>		30%

Tabella 3.8: *Catalizzatori compositi a base di Zirconio.*

3.6.1 Preparazione

Composito Aquivion[®]-ZrO₂

La zirconia tetragonale impiegata nel processo di preparazione del composito è costituita da una polvere nanometrica ottenuta tramite sintesi descritta nel CAPITOLO 2: materiali e metodi e seguente calcinazione. La polvere viene sospesa all'interno di una soluzione di HCl 10⁻³M fino al 20% in peso, e sonicata per 15 minuti. La sospensione ottenuta viene quindi aggiunta goccia a goccia ad una dispersione, anch'essa precedentemente diluita (si passa da 25% commerciale a 20% in peso), di fase Aquivion[®] fino ad ottenere il rapporto desiderato Aquivion[®]/zirconia (30/70% w/w). È stata svolta un'ulteriore sonicazione (15 minuti) e ball milling per 24h.

Sulle diverse sospensioni si sono effettuate misure del potenziale zeta in funzione del pH. I risultati vengono riportati in Figura 3.33. I potenziali zeta relativi alle due fasi separate presentano andamenti molto differenti: l'Aquivion mostra un potenziale Zeta negativo in tutto l'intervallo di pH studiato dimostrando un'elevata stabilità in tutto l'intervallo, mentre il potenziale zeta della zirconia varia fortemente da positivo a negativo attraversando il punto isoelettrico a pH=6. Il composito ottenuto per *SFD* mostra un andamento di potenziale zeta molto simile a quello della resina pura, caratterizzato da valori bassi (-40mV) e costanti all'interno di tutto l'intervallo di pH. Ciò fa ipotizzare che la resina abbia formato un rivestimento esterno omogeneo sulla superficie della zirconia

nanoparticellare, stabilizzandola elettrostaticamente anche a bassi valori di pH. Il sistema ottenuto risulta quindi ottimale, in quanto la dispersione della resina è avvenuta sulla superficie dell'ossido e risulta perciò accessibile al sistema.

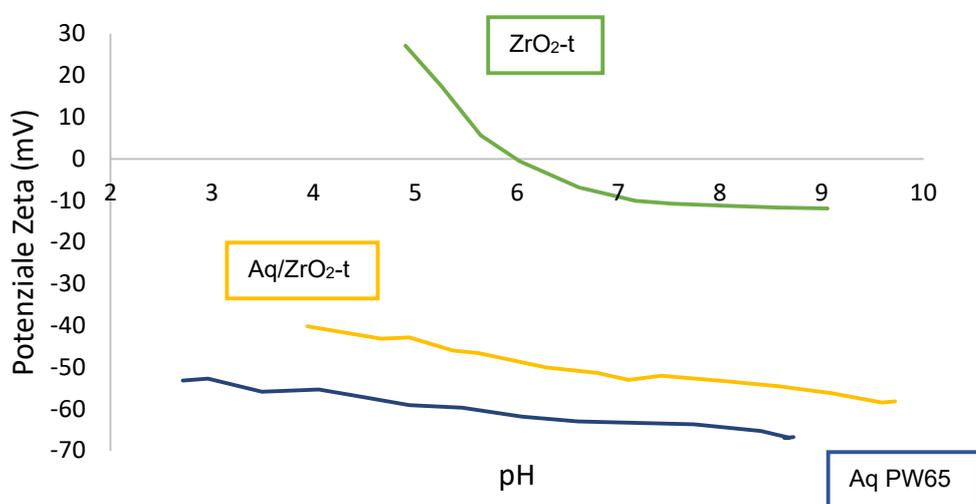


Figura 3.33: confronto in termini di potenziale Z in funzione del pH tra il composito Aquivion®-ZrO₂-t e le fasi separate.

Composito Aquivion®-Zr(OH)₄

Lo zirconio idrossido impiegato nel processo di preparazione del composito è costituito dal precursore ottenuto tramite sintesi descritta nel “CAPITOLO 2: materiali e metodi” non sottoposto a calcinazione. La preparazione è analoga a quella seguita per il precedente composito, differendo unicamente per il rapporto del 30% in peso tra idrossido e soluzione di HCl 10⁻³M utilizzato all’interno della sospensione.

Sono state quindi effettuate le misure di potenziale zeta in funzione del pH per ciascuna delle tre soluzioni, al fine di determinare la distribuzione delle fasi. I risultati ottenuti vengono riportati in Figura 3.34. L’andamento relativo allo zirconio idrossido risulta molto simile a quello della zirconia, presentando un’inversione della polarità superficiale attraversando il punto isoelettrico ad un valore leggermente maggiore ad essa. Anche in questo caso, analogamente alla dispersione di Aquivion®, il composito presenta un valore di potenziale negativo e costante all’interno di tutto l’intervallo di pH, facendo supporre una disposizione dell’Aquivion® sulla superficie della particella.

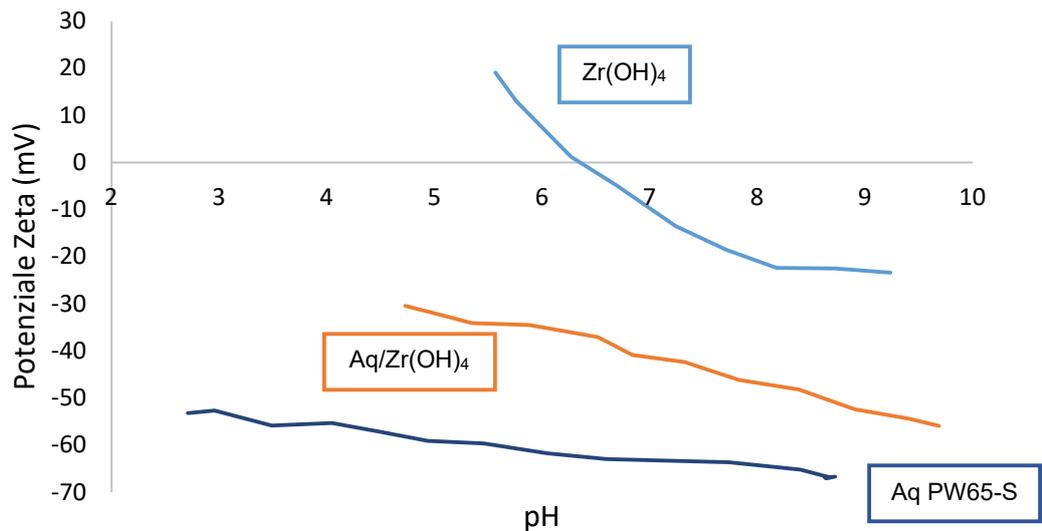


Figura 3.34: confronto in termini di potenziale Z in funzione del pH tra il composito Aquivion®-Zr(OH)₄-t e le fasi separate.

Composito Aquivion®-ZrO₂-SiO₂

Per poter combinare i due ossidi, vengono inizialmente preparate due sospensioni. La prima è preparata portando in sospensione la zirconia in una soluzione acquosa di HCl 10⁻³M fino al 15% in peso di ossido e sonicando per 15 minuti. La seconda invece, analogamente quanto fatto per i compositi Aquivion®-silice, viene preparata a partire dalla soluzione acquosa commerciale di silice LUDOX HS40, acidificandola fino a pH=4 mediante resina a scambio ionico e diluendola ulteriormente con acqua dal 25% commerciale al 20%. Si prepara poi un'ulteriore soluzione di Aquivion® con composizione totalmente analoga alle precedenti.

Le quantità relative delle sospensioni da incorporare sono state calcolate per poter ottenere un materiale costituito da un rapporto silice-zirconia-Aquivion® del 40/30/30% in peso. L'incorporazione dei due ossidi viene effettuata mediante sgocciolamento della sospensione di zirconia all'interno di quella di silice, terminata la quale viene unita la soluzione di resina. La miscela finale viene quindi sottoposta a sonicazione per 15 minuti.

Analogamente a quanto fatto per gli altri compositi, vengono effettuate misure del potenziale zeta in funzione del pH sulle varie sospensioni al fine di determinare la distribuzione delle fasi all'interno del materiale.

Dagli andamenti osservati in Figura 3.35 è possibile osservare la prossimità tra la curva relativa al composito e quella della resina, indicando la disposizione dell'Aquivion® all'interfaccia tra il materiale composito e intorno ionico. La sovrapposizione della curva del composito ad ossidi miscelati con quella del composito di zirconia sta ad indicare come le caratteristiche superficiali dei due materiali siano effettivamente molto simili, confermando la copresenza di zirconia e resina sulla superficie del materiale.

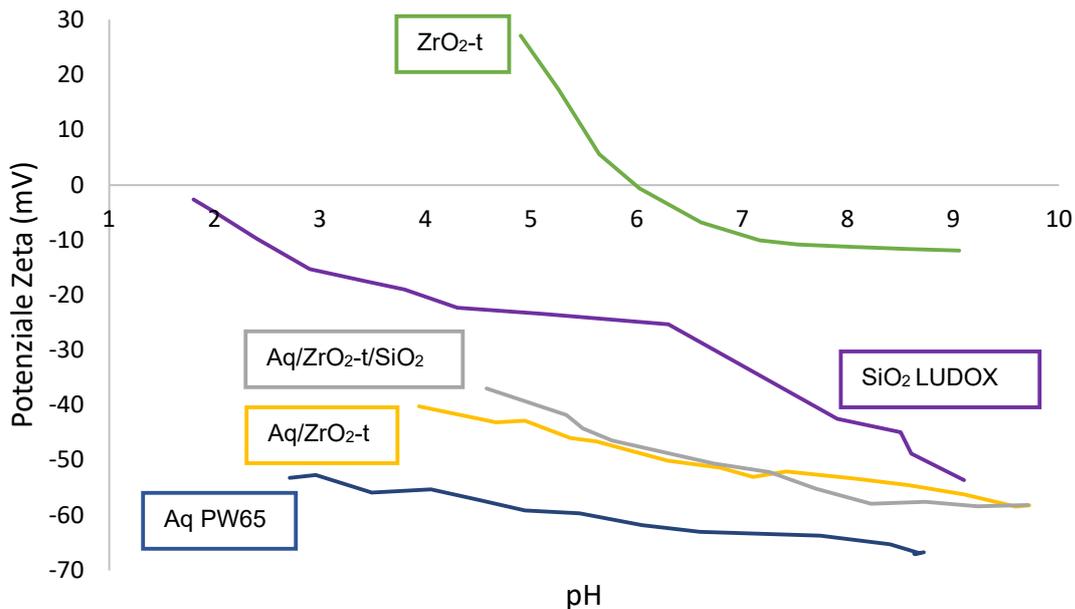


Figura 3.35: confronto in termini di potenziale Z in funzione del pH tra il composito di Aquivion® e ossidi miscelati e le fasi separate.

