

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

Sintesi e caratterizzazione di copolimeri
fosforilati come stabilizzanti promotori in
nanocatalisi

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alberto Ghirri

RELATORE

Chiar.mo Prof. Daniele Caretti

CORRELATORE

Dott. Stefano Scurti

Dott. Jacopo Ortolani

Sommario

La preparazione di nanoparticelle (NPs) metalliche risulta complessa per via della loro instabilità termodinamica. Per questo motivo, la ricerca di nuove tecnologie sintetiche e di stabilizzazione atte a controllarne la morfologia, rappresenta uno dei temi di maggior interesse scientifico per la chimica della catalisi. La tecnica di *sol immobilization* permette di ottenere catalizzatori nanostrutturati composti da nanoparticelle stabilizzate da polimeri. Inoltre, le proprietà dei polimeri hanno mostrato particolari caratteristiche nel modulare l'attività catalitica del metallo in forma nanoparticellare.

Questa attività di ricerca è finalizzata alla sintesi di copolimeri idrosolubili contenenti fosforo in grado di stabilizzare nanoparticelle di oro supportate su carbone attivo. Differenti tecniche di caratterizzazione sono state impiegate per correlare le proprietà dei polimeri sintetizzati con la dimensione delle nanoparticelle. Inoltre, mediante la riduzione del 4-nitrofenolo, scelta come reazione modello, è stata valutata l'attività catalitica dei materiali nanostrutturati e l'influenza dei parametri di reazione (temperatura, agitazione e quantità di catalizzatore) sulle loro performance catalitiche.

Abstract

The preparation of metallic nanoparticles (NPs) can be considered quite complex due to their thermodynamic instability. For this reason, the develop of new synthetic methodologies that involved stabilization strategies to control the morphology of these systems, is one of the main scientific topics in catalysis field. The sol immobilization technique allows to obtain nanostructured catalysts composed of metals nanoparticles stabilized by polymers. Moreover, the properties of polymers have highlighted the possibility to influence the catalytic activity of metal nanoparticles.

This research activity is based on the synthesis of water-soluble phosphorylated polymers able to stabilize gold nanoparticles supported on active carbon. Several characterization techniques have been employed to correlate the properties of the synthesized polymers with the nanoparticles size. In addition, by 4-nitrophenol reduction, chosen like model reaction, catalytic activity of the nanostructured materials and the influences of the reaction parameters (temperature, stirring and amount of catalyst) have been evaluated.

Indice

1. Introduzione	1
1.1. Unicità dei composti contenenti fosforo	1
1.2. Il fosforo in natura	3
1.3. Il fosforo nelle macromolecole	6
1.4. Polimeri idrosolubili	7
1.5. Infiammabilità e combustione dei polimeri	10
1.5.1. Ritardante o inibitore di fiamma?	12
1.5.2. Principali composti antifiamma	13
1.6. Il ruolo del fosforo come ritardante di fiamma	15
1.7. Determinazione delle proprietà di combustione	17
2. Catalizzatori nanostrutturati	19
2.1. I nanomateriali	19
2.1.1. Metodi di sintesi	21
2.2. Nanoparticelle	22
2.2.1. Proprietà ottiche	22
2.2.2. Teoria della stabilizzazione	25
2.2.3. Sintesi di nanoparticelle di oro	30
2.3. Ruolo delle nanoparticelle di oro in catalisi	32
2.4. Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo	33
2.4.1. Cinetica della reazione	34
2.4.2. Intermedi di reazione	36
2.5. Influenza dell'effetto stabilizzante del polimero	37
2.5.1. Possibili effetti associati ad eteroatomi	37
2.5.2. Effetto del grado di idrolisi di stabilizzanti a base di poli-vinilacetato parzialmente idrolizzato	40
3. Scopo dell'elaborato	41
4. Procedura sperimentale	43
4.1. Solventi e reagenti	43

4.2. Sintesi del poli-vinil-alcool (PVA)	43
4.3. Sintesi del poli-vinil-alcol-fosforilato (PVA-co-PPVA)	44
4.4. Sintesi del poli-vinil-alcol-fosforilato-formilato (PVA-co-PPVA-co-PVF)	45
4.5. Sintesi delle nanoparticelle di oro supportate	46
4.6. Applicazione del film polimerico su materiale composito	47
4.7. Tecniche di caratterizzazione	48
4.7.1. Spettroscopia NMR	48
4.7.2. Spettroscopia ATR-IR	49
4.7.3. Cromatografia a permeazione di gel (GPC)	49
4.7.4. Titolazione con potenziometro	49
4.7.5. Caratterizzazione termica	49
4.7.5.1. Analisi termo-gravimetrica (TGA)	50
4.7.5.2. Analisi a scansione differenziale di calore (DSC)	50
4.7.6. Comportamento alla fiamma (cono calorimetro)	50
4.7.7. Dynamic Light Scattering (DLS)	51
4.7.8. Spettroscopia UV-Visibile	52
4.7.9. Diffrazione a raggi X (XRD)	52
4.8. Studio della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo	53
4.8.1. Spettroscopia UV-Visibile	53
4.8.2. Studio dell'effetto dovuto alla variazione di temperatura	54
4.8.3. Studio dei parametri cinetici	55
5. Discussione e risultati	56
5.1. Sintesi e caratterizzazione del poli-vinil-acetato (PVAc)	56
5.2. Sintesi e caratterizzazione del poli-vinil-alcool (PVA)	58
5.3. Sintesi e caratterizzazione del poli-vinil-alcol-fosforilato (PVA-co-PPVA)	60
5.4. Valutazione del comportamento alla fiamma: cono calorimetro	69
5.5. Sintesi e caratterizzazione del poli-vinil-alcol-fosforilato-formilato (PVA-co-PPVA-co-PVF)	71
5.6. Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori nanostrutturati	74
5.6.1. Effetto del grado di fosforilazione dello stabilizzante	75
5.6.2. Effetto del grado di idrolisi dello stabilizzante	77
5.7. Studio dell'attività catalitica	80
5.7.1. Effetto del grado di fosforilazione dello stabilizzante	80

5.7.2. Effetto del grado di idrolisi dello stabilizzante	83
5.7.3. Effetto della agitazione	85
5.7.4. Effetto della variazione del rapporto substrato/metallo	86
5.7.5. Effetto della variazione di temperatura	88
6. Conclusioni	90
7. Bibliografia	92

1. Introduzione

1.1. Unicità dei composti contenenti fosforo.

Il termine fosforo deriva dal greco “*fosforos*” che significa portatore di luce. Questo nome gli fu attribuito per la sua capacità di emettere luce e incendiarsi facilmente all’aria. È stato isolato per la prima volta circa 350 anni fa dal tedesco H. Brand, che lo ricavò da sali contenenti fosforo presenti nell’urina riscaldandone i residui maleodoranti con sabbia e carbone alla ricerca della “pietra filosofale”.¹ La prima forma allotropica isolata fu il fosforo bianco, che venne impiegato come medicinale per una vasta gamma di disturbi e successivamente, sfruttando la sua natura piroforica, venne impiegato per usi bellici sia come agente incendiario che per creare cortine fumogene. Le successive scoperte portarono alla luce altre forme allotropiche del fosforo: il fosforo rosso e nero. Data la sua reattività, il fosforo non si trova libero in natura ma combinato principalmente sotto forma di sali minerali.

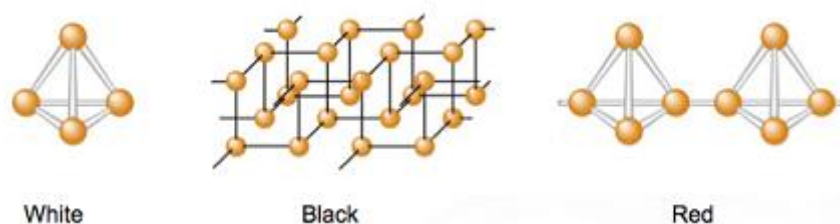


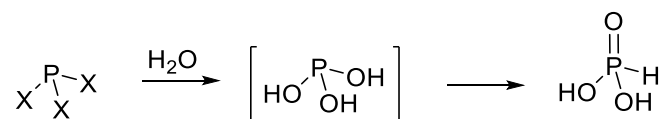
Figura 1- Forme allotropiche del fosforo elementare: fosforo bianco, nero e rosso.

Il fosforo ha numero atomico 15 e configurazione elettronica $[Ne] 3s^2 3p^3$. Presenta numeri di ossidazione -3, +3, +4 e +5 e può formare composti a diversa geometria grazie all’ibridizzazione dei suoi orbitali. La forma termodinamicamente più stabile è costituita dal fosforo nero, presente in natura in forma polimerica, mentre il fosforo bianco è composto da molecole a gabbia P₄, i cui vertici del tetraedro sono occupati da atomi di fosforo che formano angoli di legame di 60° e lunghezza di legame di 222,3 pm. A causa della tensione dell’anello, la molecola è particolarmente reattiva, ed in presenza di ossigeno atmosferico forma P₄O₁₀ (chiamato pentossido di fosforo sulla base della formula empirica P₂O₅). Tuttavia, per ossidazione controllata del P₄ e successiva distillazione è possibile ottenere P₄O₆, che si presenta come liquido a temperatura ambiente. Questa molecola² possiede una struttura simile a quella dell’adamantano: i quattro atomi di fosforo sono ibridati sp^3 e si trovano ai vertici di un ideale tetraedro, uniti tra loro dai sei atomi di ossigeno che sono disposti a ponte tra gli atomi

di fosforo. Possiede 4 doppietti non condivisi di elettroni che possono essere ceduti a più atomi di ossigeno per formare ulteriori gabbie di ossidi. Si tratta di anidridi che reagiscono facilmente con l'acqua per formare i corrispondenti acidi. La molecola P_4O_7 reagisce per formare sia l'acido fosforico che l'acido fosforoso.