Caratterizzazione

Analisi morfologica con microscopia SEM

Sistemi compositi Aquivion-zirconia (Aq/ZrO₂):

Il sistema composito Aq/ZrO₂ si presenta come una polvere composta da particelle sferiche irregolari di dimensioni comprese, per la maggior parte, tra i 50 e i 100µm. La struttura, ottenuta mediante preparazione *Spray Freeze Drying* è mostrata in Figura 3.36.

Osservando vari ingrandimenti relativi allo stesso composito è possibile osservare la forma sferica irregolare delle particelle (a) e la morfologia superficiale (b). Il materiale si presenta già a prima vista molto più compatto rispetto ai precedenti e determinato da una minore porosità. Ciò fa supporre che

l'area superficiale potrebbe essere nettamente inferiore, determinando anche una variazione del comportamento catalitico.

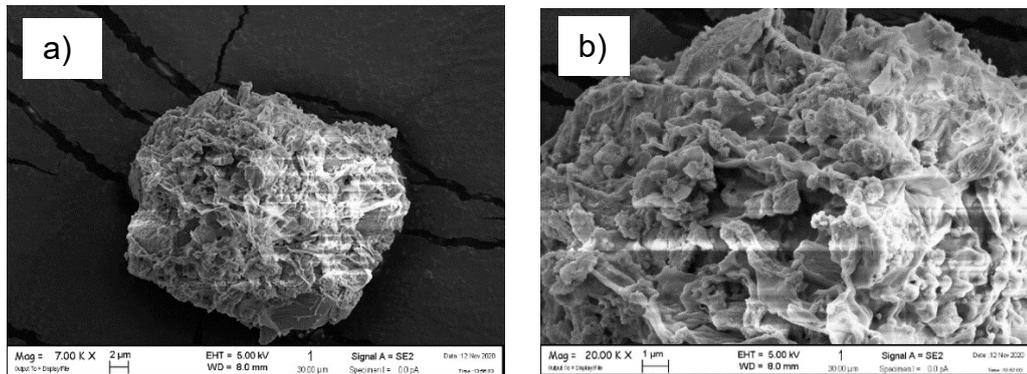


Figura 3.36: Immagini SEM-FEG raffiguranti le polveri del composito Aquivion-ZrO₂ D79 30% ad ingrandimenti differenti.

Sistema composito Aquivion - zirconio idrossido (Aq/Zr(OH)₄):

Il sistema composito Aq/Zr(OH)₄ si presenta come una polvere composta da particelle di forma altamente irregolare, di dimensioni più fini rispetto alle altre, comprese, per la maggior parte, tra i 10 e i 100 μm. La morfologia superficiale del materiale è mostrata in Figura 3.37.

Le immagini SEM mostrano una struttura morfologica della polvere molto differente rispetto al composito di zirconia: le particelle sono formate da aggregati granulosi, e la forma irregolare delle particelle ottenuta potrebbe essere indice di una viscosità della miscela colloidale utilizzata per il processo di *Spray Freeze Drying* molto differente da quelle precedenti.

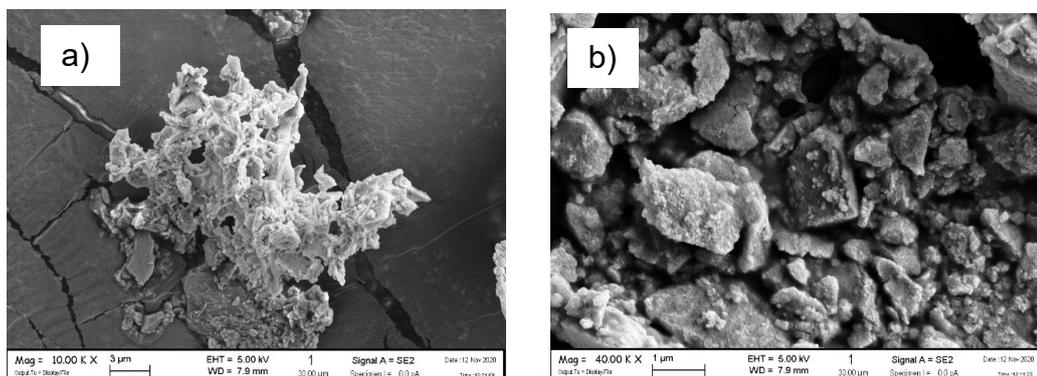


Figura 3.37: Immagini SEM-FEG raffiguranti le polveri del composito Aquivion-Zr(OH)₄ D79 30% ad ingrandimenti differenti.

Sistema composito Aquivion – zirconia – silice (Aq/ZrO₂/SiO₂):

Il sistema composito Aq/ZrO₂/SiO₂ si presenta come una polvere composta da particelle sferiche di dimensioni comprese, per la maggior parte, tra i 30 e i 100µm. La morfologia superficiale è mostrata in Figura 3.38.

Osservando vari ingrandimenti risulta interessante notare come la struttura sia completamente differente rispetto a quelle osservate in precedenza: la forma delle sfere è più regolare rispetto a quelle ottenute per il composito Aq/ZrO₂, dimostrando inoltre una porosità superficiale intermedia tra i due materiali separati. Ciò è dovuto all'effetto legante della silice già noto in letteratura [10] per questo tipo di preparazioni.

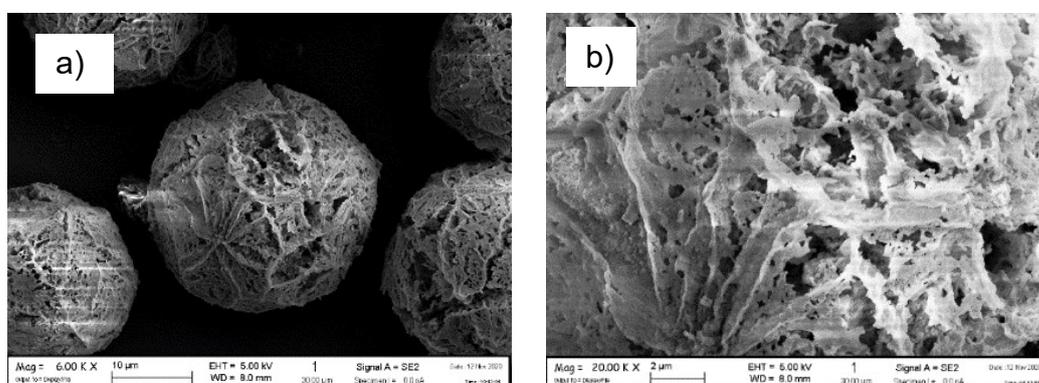


Figura 3.38: Immagini SEM-FEG del composito Aq/ZrO₂-t/SiO₂ D79 30% ad ingrandimenti differenti.

Misure di area superficiale BET

In Tabella 3.9 vengono riportate le misure di area superficiale BET dei diversi materiali. Dai valori riportati si osserva come il composito a base di idrossido di zirconio sia caratterizzato da un'area superficiale decisamente maggiore.

Composito	Area superficiale specifica BET [m²/g]	
	Composito	Ossido tal quale
Aq/ZrO₂ 30% D79	27	250
Aq/Zr(OH)₄ 30% D79	107	360
Aq/ZrO₂/SiO₂ 30% D79	40	-

Tabella 3.9: Area superficiale specifica dei compositi.

Misure di acidità

Al fine di quantificare la quantità di siti acidi disponibili, i sistemi vengono sottoposti a titolazione mediante procedura analoga a quella eseguita per i compositi precedenti. I risultati ottenuti vengono riportati in Tabella 3.10:

CAT.	$N_{H+access}$ [mmol]	C.A. CT [mmol/g]		C.A. Aq [mmol/g]	
		Teorico	Calcolato	Teorico	Calcolato
Aq/ZrO₂ 30% D79	0,0162	0,384	0,215	1,28	0,71
Aq/Zr(OH)₄ 30% D79	0,0100	0,384	0,098	1,28	0,33
Aq/ZrO₂/SiO₂ 30% D79	0,0255	0,384	0,468	1,28	1,37

Tabella 3.10: Carico acido effettivo calcolato per ciascun catalizzatore.

Dai risultati ottenuti è possibile notare come i catalizzatori di zirconia e zirconio idrossido presentano un numero di siti acidi accessibili nettamente inferiore a quello fornito dall'azienda produttrice, rendendo evidente che l'unione dei materiali ha portato ad una forte riduzione della quantità di siti acidi di Bronsted attribuibili alla resina. Dato che le misure di potenziale zeta confermano la disposizione della resina all'interfaccia solido-liquido, la riduzione di acidità di Bronsted potrebbe essere determinata o dalla bassa area superficiale dei materiali, o dalla presenza di siti basici superficiali che portano alla neutralizzazione dei siti acidi solfonici.

Il composito Aquivion[®]-zirconia-silice dimostra invece un carico acido superiore, analogamente a quanto successo per i compositi di silice, facendo supporre un apporto della silice all'attività del materiale.

3.6.2 Test catalitici

In Figura 3.39 vengono messi a confronto i risultati dei test catalitici dei compositi a diverso disperdente con quelli dell'Aquivion non supportato. Al fine di mantenere costante il rapporto tra siti acidi e reagente di partenza, l'aliquota di catalizzatore all'interno del sistema viene modulata in base al carico acido dell'Aquivion[®] D79 (1,28mmol/g), inferiore a quello dell'Aquivion[®] D65 (1,51mmol/g).

Dai risultati ottenuti è possibile notare come i compositi analizzati presentino un'attività totalmente differente da quella mostrata dalla resina non supportata. Anzitutto, essi presentano una conversione nettamente inferiore a parità di siti

acidi per mole di reagente iniziale. Ciò è particolarmente evidente per il composito di zirconia (ZrO_2), il quale tuttavia presenta il C-Loss più basso e attività verso la formazione del FPE più alta.

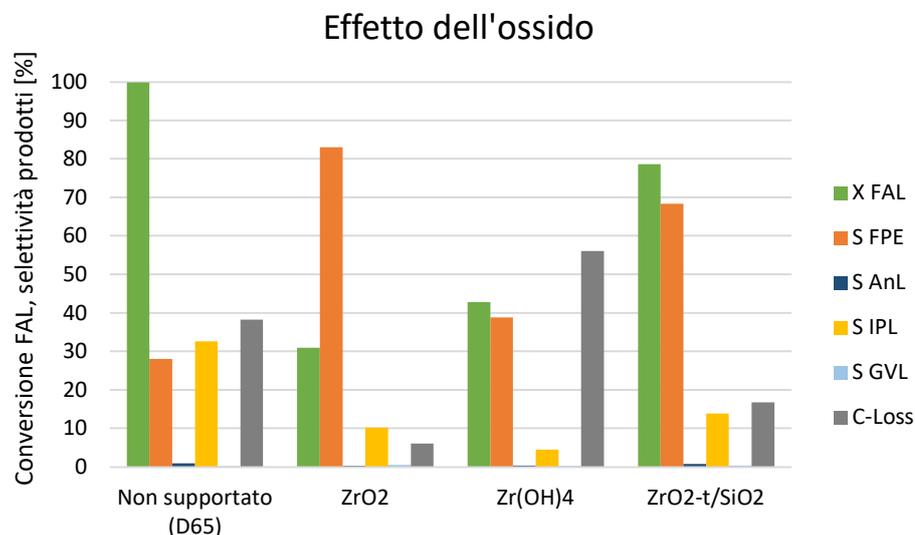


Figura 3.39: Effetto della diversa tipologia di disperdente sulla conversione del FAL e selettività nei diversi prodotti. Tutti i compositi sono caricati al 30% con resina Aquivion D79. Condizioni di reazione: 120°C, 2h, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, 24mg CT ($H^+/FAL=0,01$), 10bar N_2 .