La partecipazione, o meno, degli orbitali d alla formazione dei legami da parte dei non metalli è stato un argomento molto discusso dai ricercatori. Questi hanno, infatti, mosso obiezioni all'ipotesi che gli orbitali d prendano parte al legame dei non metalli basandosi su due fattori: la grande energia di promozione richiesta per compiere la transizione $s^2p^n d^0 \rightarrow s^1p^{n-m}d^{m+1}$, e la scarsa sovrapposizione che gli orbitali d danno con gli orbitali degli atomi vicini. Infatti, dall'estrema diffusione di questi, aventi i massimi di distribuzione radiale ad una distanza approssimativamente doppia rispetto alla tipica distanza di legame, ne consegue una scarsa sovrapposizione ed un legame debole. Queste argomentazioni generali si applicano a tutti i non metalli più pesanti, in cui gli orbitali f e d sono fortemente schermati dagli elettroni più penetranti s e p .

Tuttavia, esistono evidenze sperimentali che giustificano il legame $d_{\pi}-p_{\pi}$ tra fosforo e ossigeno nei composti fosforici. La tendenza del fosforo a formare legami $P \rightarrow O$ o $P=O$ è una delle forze motrici della chimica del fosforo e può essere usata per razionalizzare e prevedere reazioni e strutture. Gli acidi del fosforo esistono in strutture tetraordinate, anche se vengono preparati per idrolisi di alogenuri tricoordinati, che presentano poi la tendenza a formare legami $P=O$.³



Il carattere di doppio legame spiega la straordinaria stabilità del legame fosforo-ossigeno. Si noti che la stabilità addizionale non può essere attribuita all'energia di risonanza ionica (anche se l'elettronegatività è maggiore in P-O che in N-O) poiché il momento dipolare del composto azotato è maggiore di quello fosforato.

Anche un confronto delle energie di legame conferma questa interpretazione: l'energia di dissociazione dei legami $P=O$ è nell'intervallo dei 500-600 kJ/mol rispetto ai valori di 200-300 kJ/mol per $N \rightarrow O$. I valori di quest'ultimo sono infatti tipici di un legame singolo.

Inoltre, nel caso del fosforo, l'energia necessaria a promuovere il passaggio di elettroni dal livello $3s$ al $3d$ è abbastanza bassa per permettere alla vacanza elettronica dell'orbitale $3d$ di partecipare al legame chimico, mentre nel caso dell'azoto, il salto energetico che separa i livelli $2s$ e $3d$ è troppo elevato per instaurare un legame con gli orbitali d . L'alta energia degli orbitali

d contribuisce a ridurre l'elettronegatività e ad innalzare la polarizzabilità del fosforo, se comparato con altri elementi, come l'azoto. I composti del fosforo reagiscono maggiormente mediante un meccanismo accoppiato, dovuto alla reattività nucleofila del doppietto elettronico (derivati trivalenti) o dalla sua elettrofilicità (derivati pentavalenti). Gli orbitali atomici del fosforo si sovrappongono con elementi aventi sufficiente densità elettronica. Possono essere formati diversi legami di tipo σ o legami multipli π , ad esempio $p_{\pi}(\text{P})-p_{\pi}(\text{X})$, $d_{\pi}(\text{P})-p_{\pi}(\text{X})$, $d_{\pi}(\text{P})-d_{\pi}(\text{X})$, dove X indica comunemente carbonio, azoto o ossigeno. La stabilità dei composti contenenti fosforo è ben rappresentata dall'energia di legame e dipende dall'atmosfera a cui sono soggetti. Basandosi sui valori tabulati riportati in tabella 1, polimeri che possiedono legami P-O, P-C e P-N in catena principale sono propensi ad essere termostabili. È anche importante notare che il legame P-O è più forte di N-O o C-O. I legami P-O, P-C e P-N sono più forti dei relativi composti in cui il fosforo è sostituito con azoto. Inoltre, legami P-S riducono solubilità in acqua e stabilità termica dei composti, se comparati con P-O.⁴

Tabella 1- Energia di legame di alcuni elementi combinati con il fosforo.