Il composito disperso su zirconio idrossido, pur presentando una conversione leggermente maggiore, dimostra un C-Loss molto elevato e la minor resa in IPL. Dai risultati ottenuti, il campione composito disperso su zirconia-silice sembra essere il più promettente, unendo una maggior conversione ad una maggior resa in IPL e minor C-Loss.

A differenza dei compositi a base di silice e titania, i compositi analizzati all'interno di questo paragrafo dimostrano una scarsa generazione di AnL. Inoltre, sorprendentemente, non sono risultate quantità apprezzabili di GVL, indicando la non attività dei campioni verso la reazione di *Catalytic Transfer Hydrogenation*. Nemmeno il composito a base di zirconia ha dimostrato attività catalitica verso la reazione di CTH, nonostante la già nota attività del materiale verso la reazione. Ciò va a confermare ulteriormente quanto osservato nelle prove preliminari: la preparazione del catalizzatore sembra aver alterato le proprietà della zirconia, la quale da sola presenta un'attività elevata. Al fine di verificare se la temperatura di reazione sia stata un fattore limitante nella conversione dell'intermedio, sono state svolte prove a diverse temperature di reazione per il composito sopra menzionato.

I risultati ottenuti sono riportati in Figura 3.40. Dai risultati si nota come soltanto ad alte temperature venga raggiunta una conversione completa del reagente di partenza, indicando un'attività ridotta rispetto agli altri catalizzatori.

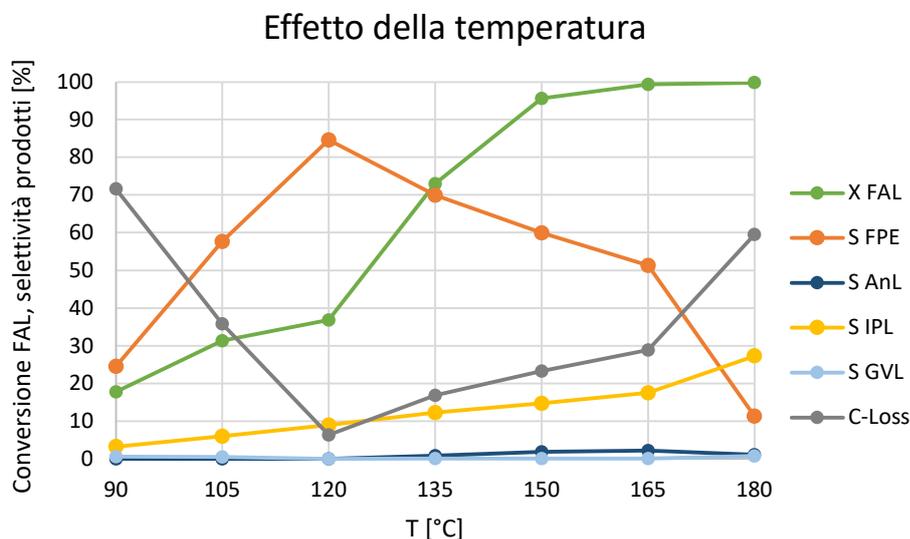


Figura 3.40: Effetto della temperatura di reazione sulla conversione del FAL e la selettività nei diversi prodotti. Catalizzatore Aq/ZrO₂ 30% D79. Condizioni di reazione: 2h, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, 24mg CT ($H^*/FAL=0,01$), 10bar N₂.

Al tempo di reazione impiegato, si osserva un massimo in selettività in FPE a 120°C, temperatura alla quale si osserva anche il minimo C-Loss, analogamente a quanto osservato per tutti i composti. La formazione di isopropil levulinato risulta tuttavia molto meno favorita alle temperature indagate rispetto agli altri catalizzatori e indipendente dalla formazione o dal consumo dell'etere, decretando perciò una minor attività del materiale verso la sua generazione. La forte linearità mostrata dalla selettività in IPL potrebbe essere dovuta ad una marcata preferenza della sua formazione tramite AnL, che appena formato viene trasformato quantitativamente. In effetti la forte riduzione in selettività in FPE dopo i 120°C non porta ad un incremento in IPL, ma ad una sua conversione in composti incogniti. Questo, assieme alla lenta conversione del furfuril alcol, conferma la diminuzione dell'acidità di Bronsted necessaria a catalizzare la conversione del furfuril alcol a isopropil levulinato.

Anche in questo caso, la generazione di GVL risulta nulla a tutte le temperature, indicando che l'utilizzo della zirconia come ossido disperdente non ha portato all'interno del sistema l'acidità di Lewis necessaria alla reazione di *Catalytic Transfer Hydrogenation*. L'assenza di angelica lattone all'interno della miscela

ottenuta potrebbe essere imputabile all'incapacità del materiale di generare acqua tramite le reazioni di condensazione e disidratazione del solvente.

3.7 Confronto dei sistemi

All'interno di questa sezione dell'elaborato di tesi vengono riportati e messi a confronto test catalitici effettuati al fine di determinare i motivi delle differenze di attività mostrate dai vari composti indagati verso le reazioni di valorizzazione del FAL a IPL e GVL.

Per chiarezza, in Figura 3.41 viene riportato uno schema riassuntivo della reazione studiata, comprensivo degli intermedi maggiormente osservati nei test catalitici dei composti studiati.

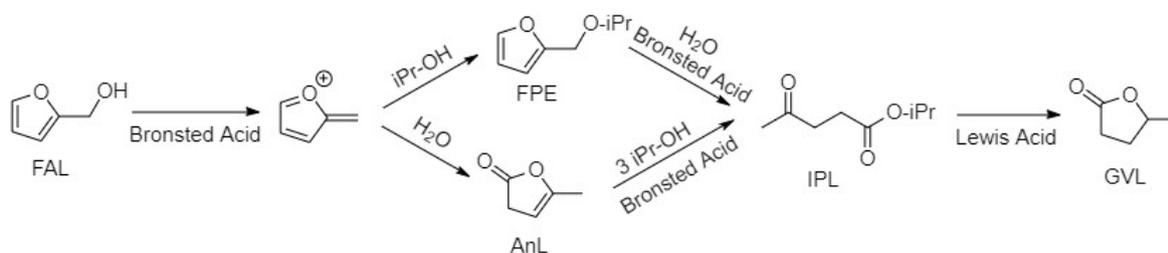


Figura 3.41: Schema di reazione riassuntivo.

La reazione parte dalla protonazione del gruppo idrossile del furfuriil alcol che porta, in seguito alla rimozione dell'acqua, alla forma cationica disidratata. L'intermedio prosegue poi attraverso due percorsi principali: l'aggiunta di una molecola di solvente a formare furfuriil isopropil etero (FPE) e conseguente apertura d'anello idrolitica, oppure tramite la ri-aggiunta di acqua in posizione α all'ossigeno furanico e conseguente riarrangiamento attraverso aggiunta di solvente e transesterificazione. Entrambi i percorsi portano alla formazione di isopropil levulinato, che prosegue poi tramite riduzione dell'ossigeno chetonico e transesterificazione intramolecolare, generando γ -valetrolattone.

3.7.1 Effetto dell'ossido

A parità di Aquivion utilizzato, la fase disperdente ossidica ha determinato una forte differenziazione dell'attività di ciascun composto. Ciò è dovuto alle peculiarità di ciascun ossido indagato: in particolare la presenza di siti acidi o

basici più o meno forti e numerosi sulla superficie è risultata determinante nella determinazione del comportamento finale dei vari compositi.

Aquivion®-silice: Come noto in letteratura [11], la silice presenta acidità e basicità superficiali molto contenute, sia in termini di densità che in termini di forza dei siti. Essa dovrebbe quindi dimostrare un comportamento inerte, avente il solo ruolo di disperdere la fase attiva e non apportando alcun tipo di sito al sistema.

Aquivion®-titania: Le caratterizzazioni superficiali rilevate in letteratura [12-13] mostrano prevalentemente siti acidi di Lewis costituiti da ioni di Ti^{4+} coordinatamente insaturi sulla superficie del materiale. In effetti, all'interno dei test preliminari, il composito a base di titania ha la maggior conversione di furfurale e il minor C-Loss rispetto agli altri materiali.

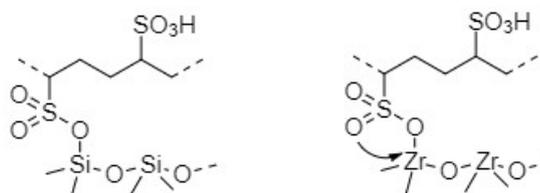
Aquivion®-zirconia: La zirconia utilizzata è stata sintetizzata seguendo la preparativa riportata in "Capitolo 2: Materiali e metodi", ed è costituita prevalentemente dall'ossido in forma tetragonale. Come rilevato in letteratura da Martra et.al. [12], essa è caratterizzata da un minor numero ed una minore forza di siti acidi di Lewis rispetto alla titania [3], ma presenta una densità consistente di siti basici deboli (gruppi idrossilici) in prossimità del sito acido [13] che assistono la coordinazione dell'isopropanolo al sito acido e stabilizzano la formazione dell'intermedio ciclico necessario alla riduzione del gruppo carbonilico. Ciò è stato osservato all'interno dei test catalitici preliminari, dove l'utilizzo di zirconia ha determinato una conversione elevata di furfurale con selettività totale verso il furfuril alcol. L'azione sinergica di questi due siti dovrebbe quindi aumentare quindi moltissimo il *Turnover Frequency (TOF)* del processo catalitico rispetto ai catalizzatori di titania, determinando perciò, a parità di condizioni operative, una generazione di furfuril alcol maggiore. Nonostante ciò, l'intimo contatto tra la resina e la zirconia ottenuto mediante la preparazione SFD ha comportato una perdita delle proprietà catalitiche dell'ossido, probabilmente dovuta alla titolazione dei gruppi acidi solfonati della resina con i gruppi idrossilici basici dell'ossido. Tali considerazioni vengono confermate anche dai risultati delle titolazioni, riassunte in Tabella 3.11, dove i carichi acidi calcolati relativi ai compositi a base di zirconia a zirconio idrossido risultano difatti molto inferiori a quelli dimostrati dai compositi a base di silice e titania. Il composito su miscela di

ossidi zirconia-silice dimostra invece un carico acido simile a quello da specifica, indice che la silice si interpone alla titolazione dei gruppi acidi solfonati.

CAT.	C.A. Aq [mmol/g]	
	Teorico	Calcolato
SiO₂ 30% D65	1,51	3,35
TiO₂ 30% D65	1,51	1,63
ZrO₂ 30% D79	1,28	0,71
Zr(OH)₄ 30% D79	1,28	0,33
ZrO₂/SiO₂ 30% D79	1,28	1,37

Tabella 3.11: Carico acido effettivo calcolato per ciascun catalizzatore.

L'effetto di titolazione della zirconia potrebbe essere spiegato dalla maggior interazione dei gruppi solfonici con i centri metallici acidi di Lewis in superficie rispetto alla silice. La maggior interazione degli orbitali 4d, dovuta alla maggior espansione e ad un'energia inferiore rispetto a quella degli orbitali 3d del silicio, porta a una coordinazione più forte dei gruppi solfonici, sottraendoli all'ambiente di reazione.



In Figura 3.42 viene riportato un confronto tra i diversi compositi in termini di conversione del furfuril alcol.

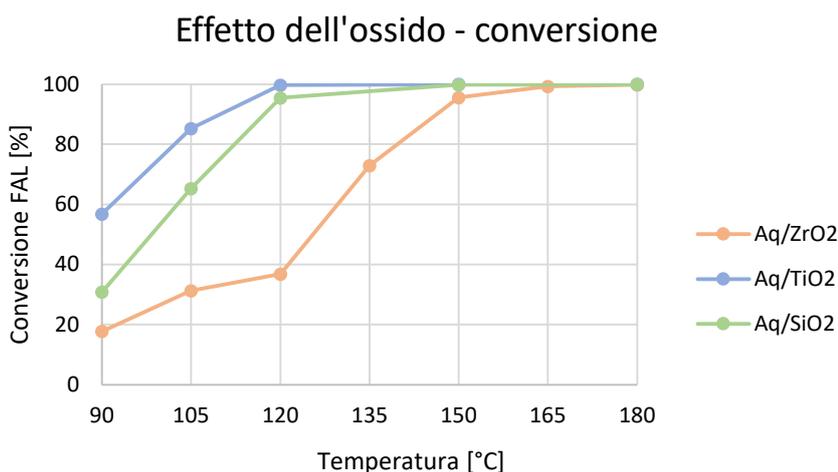


Figura 3.42: confronto dell'attività dei catalizzatori in termini di conversione di furfuril alcol. Condizioni di reazione: 2h, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, H⁺/FAL=0,01, 10bar N₂.

La titania ha dimostrato l'attività più alta tra tutti i compositi testati, giungendo a conversione completa già a 120°C. Al contrario la zirconia giunge a conversione

completa solo a 180°C, mentre la silice dimostra un comportamento intermedio. Dato che per la conversione dell'acido furfurilico è strettamente necessaria la protonazione, le diverse velocità di conversione dovrebbero essere legate alla diversa acidità dei sistemi. Più elevata è l'acidità, più la conversione del furfurale avviene a bassa temperatura. Con questo approccio il sistema composito con TiO₂ risulterebbe quello a maggiore acidità di Bronsted. È possibile ipotizzare che la presenza di acqua nel sistema determini una trasformazione dei siti acidi di Lewis della titania in siti acidi di Bronsted mediante la sua coordinazione al sito acido. Questo effetto dovrebbe essere più forte sulla titania rispetto alla zirconia in quanto le dimensioni degli orbitali sono sicuramente più comparabili a quelle dell'acqua, permettendo una miglior sovrapposizione e, di conseguenza, un indebolimento maggiore dei legami O-H. In Figura 3.43 sono confrontati gli andamenti nella produzione delle diverse molecole utilizzando i diversi compositi con ossidi diversi.

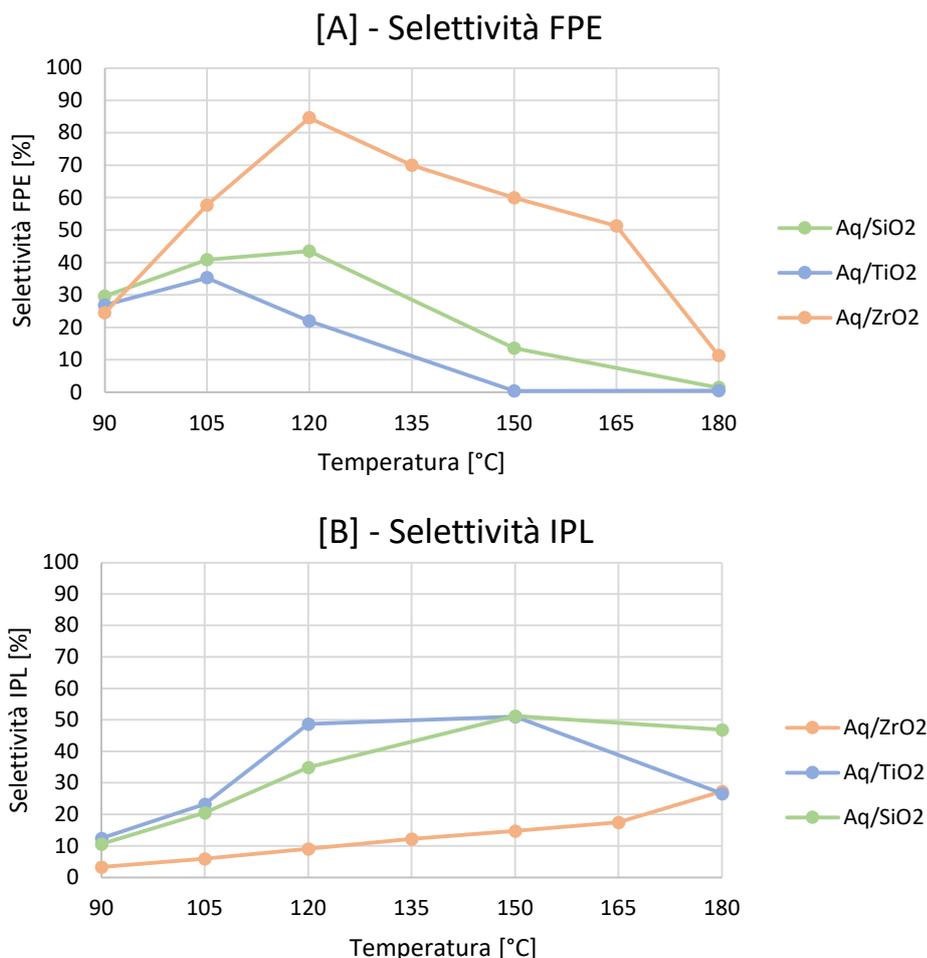


Figura 3.43: confronto dell'attività dei catalizzatori caricati al 30% di Aquivion® in termini di selettività in [A] furfuril isopropiletere e [B] isopropil levulinato. Condizioni di reazione: 2h, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, H⁺/FAL=0,01, 10bar N₂.

Dagli andamenti si osserva come l'apporto dei siti acidi all'interno della titania causi una conversione dell'FPE già a basse temperature, con conseguente generazione di IPL.

La zirconia mostra un maggior accumulo in FPE, il cui consumo non crea però un corrispettivo nella generazione di IPL, ma piuttosto genera composti incogniti. La zirconia mostra un maggior accumulo in FPE, il cui consumo non crea però un corrispettivo nella generazione di IPL, ma piuttosto genera composti incogniti. Al diminuire dell'acidità di Bronsted del sistema, quindi, diminuisce l'attività: maggiori temperature di massima conversione, maggior accumulo di FPE e minore formazione in IPL.

Data la forte attività dimostrata dalla zirconia nella catalisi della reazione di H-transfer del furfurale, viene condotta una reazione avente come catalizzatore un sistema misto che comprende il composito Aq/SiO₂ 30% D65 e un egual peso di zirconia tetragonale. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 3.44.

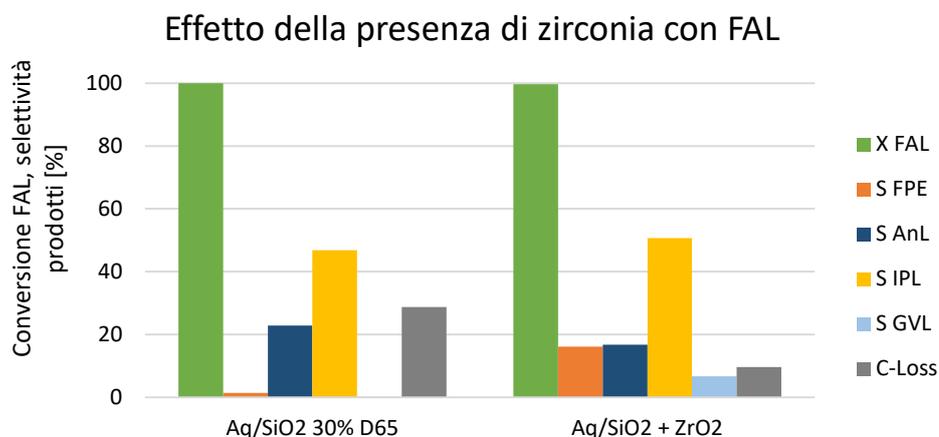


Figura 3.44: Effetto della presenza di zirconia sull'attività catalitica del composito Aq/SiO₂ 30% D65 in termini di conversione del FAL e selettività nei prodotti. Condizioni di reazione: 180°C, 2h, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, 20mg CT ($H^+/FAL=0,01$), 20mg ZrO₂, 10bar N₂.

Dai risultati mostrati in Figura 44 è possibile notare che sono state rilevate quantità apprezzabili di GVL. Evidentemente, all'interno di questo sistema l'assenza di un intimo contatto tra i siti acidi di Bronsted dell'Aquivion e la zirconia ha determinato un mantenimento delle proprietà di acidità di Lewis da parte di quest'ultima. I risultati ottenuti sono sicuramente incoraggianti, e la stessa prova

è stata perciò effettuata partendo da FU. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 3.45.