Bond	Bond Energy [kJ/mol]
P-H	322
P-P	209
P-C	272
P-O	360
P=O	586
P-N	230
P=C	578
P≡P	490
P=N	687
P-Cl	321
P-F	527
P-I	184
P-Br	264

1.2. Il fosforo in natura

Il fosforo è un elemento tanto essenziale quanto raro in natura: la sua quantità nella crosta terrestre è pari a 1 g/Kg (dodicesimo elemento per abbondanza), nell'acqua di fiume è presente in concentrazione di 0,02 mg/L e negli oceani 0,07 mg/L.

Nei sistemi viventi sono presenti numerosi composti contenenti fosforo che ricoprono diverse funzioni biochimiche fondamentali all'interno degli organismi. Il fosforo risulta un importante costituente di DNA e RNA, delle ossa, dei denti, dei gusci di alcune conchiglie, delle membrane fosfolipidiche, ADP, ATP (importanti trasportatori di energia) e di intermedi metabolici. Infatti, è ben noto come gli esteri degli acidi fosforici, inclusi i nucleotidi e gli zuccheri fosfati, giochino un ruolo fondamentale nei più importanti processi biochimici, come la glicolisi e il metabolismo degli acidi nucleici. Inoltre, HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- sono tamponi intracellulari e giocano un ruolo cruciale in compiti che vanno dal trasporto attivo attraverso membrane cellulari e mitocondriali al metabolismo osseo.⁵ Costituisce, inoltre, un nutriente essenziale per la crescita delle piante, insieme ad azoto e potassio, per le quali è coinvolto nelle reazioni di fotosintesi. Tutti questi benefici sono, tuttavia, a sola opera del fosforo inorganico che può essere solubilizzato in acqua e quindi assimilato dalle piante. Il fosforo in forma organica invece costituisce un pericoloso inquinante per il suolo e le acque.

Il ciclo naturale del fosforo, a differenza di quello dell'azoto, è un ciclo breve che non coinvolge batteri. Prevede innanzitutto l'erosione, per azione degli agenti atmosferici, dei minerali contenenti fosforo nel suolo e nei corsi d'acqua. Viene assorbito dai microbi, dalle piante e dagli animali che si nutrono di queste, e utilizzato per favorirne la crescita. Il fosforo e i fosfati, restii a rimanere in soluzione, ritornano al suolo tramite le escrezioni degli animali e mediante la decomposizione di piante e animali dopo la morte.

Questa parte del processo, in cui lo ione fosfato viene assorbito da animali e vegetali e successivamente restituito al suolo, può essere ripetuto numerose volte. Nel tempo, parte del fosforo viene disperso nei corsi d'acqua e infine nel mare, dove viene incorporato nelle rocce sedimentarie.

Tuttavia, l'attività umana ha compromesso l'integrità di questo ciclo.⁶ La deforestazione e la conseguente perdita di suolo hanno portato a una diminuzione della presenza di ione fosfato nelle acque superficiali. Inoltre, si sono resi necessari fertilizzanti a base di fosfati per nutrire una popolazione globale in continua crescita. L'aumento della quantità di fosfati nel suolo derivante da fertilizzanti porta anche ad un inevitabile aumento della cessione di fosfati nei corsi d'acqua. Non si tratta di un semplice spreco, bensì l'aumento di nutrienti nelle acque ha portato all'eutrofizzazione antropogenica: processo in cui l'aumento del contenuto di fosfati porta ad un eccesso di fioriture di alghe, che impoveriscono l'acqua di ossigeno e decimano gli ecosistemi marini.⁷

Questi problemi richiedono la necessità di efficienti schemi di recupero e riciclaggio del fosforo. La quasi totalità del fosforo utilizzato in processi industriali deriva dall'estrazione di

rocce fosfatiche, costituite da apatite e fluoroapatite. Tuttavia, esistono molti flussi di rifiuti contenenti fosforo che, se adeguatamente sfruttati, hanno il potenziale per sostituire una parte significativa del fosforo prodotto dall'estrazione tradizionale. Ad esempio, negli impianti di trattamento delle acque reflue (*Waste Water Treatment Plants*), lo ione fosfato può essere recuperato da più fonti: flussi acquosi, fanghi di depurazione o ceneri di fanghi di depurazione (SSA).⁸ Negli ultimi anni queste tecniche hanno registrato un notevole sviluppo con l'avvio di numerosi progetti pilota, seguiti da studi su scala industriale in Europa occidentale e settentrionale. Inoltre, esistono fonti alternative di fosforo, tra cui letame,^{9,10} scarti di macellazione e scorie siderurgiche.⁷