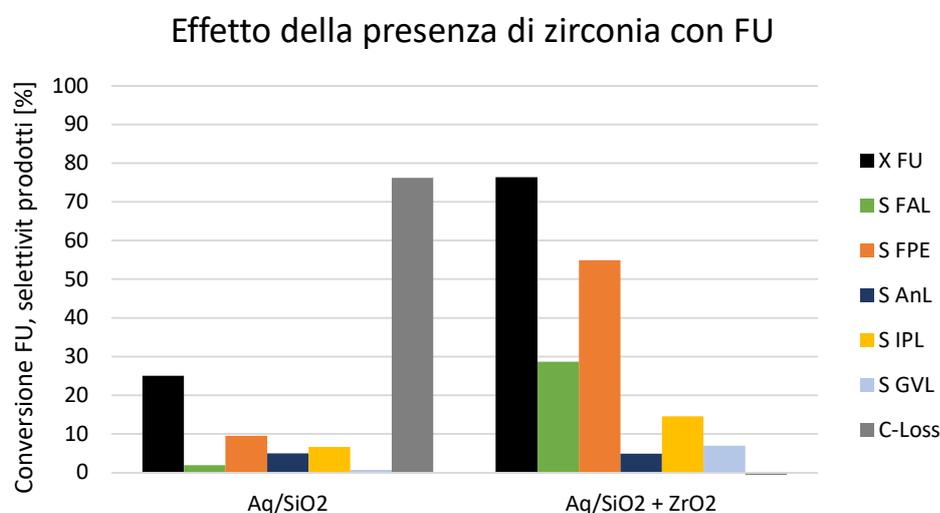


Figura 3.45: Effetto della presenza di zirconia sull'attività catalitica del composito Aq/SiO₂ 30% D65 in termini di conversione del FAL e selettività nei prodotti. Condizioni di reazione: 180°C, 2h, 1mmol FU, 15mL i-PrOH, 20mg CT ($H^+/FAL=0,01$), 10bar N₂.

Nonostante non si sia giunti a conversione completa, i dati riportati in Figura 3.45 sono decisamente più incoraggianti: la conversione della furfurale aumenta sensibilmente rispetto all'utilizzo del solo composito, come anche le rese di prodotti ed intermedi, mostrando inoltre l'abilità del sistema a generare γ -valerolattone.

3.7.2 Effetto dello scambio ionico

È stato studiato l'effetto dell'introduzione di acidità di Lewis all'interno del sistema composito Aquivion®- silice attraverso uno scambio ionico dei gruppi solfonici acidi della resina perfluorosolfonata con ioni metallici di ferro e zinco tramite processo redox prima del processo di SFD. Ciò è stato effettuato al fine di poter verificare la possibilità di effettuare anche l'ultimo step di H-transfer necessario all'ottenimento del γ -valerolattone. I risultati ottenuti a 120°C e 180° vengono riportati in Figura 3.46. Dai risultati ottenuti è possibile osservare come il processo di scambio ionico non abbia portato gli effetti sperati, indicando come l'acidità di Lewis creata fosse non sufficientemente forte o in quantità sufficiente per poter catalizzare la reazione di CTH dell'isopropil levulinato, nemmeno ad alte temperature. Questo potrebbe essere correlato ad una sintesi non

completamente efficiente dei sistemi scambiati che dovrà essere eventualmente ottimizzata in futuro.

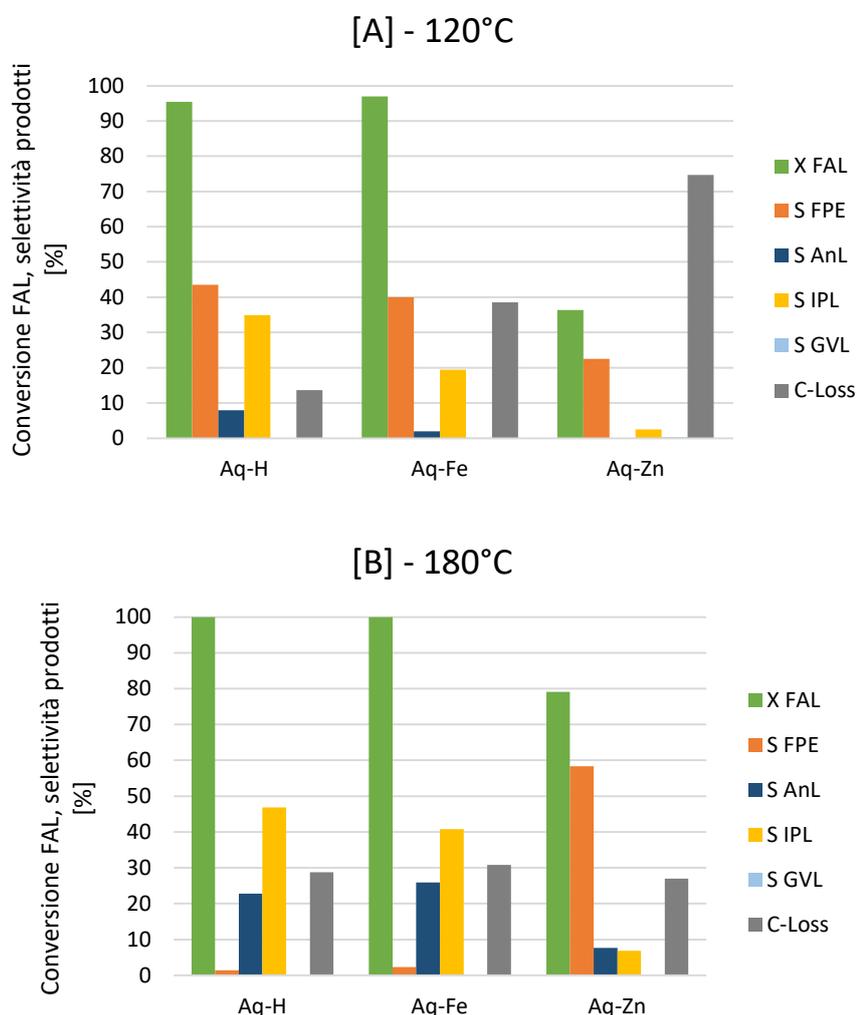


Figura 3.46: *effetto dello scambio ionico sulla composizione della miscela di reazione in termini di conversione e selettività a 120°C [A] e 180°C [B]. Condizioni di reazione: 2h, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, H⁺/FAL=0,01, 10bar N₂.*

3.7.3 Effetto della presenza di acqua

Al fine di comprendere al meglio i meccanismi dei vari step di reazione sono stati effettuati test in presenza di acqua, immessa direttamente all'interno della miscela prima della reazione. Data la diversità di proprietà acide mostrate degli ossidi utilizzati, si è cercato di capire se la differenza in termini prodotti formati sia parzialmente legata alla diversa capacità dei composti di attivare le reazioni che generano dell'acqua nell'ambiente di reazione. Le reazioni di disidratazione, sia sui diversi prodotti ottenuti da furfurale, che sull'alcool isopropilico, richiedono per avvenire una forza acida abbastanza alta. Quindi, queste reazioni dovrebbero

essere particolarmente favorite con i catalizzatori a base di SiO₂ e meno con i catalizzatori a base di ZrO₂. Il confronto della reazione in condizioni normali, in presenza di H₂O aggiunta in quantità stechiometrica rispetto al reagente di partenza e in condizioni anidre per il composito misto Aquivion silice al 30% è riportato in Figura 3.47.

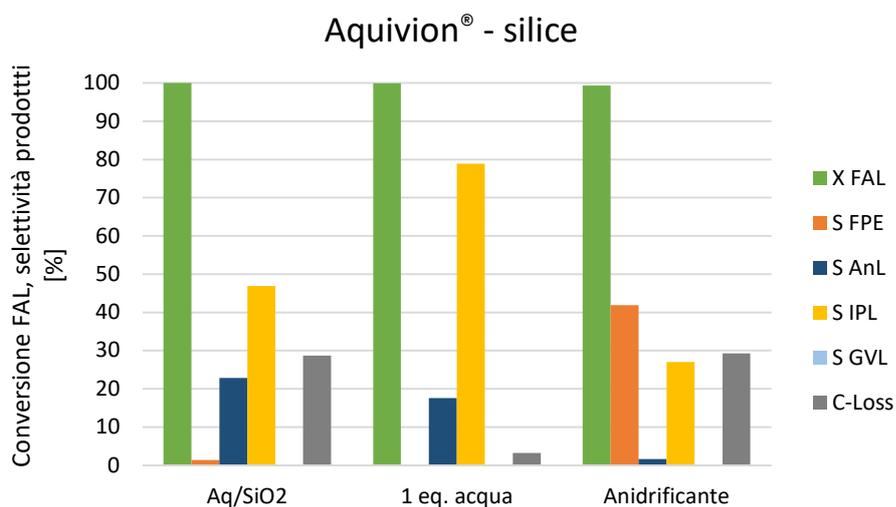


Figura 3.47: Effetto della presenza di acqua e di anidrificante sulla conversione e sulle selettività ottenute per il composito Aquivion®-silice al 30% (D65). Condizioni di reazione: 180°C, 2h, 1mmol FAL, 15mL *i*-PrOH, H⁺/FAL=0,01, 10bar N₂.

La presenza di acqua aggiunta ha determinato per il composito Aq/SiO₂ 30% D65 un forte miglioramento dell'attività catalitica, determinando un raddoppio della selettività in isopropil levulinato, con un forte decremento del C-Loss. Al contrario, in presenza di anidrificante si assiste ad un accumulo di isopropil furfuriletere e ad una forte riduzione della selettività in α -angelica lattone.

Data la forte tendenza del FAL alla policondensazione, si può ipotizzare che la presenza di acqua potrebbe portare ad idrolisi dei ponti eterici, andando a rendere di nuovo disponibile il reagente al sistema. La sua assenza determina inoltre un accumulo di FPE, che non riesce a convertirsi tramite l'apertura d'anello idrolitica, e una riduzione della formazione di AnL, per cui è necessaria l'acqua. Ciò fa ipotizzare che la correlazione tra selettività in angelica lattone e temperatura sia dovuta all'aumento dei fenomeni di disidratazione ed eterificazione del solvente. In Figura 3.48 vengono riportati i risultati relativi agli stessi test con acqua relative ai sistemi compositi contenenti titania e zirconia.

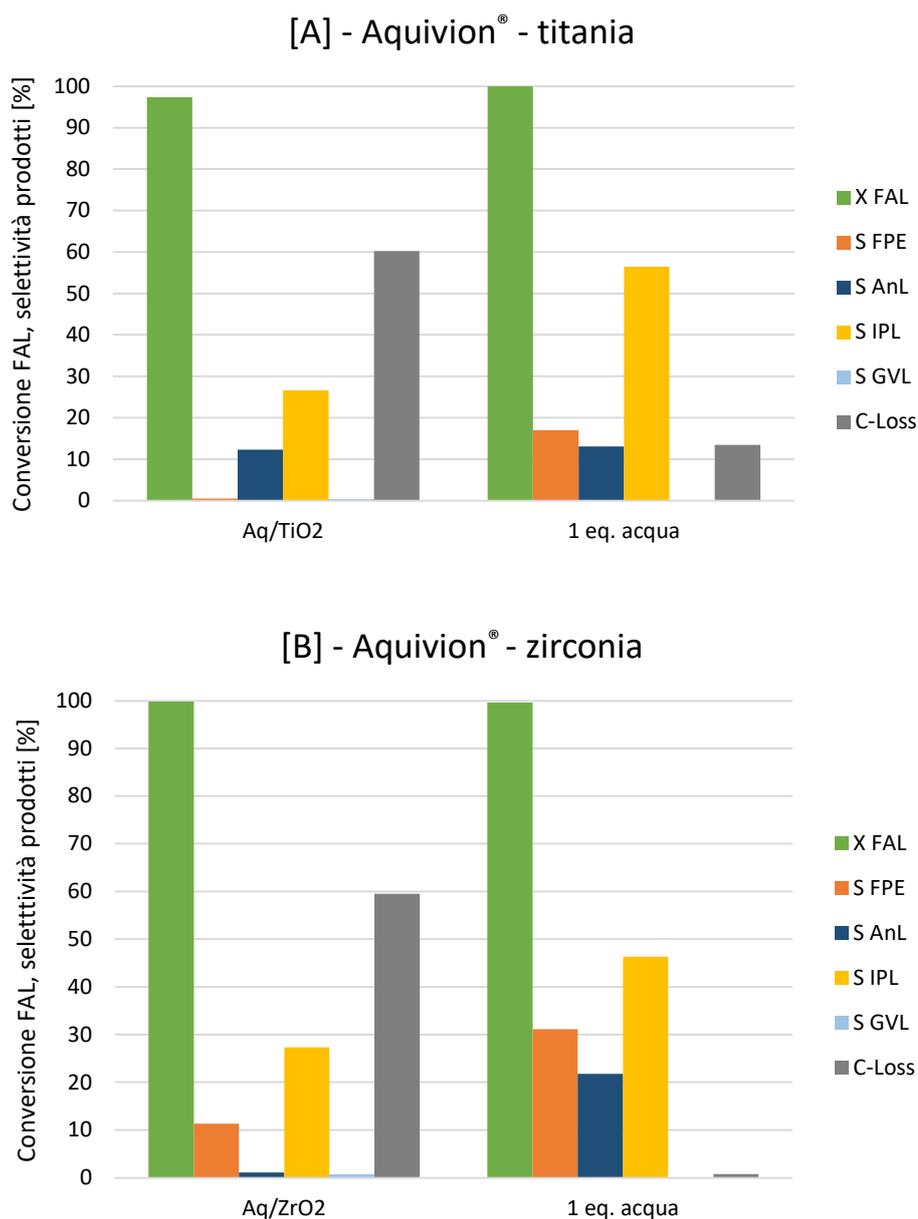


Figura 3.48: Effetto della presenza di acqua sulla conversione e sulle selettività ottenute per il composito Aquivion®- titania al 30% D65 e Aquivion®- zirconio al 30% di D79. Condizioni di reazione: 180°C, 2h, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, $H^+/FAL=0,01$, 10bar N_2 .

Analogamente al sistema di silice, la presenza di acqua ha decretato un incremento della selettività in IPL e una forte diminuzione del C-Loss, attribuibile a prodotti di policondensazione del reagente di partenza. Quest'ultima è in particolare evidente a causa della maggior quantità di FPE rilevata, generato dal FAL recuperato dalle reazioni di policondensazione. L'assenza di angelica lattone e la presenza di un accumulo di FPE fanno pensare ad una incapacità del composito Aquivion®-zirconia di generare acqua. Effettivamente in letteratura è stato rilevato che la bassa quantità di acidità di Lewis sulla superficie causa una

elevata distanza media tra i siti acidi, rendendo il materiale incapace di condensare o disidratare l'isopropanolo a diisopropilene e propilene, rispettivamente, accompagnato da una scarsa generazione di acqua. È possibile quindi ipotizzare, infine, che la forte correlazione lineare mostrata tra la selettività AnL e la temperatura di reazione mostrata all'interno dei test catalitici sia strettamente legata all'aumento dei fenomeni di disidratazione ed eterificazione del solvente (e quindi di generazione di acqua) all'aumentare della temperatura.

Bibliografia:

- [1] R. Bacile, G. Fornasari, S. Albonetti, S. Andreoli, S. Ortelli, "Catalizzatori a base di Aquivion® PFSA per la produzione di etilene" - tesi di laurea sperimentale; Sara Andreoli, Claudio Oldani, Valentina Fiorini, Stefano Stagni, Giuseppe Fornasari, Stefania Albonetti "Superacid Aquivion® PFSA as an efficient catalyst for the gas phase dehydration of ethanol to ethylene in mild conditions" *Applied Catalysis A* 597 (2020), 117544, (1-9).
- [2] Albonetti S., Fornasari G., Andreoli S., Bacile R. "Composizione solida per la catalisi eterogenea e relative procedimento di preparazione" Deposito n. 102018000006967 del 05/07/2018 Assigned to Alma Mater Studiorum – Università di Bologna.
- [3] T. Komanoya, K. Nakajima, M. Kitano, M. Hara, "*Synergistic Catalysis by Lewis Acid and Base Sites on ZrO₂ for Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction*", *J. Phys. Chem.*, vol. 119, pp. 26540–26546, 2015.
- [4] H. G. Bernal, P. Benito, E. Rodríguez-Castellón, A. M. Raspolli Galletti, T. Funaioli, "*Synthesis of isopropyl levulinate from furfural: Insights on a cascade production perspective*", *Applied Catalysis A, General* 575, pp. 111-119, 2019.
- [5] G. M. Gonzalez Maldonado, R. S. Assary, J. Dumesic, L. A. Curtiss, "*Experimental and theoretical studies of the acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid in aqueous solution*", *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 6981–6989, 2012.
- [6] M. G. Al-Shaal, W. Ciptonugroho, F. J. Holzhäuser, J. B. Mensah, P. J. C. Hausoul, R. Palkovits, "*Catalytic upgrading of α -angelica lactone to*

- levulinic acid esters under mild conditions over heterogeneous catalysts*", Catal. Sci. Technol., vol. 5, pp. 5168–5173, 2015.
- [7] G. M. Gonzalez Maldonado, R. S. Assary, J. A. Dumesic, L. A. Curtiss, "Acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate in liquid ethanol", Energy Environ. Sci., vol. 5, pp. 8990–8997, 2012.
- [8] R. I. Khusnutdinov, A. R. Baiguzina, A. A. Smirnov, R. R. Mukminov, and U. M. Dzhemilev, "Furfuryl Alcohol in Synthesis of Levulinic Acid Esters and Difurylmethane with Fe and Rh Complexes", Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 80, No. 10, pp. 1687-1690, 2007.
- [9] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", Pure Appl. Chem., 2015.
- [10] A. Lolli et al., "Innovative synthesis of nanostructured composite materials by a spray-freeze drying process: Efficient catalysts and photocatalysts preparation", Catal. Today, vol. 334, no. July 2018, pp. 193–202, 2019.
- [11] M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma, "Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides", Applied Catalysis A, General 433–434, pp. 135–145, 2012.
- [12] G. Martra, "Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour", Applied Catalysis A: General 200, pp. 275–285, 2000.
- [13] W. Turek, J. Haber, A. Krowiak, "Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centres", Applied Surface Science, vol. 252, pp. 823–827, 2005.

4. CONCLUSIONI

In questo elaborato di tesi sono state studiate la sintesi, le proprietà chimico fisiche e l'attività catalitica di materiali compositi aventi come fase attiva Aquivion® PFSA e diverse matrici di vari ossidi (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) verso la trasformazione *one-pot* del furfurale in prodotti a maggior valore aggiunto mostrata in Figura 4.1.

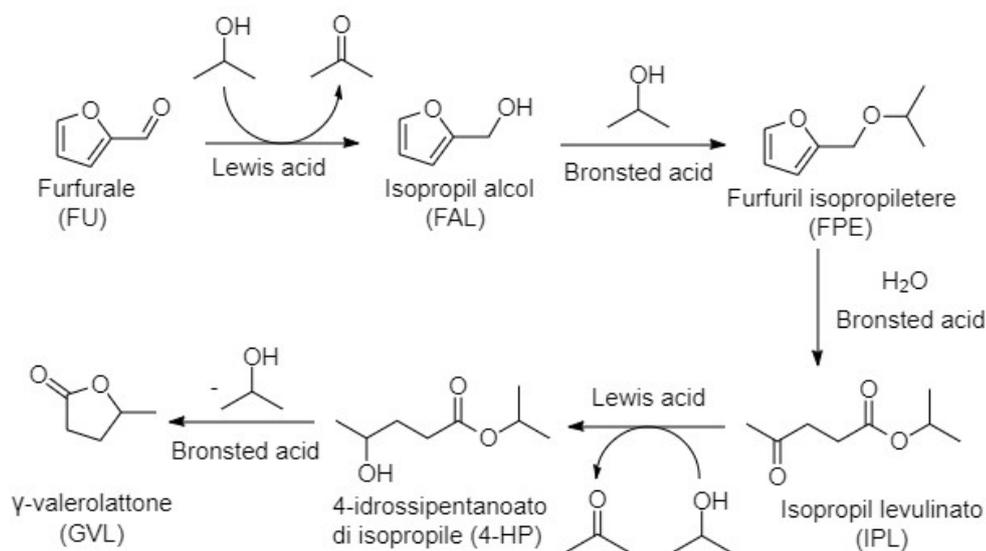


Figura 4.1: Schema di reazione per la valorizzazione del furfurale a isopropil levulinato e γ -valerolattone.

Il tipo di sintesi impiegata è il metodo Spray-Freezing-Drying, che prevede la granulazione di una sospensione acquosa di resina perfluorosolfonata ed ossido mediante suo spray in azoto liquido e successiva liofilizzazione in vuoto per sublimare il solvente solidificato.

Sui campioni preparati sono state poi effettuate caratterizzazioni delle proprietà chimico fisiche come analisi microscopiche SEM, analisi porosimetriche, XRD, TGA e titolazione dell'acidità di Bronsted. Il risultato della sintesi SFD è un materiale solido finemente disperso composto da particelle sferiche di dimensioni variabili a seconda del composito preso in considerazione.

L'analisi microscopica SEM ha messo in evidenza la sfericità delle particelle di materiale compositi particelle ottenute, le quali hanno dimostrato, nonostante le morfologie superficiali differenti, una struttura mesoporosa interna che rende particolarmente adatti questi materiali nell'utilizzo in catalisi.

La struttura ottenuta viene riportata in Figura 4.2.