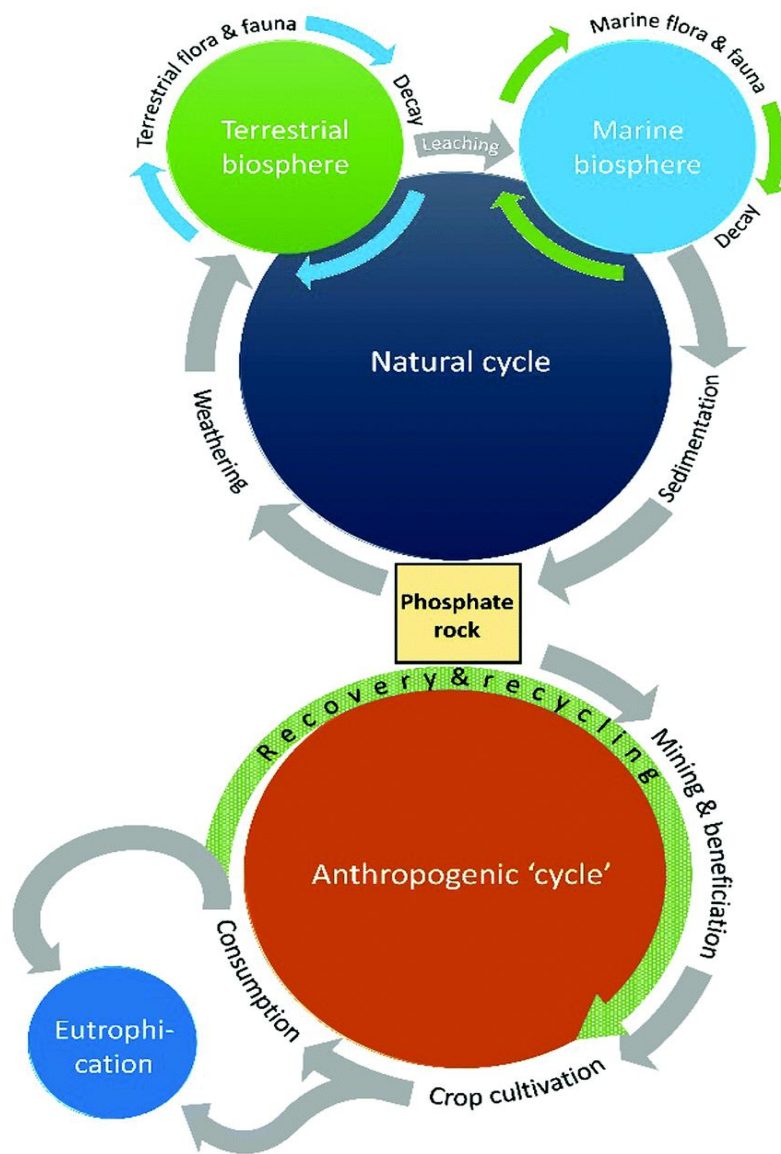


Figura 2- Rappresentazione schematica dei cicli naturali e antropici del fosforo.

1.3. Il fosforo nelle macromolecole

Le macromolecole contenenti fosforo dei quali è ben nota la struttura sono il DNA e l'RNA. Queste sono costituite da nucleotidi come unità ripetenti e contengono il fosforo in forma ionica come gruppo laterale, incorporato nella catena macromolecolare.

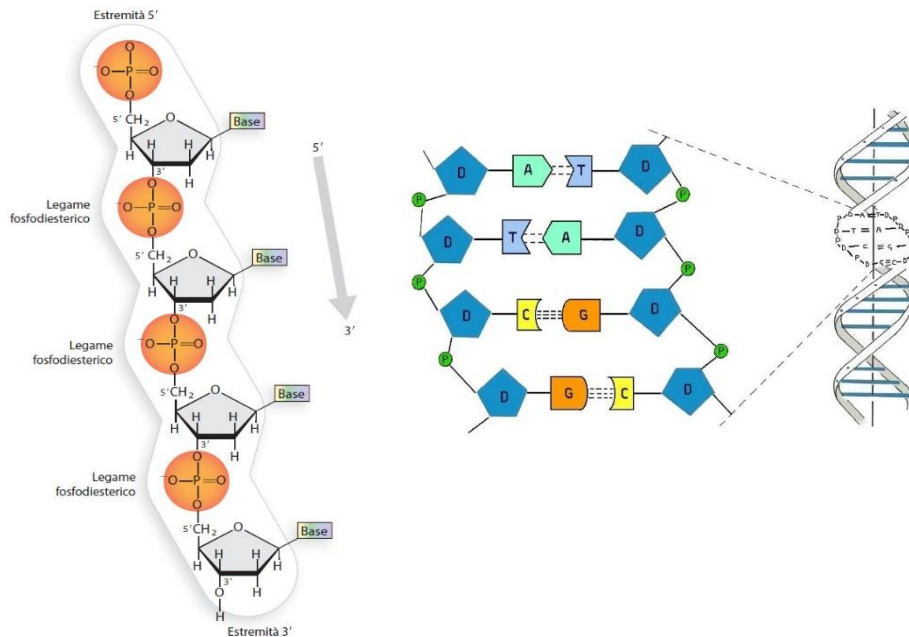


Figura 3- Struttura primaria e secondaria del DNA.