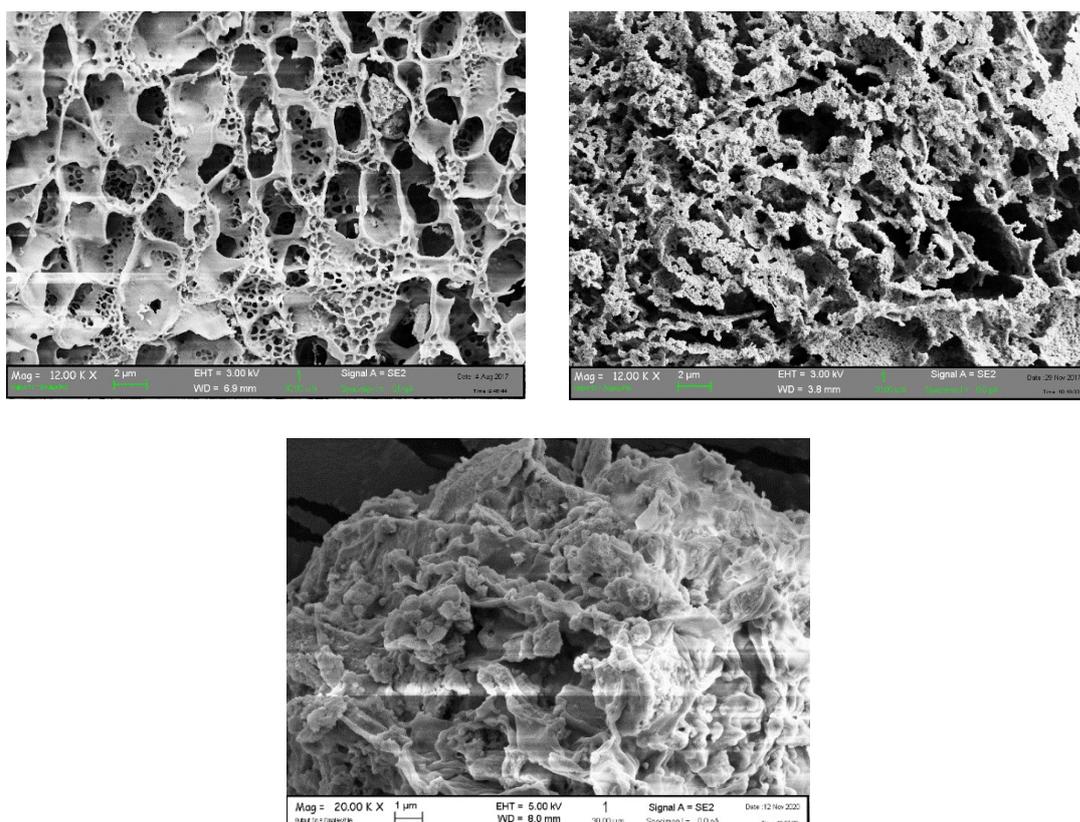


Figura 4.2: Immagini SEM-FEG raffiguranti le morfologie superficiali dei compositi (a) Aquivion- SiO_2 , (b) Aquivion- TiO_2 , (c) Aquivion- ZrO_2 con medesimo carico di fase attiva (30%w/w).

Dai risultati delle analisi porosimetriche in Tabella 4.1 si osserva in particolare come i compositi siano caratterizzati da un'area superficiale nettamente maggiore rispetto alla singola resina (avente area superficiale nulla), area che però diminuisce notevolmente all'aumentare del carico di fase attiva.

<i>Tipo di composito</i>	<i>Carico di Aquivion [%]</i>	<i>SA_{BET} [m^2/g]</i>
Aq-SiO_2 D65 (C.A. 1,51mmol/g)	20	116
	30	75
	40	34
Aq-TiO_2 D65 (C.A. 1,51mmol/g)	20	26
	30	11
	40	10
Aq-ZrO_2 D79 (C.A. 1,28mmol/g)	30	27

Tabella 4.1: area superficiale specifica di ciascun composito indagato.

La quantità di fase attiva influisce inoltre sulla temperatura di decomposizione della resina rilevata in analisi TGA (Figura 4.3). Nei compositi caratterizzati da

bassa percentuale in peso di resina la matrice inorganica innalza la temperatura di degradazione della fase attiva, la quale però si sposta a valori sempre più bassi all'aumentare del carico, fino a raggiungere quella della resina tal quale.

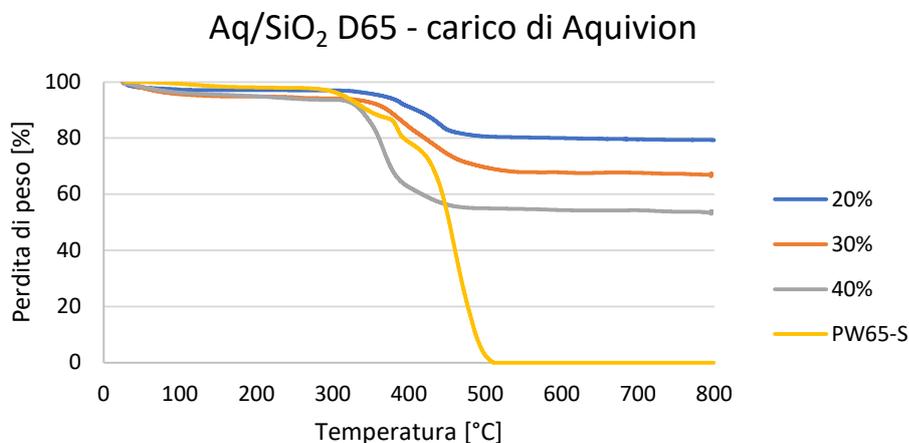


Figura 4.3: Effetto del carico di fase attive sulla temperatura di decomposizione dei compositi Aquivion®-silice e confronto con Aquivion tal quale.

Dal punto di vista della quantificazione dell'acidità di Bronsted, le titolazioni dell'acidità di Bronsted (Tabella 4.2) hanno fornito carichi acidi calcolati non sempre simili a quelli forniti da specifica. Ciò è stato probabilmente dovuto alla complessità del sistema eterogeneo, che causava valori di pH instabili e difficili da rilevare con precisione nonostante il lungo scambio ionico effettuato. Pur considerando quindi questi risultati come indicativi l'acidità del composito a base di zirconia è risultata comunque notevolmente inferiori a quelli degli altri ossidi, indice che l'intimo contatto tra le due fasi ha portato ad una variazione delle proprietà acide della resina.

CAT.	C.A. Aq [mmol/g]	
	Teorico	Calcolato
SiO₂ 20% D65	1,51	1,75
SiO₂ 30% D65	1,51	3,35
SiO₂ 40% D65	1,51	0,99
TiO₂ 20% D65	1,51	1,87
TiO₂ 30% D65	1,51	1,63
TiO₂ 40% D65	1,51	1,83
ZrO₂ 30% D79	1,28	0,71

Tabella 4.2: confronto del carico acido teorico e calcolato per ciascun catalizzatore.

Dal punto di vista dell'attività catalitica dei compositi, sono stati effettuati inizialmente alcuni test catalitici preliminari a partire dal furfurale, i quali però

hanno mostrato risultati molto scarsi, seppur superiori a quelli della singola resina. Ciò è risultato particolarmente sorprendente per i compositi a base di zirconia, il cui ossido singolo ha determinato ottime prestazioni nella conversione del furfurale. L'intimo contatto fra le fasi potrebbe quindi aver modificato le loro proprietà, confermando i risultati delle titolazioni. Dati gli scarsi risultati ottenuti, si è deciso di effettuare la reazione a partire da furfuril alcol. Come prima cosa è stato effettuato uno studio dell'effetto delle caratteristiche del catalizzatore composito. Indagando compositi con stesso ossido ma diverse quantità di fase attiva (20, 30, 40% w/w) è risultato che un carico di fase attiva del 30% in peso è ottimale per tutti i compositi, presentando le migliori prestazioni in termini di conversione e selettività in intermedi e prodotti. Si può ipotizzare che ciò sia dovuto ad un effetto mediato tra la crescente acidità del sistema e la riduzione di area superficiale che accompagna l'aumento del carico di resina. In secondo luogo sono stati poi effettuati diversi test catalitici variando condizioni operative. Al variare del tempo di reazione (120 e 180°C) non si sono riportate grandi variazioni in termini di conversione e selettività dopo 2h, rendendo questo tempo adeguato per i test catalitici. Fissato quest'ultimo, la variazione della temperatura di reazione ha comportato grandi variazioni in termini di selettività di prodotti ed intermedi, i cui andamenti per il composito Aquivion®-SiO₂ sono riportati in Figura 4.4 a titolo di esempio.

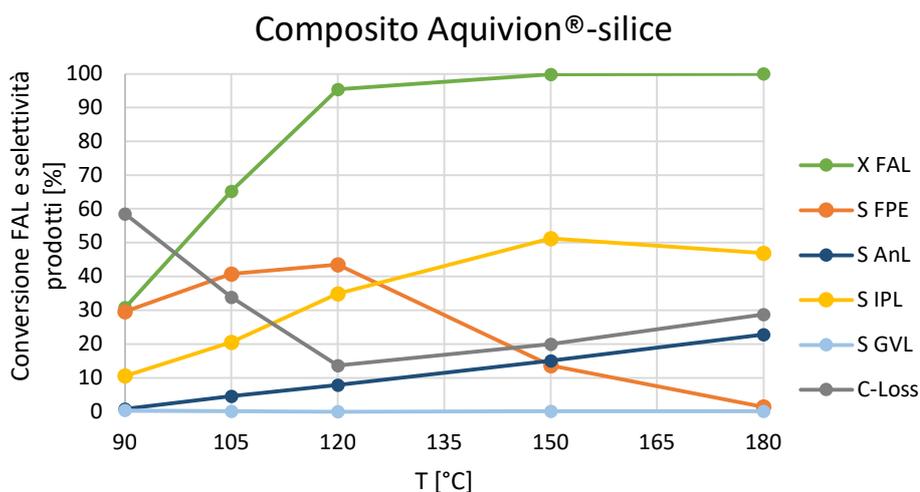


Figura 4.4: Effetto della temperatura di reazione sulla conversione del FAL e la selettività nei diversi prodotti. Catalizzatore Aq/SiO₂ 30% D65. Condizioni di reazione: 2h, 1mmol FAL, 15mL *i*-PrOH, 20mg CT ($H^+/FAL=0,01$), 10bar N₂.

In particolare, a basse temperature si osserva per tutti i compositi la formazione di un intermedio la cui struttura non risulta facilmente attribuibile a spettri di massa noti. L'analisi dei picchi dello spettro di massa e un'estesa ricerca bibliografica hanno portato all'ipotesi di formazione del 4,4,5-triisopropossipentan-2-one, il quale viene poi convertito in IPL a velocità sempre maggiori con l'aumentare della temperatura. Al contrario, all'aumentare della temperatura aumentano le reazioni parassite di policondensazione che portano alla generazione di umine, segnalate anche dall'incurimento della miscela di reazione. La somma di questi due fenomeni, riportata all'interno della curva associata al C-Loss, presenta un minimo a 120°C per tutti i catalizzatori.

La comparazione dell'attività catalitica di ciascun composito ha poi permesso di indagare ulteriormente sul meccanismo di reazione. Ciascuno di essi ha dimostrato notevoli differenze legate alle diverse caratteristiche degli ossidi utilizzati, come raffigurato in Figura 4.5.

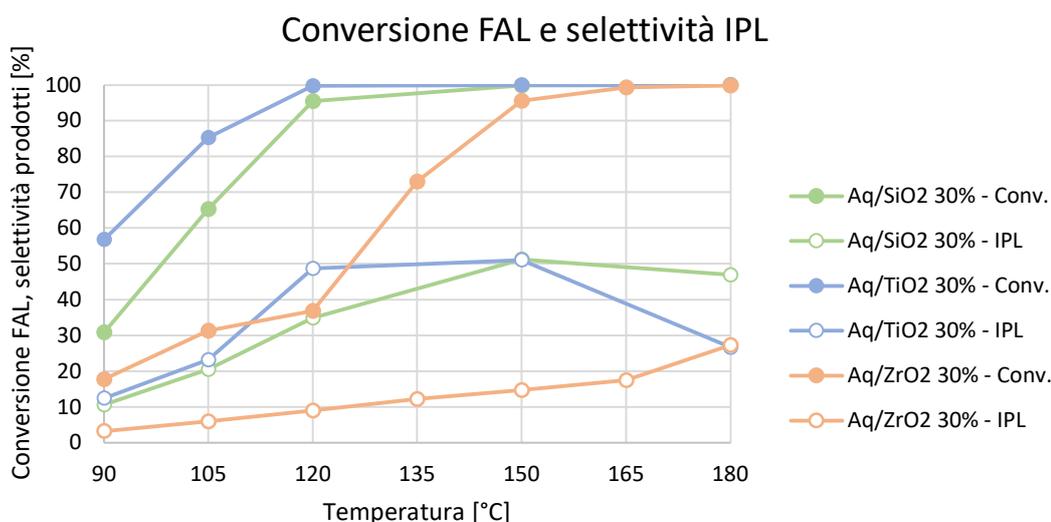


Figura 4.5: effetto dell'ossido sugli andamenti di conversione e selettività in IPL nella temperatura. Condizioni di reazione: 2h, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, $H^+/FAL=0,01$, 10bar N_2 .

In questo frangente la titania si è dimostrata l'ossido maggiormente attivo nella conversione del furfurale, ottenendo una conversione ed una resa massima in IPL già a temperature relativamente basse (120°C). Al contrario di quanto sperato, anche in questo caso i compositi a base di zirconia hanno dimostrato le performance peggiori, determinando una capacità di trasformazione degli intermedi in isopropil levulinato (IPL) inferiore agli altri due ossidi. La silice ha

determinato un comportamento intermedio tra i due ossidi. In nessun caso sono comunque state rilevate quantità apprezzabili di γ -valerolattone (GVL).

Al fine di confermare la modifica delle proprietà ottenuta attraverso la creazione del composito di zirconia, sono stati effettuati alcuni test catalitici impiegando una miscela di catalizzatore composito Aquivion-SiO₂ e zirconia non modificata, i cui risultati sono riportati in Figura 4.6.

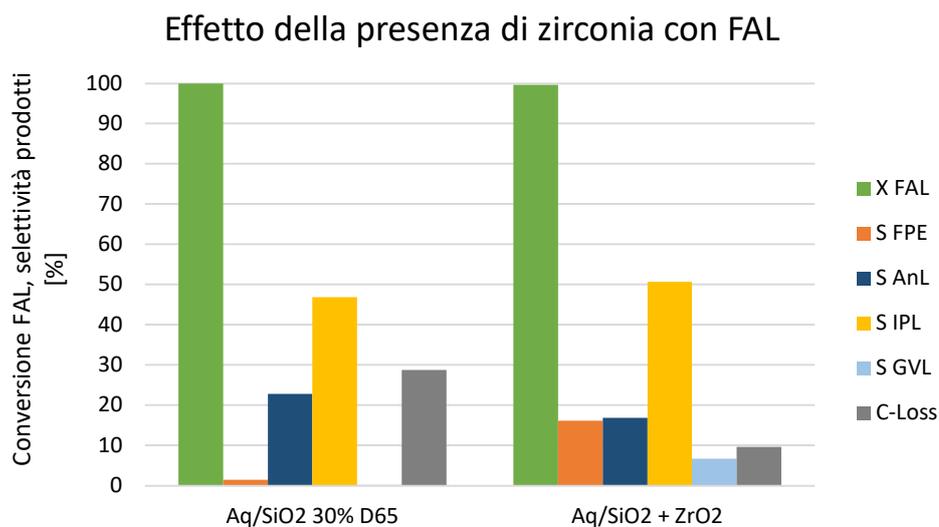


Figura 4.6: Effetto della presenza di zirconia sull'attività catalitica del composito Aq/SiO₂ 30% D65 in termini di conversione del FAL e selettività nei prodotti. Condizioni di reazione: 180°C, 2h, 1mmol FU, 15mL i-PrOH, 20mg CT ($H^+/FAL=0,01$), 10bar N₂.

La mancanza di un intimo contatto fra le fasi ha fatto sì che la zirconia mantenesse la sua capacità di catalizzare lo step di CTH responsabile della generazione di GVL.

La capacità del sistema di generare acqua attraverso reazioni di disidratazione o eterificazione del solvente è inoltre risultata un parametro molto importante. L'immissione di acqua all'interno del sistema catalitico ha determinato per tutti i compositi un miglioramento netto dei risultati, determinando un forte aumento delle quantità di IPL ed una riduzione del C-Loss.

La sua immissione o rimozione dall'ambiente di reazione ha poi permesso inoltre di ricavare ulteriori indicazioni sul meccanismo di reazione. L'introduzione di un agente anidrificante o di quantità equimolari di acqua all'interno del sistema, infatti, ha permesso di individuare una forte correlazione con la generazione di angelica lattone (AnL), la conversione dell'FPE e il C-Loss. In Figura 4.7 vengono

riportati a titolo di esempio i risultati ottenuti dal composito Aquivion-Silice 30% D65.

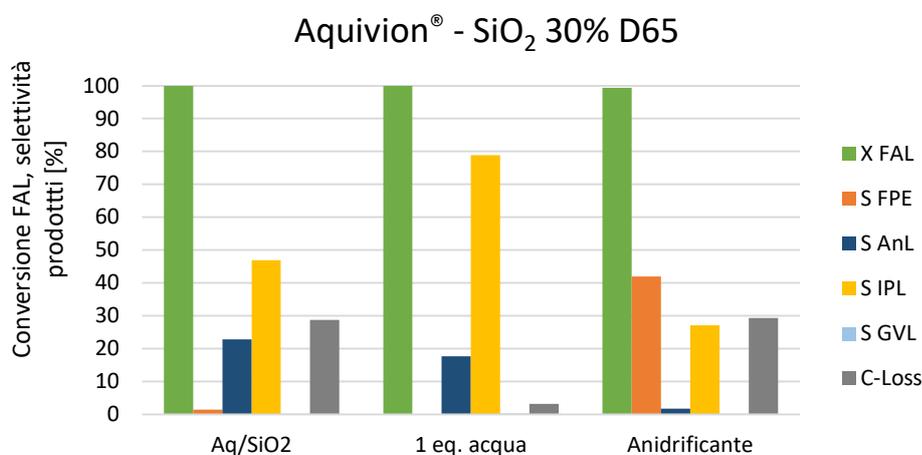


Figura 4.7: Effetto della presenza di acqua e di anidrificante sulla conversione e sulle selettività ottenute per il composito Aquivion®-silice. Condizioni di reazione: 180°C, 2h, 1mmol FAL, 15mL i-PrOH, H⁺/FAL=0,01, 10bar N₂.

Importante segnalare che l'utilizzo del composito Aq-SiO₂ 30% D65 in presenza di un equivalente di acqua ha fornito i migliori risultati di tutto l'elaborato di tesi, generando una resa dell'80% in IPL. L'elaborazione dei risultati, accompagnata da lavoro di ricerca bibliografica, ha permesso di ipotizzare il seguente meccanismo di trasformazione dell'FPE ad IPL in Figura 4.8, all'interno del quale l'angelica lattone potrebbe rappresentare un nuovo intermedio.

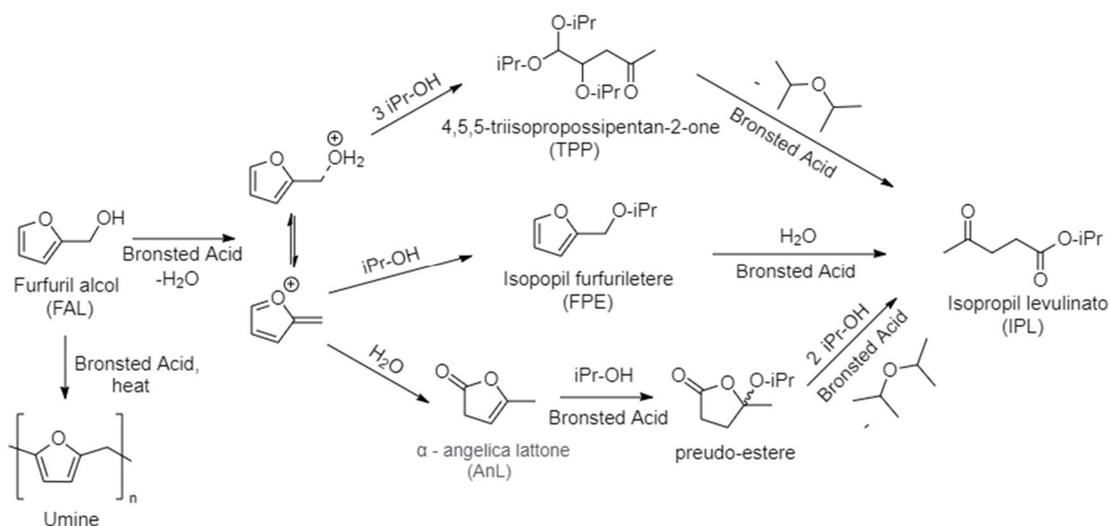


Figura 4.8: meccanismi ipotizzati di trasformazione dell'furfuril alcol ad isopropil levulinato.

In ultimo, date le enormi potenzialità rilevate in letteratura, è stato testato l'impiego di compositi a base di silice sulla cui fase attiva (30% in peso) è stato

effettuato uno scambio ionico dei protoni solfonici con cationi di Fe^{3+} e Zn^{2+} ai fini dell'introduzione di acidità di Lewis all'interno del sistema. I risultati ottenuti non sono stati quelli sperati, dimostrando un'attività catalitica nettamente inferiore al composito non scambiato.

In definitiva, la tecnica Spray-Freeze-Drying si è mostrata flessibile ed efficace nel preparare una vasta gamma di materiali compositi in forma di polvere, caratterizzati da elevata area superficiale. La totale assenza di trattamento termico rende possibile l'unione alla resina perfluorosolfonata senza degradarla e conservandone di conseguenza le spiccate proprietà superacide. I test catalitici mostrano risultati promettenti, suggerendo la possibilità di ottimizzare ulteriormente composizione dei materiali al fine di rendere possibile un processo di valorizzazione diretta a partire dal furfurale stesso, non dal suo prodotto di riduzione, che arrivi alla generazione di γ -valerolattone.