In tempi più recenti, individuato il ruolo del fosforo nelle macromolecole naturali, sono state studiate strategie per la modificazione chimica tramite fosforilazione di materiali polimerici naturali, come la cellulosa, per poi spostarsi verso substrati differenti.⁴

Oltre all'ubiquità e ai molteplici ruoli che ricopre in natura, i composti contenenti fosforo hanno trovato applicazione in numerosi campi, specialmente in chimica e biochimica. La chimica dei polimeri contenenti fosforo è principalmente focalizzata allo studio della stabilità del legame C-P e alla funzionalizzazione di substrati polimerici con acidi inorganici, come l'acido fosfonico ($R-PO(OH)_2$), fosforico (H_3PO_4), fosforoso (H_3PO_3) o i loro derivati.¹¹

I primi fosfo-polimeri sintetizzati furono i polifosfazeni, conosciuti anche come gomma inorganica, da Stokes nel 1897.¹² Tra le possibili applicazioni, particolare attenzione è sempre stata posta alle resine contenenti fosforo, impiegate in processi di separazione.¹³ La principale ragione che caratterizza l'unicità di questi polimeri risiede nelle diverse proprietà, che possono essere parzialmente spiegate dal potenziale di ionizzazione di acidi contenenti fosforo. Questo

presenta valori intermedi tra gli acidi carbossilici e gli acidi solfonici, ciò si ripercuote in un valore di pKa intermedio. L'acido fosforico possiede inoltre tre punti di equilibrio:

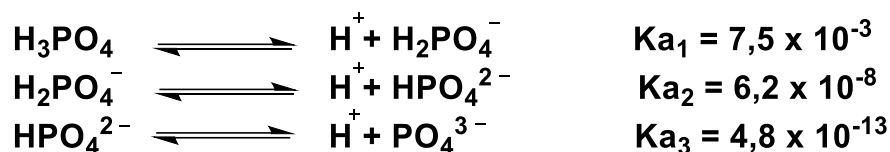


Figura 4- Costanti di dissociazione dell'acido fosforico.

Queste caratteristiche contribuiscono a rendere unico il fosforo nei processi di separazione, essendo abile nel legarsi a metalli tramite un meccanismo di scambio ionico e per meccanismi di complessazione. Inoltre, i polimeri fosforilati sono maggiormente selettivi rispetto ai polimeri contenenti acidi forti, ed offrono la possibilità di poter essere usati in elevato range di pH.¹⁴ Per questo motivo, lo sviluppo e le applicazioni di polimeri contenenti fosforo costituiscono interesse nel campo del biomedicale, come agenti anticorrosivi, ritardanti o inibitori di fiamma o per la rimozione di ioni metallici da acque reflue. La presenza del fosforo nella catena polimerica impartisce un miglioramento nelle proprietà di ritardo alla fiamma, innalza le proprietà antistatiche, oltre ad aumentarne la solubilità, la biocompatibilità e biodegradabilità dei materiali. I polimeri organo-fosforici possono essere divisi in tre differenti gruppi, in funzione della locazione dei gruppi fosforo: in catena principale, in catene laterali e in strutture cicliche presenti nella catena principale.

Sono note diverse strategie per integrare il fosforo nei polimeri, queste consistono principalmente nella diretta polimerizzazione di monomeri contenenti fosforo o in reazioni di post-polimerizzazione.⁴ L'alto costo dei monomeri fosforilati e la conoscenza bibliografica ben definita della funzionalizzazione di substrati naturali come la cellulosa, ha spostato l'interesse dalla polimerizzazione diretta alla funzionalizzazione delle macromolecole.

Un esempio è rappresentato dalla possibilità di supportare l'acido fosforico su matrici polimeriche per fosforilazione diretta con acido fosforico o fosforil-cloruro; tuttavia, reazioni di funzionalizzazione con alogenuri possono portare più facilmente a reticolazione inter ed intra molecolari.

1.4. Polimeri idrosolubili.

La maggior parte dei polimeri di sintesi presenta una catena carboniosa che li rende altamente idrofobi. Questa proprietà è ben conosciuta per tutti i polimeri maggiormente prodotti

a livello industriale, la fetta di mercato più ampia è appunto occupata da materiali quali PE, PP, PS e PVC che rappresentano l'82% della produzione mondiale di materiale termoplastico.

Tuttavia, l'idrofobicità dei polimeri non è data unicamente dalla catena principale, bensì anche dai gruppi funzionali attaccati ad essa. Gruppi laterali, infatti, in grado di instaurare legami ad idrogeno con l'acqua possono favorire la solubilità del polimero in ambiente acquoso. È il caso di funzionalità esteree, gruppi amminici ed ossidrilici.

La solubilità dei polimeri è un parametro che dipende da vari fattori, quali le caratteristiche chimiche dei monomeri che lo compongono, il peso molecolare, la cristallinità e il grado di reticolazione. L'interesse di questo lavoro è spinto verso polimeri idrosolubili, che in un mezzo acquoso rigonfiano e si dissolvono, alterando le proprietà fisiche della soluzione, per effetto delle strutture specifiche assunte dalle macromolecole disciolte.

Le conoscenze acquisite nel campo dei polimeri hanno reso possibile la valutazione e lo studio del comportamento di questi in diversi solventi in funzione del peso molecolare, della temperatura e della viscosità della soluzione. Si è così potuto determinare una serie di solventi adatti a sciogliere un determinato polimero ed altri in grado di farlo precipitare completamente. A tal proposito, risulta utile definire dei parametri di solubilità capaci di prevedere l'interazione e definire una compatibilità dei solventi con il polimero da dissolvere in essi. I parametri di solubilità sono chiamati anche parametri di energia di coesione, dal momento che derivano dalla definizione di energia necessaria per convertire un liquido in gas. L'energia di vaporizzazione, ad esempio, è una misura diretta dell'energia totale di coesione necessaria per tenere le molecole di liquido coese. Analogamente, i polimeri possiedono un'energia di coesione tra le varie catene macromolecolari in funzione delle tre principali interazioni tra i comuni materiali organici: le interazioni non-polari, dipolo permanente-dipolo permanente e legami ad idrogeno.¹⁵ Secondo la teoria Flory-Huggins,¹⁶ che descrive il comportamento dei polimeri in soluzione, è possibile rappresentare un diagramma di fase per una soluzione polimerica assegnando diversi parametri, quali la frazione volumetrica Φ e il parametro χ di Flory. Questa grandezza adimensionale descrive le differenze energetiche derivanti dalle interazioni del polimero nella soluzione, considerando che questo va incontro ad una diminuzione del numero di configurazioni che la catena può assumere per effetto della solvatazione.¹⁷ Questo parametro viene ricavato sperimentalmente perché dipendente dalla natura chimica della coppia solvente-polimero e può essere espresso in funzione della temperatura.

$$(T) \cong A + \frac{B}{T}$$

dove: A descrive il contributo entropico, mentre B quello entalpico. Valori positivi di A favoriscono il mescolamento delle due sostanze, opponendosi alla separazione di fase, mentre valori positivi di B favoriscono la loro separazione.

In una soluzione in cui χ è minore di un valore critico si osserva una singola fase per qualsiasi valore di concentrazione del polimero in soluzione mentre per $\chi > \chi_c$ esiste un intervallo di composizione nel quale co-esistono due fasi separate aventi energia libera minore del singolo stato omogeneo. Quando il parametro di Flory raggiunge il valore critico, il diagramma di fase evidenzia regioni di instabilità della soluzione, che presenta la coesistenza delle due fasi.

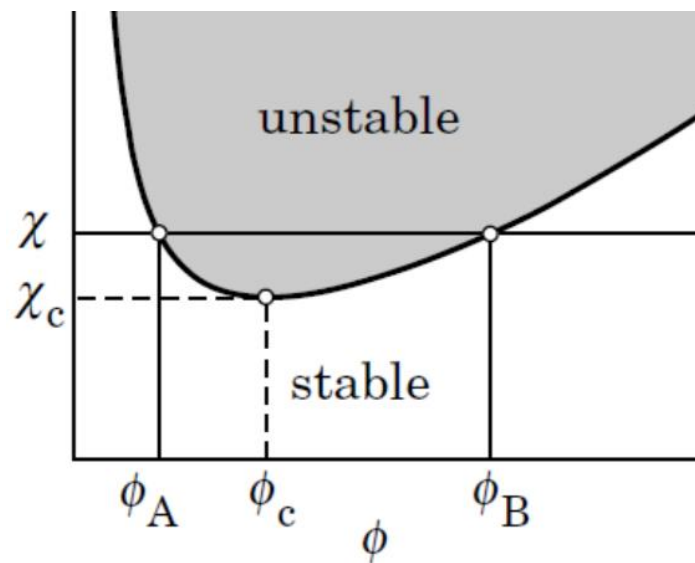


Figura 5- Diagramma di fase per una soluzione polimerica.

È stato dimostrato sperimentalmente che per valori di $\chi=1/2$ il polimero è disciolto nel mezzo a qualsiasi concentrazione, perché le macromolecole non risentono delle interazioni a lungo raggio dovute alla presenza di altre catene. È così possibile definire la linea di demarcazione tra un good solvent ($\chi < 1/2$) e un poor solvent ($\chi > 1/2$).

All'aumentare del parametro di Flory, il solvente non è più in grado di solvatare il polimero e si comporta, quindi, da un non-solvente, ovvero un solvente che dà luogo alla separazione di fase. Tuttavia, essendo χ dipendente dalla temperatura, la variazione di questa può modulare il comportamento del solvente nei confronti del polimero. Alle condizioni critiche del parametro di Flory è associata una temperatura critica T_c e possono avere luogo due differenti comportamenti.¹⁸ Nel primo, T_c rappresenta il punto massimo della curva di coesistenza delle due fasi separate, quindi questa temperatura prende il nome di *Upper Critical Solution Temperature* (UCST) e per valori inferiori si osserva la separazione. Il secondo comportamento

rappresenta un andamento invertito rispetto al precedente si osserva miscelazione ed omogeneità della soluzione solo al di sotto della T_c , che rappresenta in questo caso il punto di *Lower Critical Solution Temperature* (LCST).¹⁹

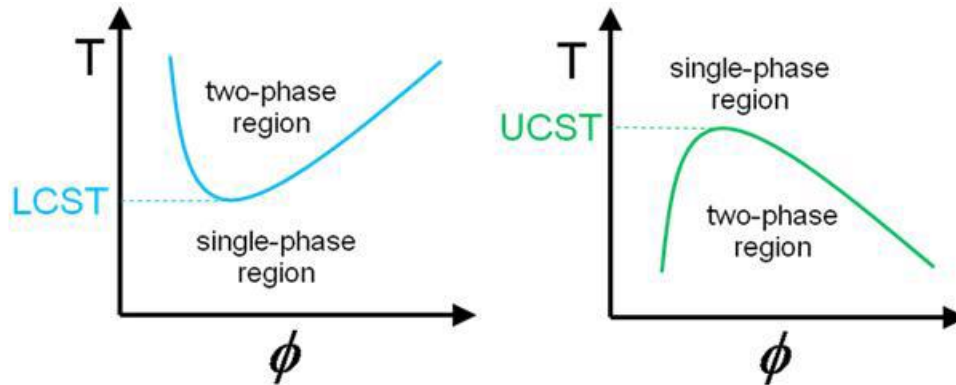


Figura 6- Diagrammi di fase T /frazione volumetrica (Φ) di polimero per una soluzione polimerica nel caso di comportamenti LCST (a sinistra) e UCST (a destra).

I polimeri solubili in acqua mostrano un diagramma di fase con una LCST, in quanto l'instaurazione di legami ad idrogeno, che rende possibile la solvatazione delle macromolecole, è un'interazione di tipo debole e viene distrutta in seguito ad un aumento di temperatura. A seguito di questo fenomeno il polimero precipita con la formazione di due fasi separate: soluto e solvente.

1.5. Infiammabilità e combustione dei polimeri

Negli ultimi anni la ricerca scientifica legata alla produzione di agenti ritardanti di fiamma ha visto l'emergere di soluzioni innovative che sottolineano l'interesse tecnologico verso lo sviluppo di manufatti resistenti alla combustione. Oggigiorno i livelli qualitativi, funzionali ed estetici raggiunti dai materiali tessili ne permettono l'utilizzo nei settori più diversificati. In particolare, gli ambiti nei quali sono maggiormente richiesti substrati tessili con proprietà *flame retardant* sono: l'abbigliamento (capi protettivi), l'arredamento (tessuti dedicati al mobilio e a parti strutturali) ed i trasporti (strutture e rivestimenti del veicolo).

Questi materiali sono soggetti all'innescò e alla propagazione della fiamma: essendo piuttosto voluminosi inglobano un'elevata quantità di aria aumentando, al loro interno, la concentrazione di ossigeno che, combinato con il combustibile organico, facilita il processo di combustione. Per la realizzazione di un additivo, o sostituito, antifiamma ideale è necessario conoscere i meccanismi alla base della combustione dei materiali polimerici.²⁰

L'uso di questi materiali organici è in molti casi limitato a causa del rischio di combustione. Un polimero esposto ad una sorgente di calore tende a degradare formando composti volatili infiammabili che, mescolandosi con l'aria, innescano la combustione. L'innescò può essere spontaneo o causato da una sorgente esterna. Se il calore sviluppato è sufficiente a mantenere la decomposizione del polimero, si avvia un ciclo di combustione.

In un materiale organico sottoposto a combustione si individuano due fasi distinte: la fase solida composta dalla matrice polimerica che subisce il processo di pirolisi e ossidazione termica superficiale, e la fase gassosa in cui ha luogo la decomposizione, lo sviluppo di gas, la formazione della fiamma e la zona di post-combustione. La degradazione termica avviene spontaneamente, al di sopra della temperatura di *flash-point* o per innescò dovuto a fattori esterni, come la presenza di una scintilla o di una sorgente di fiamma. Tuttavia, occorrono determinate condizioni per poter innescare una fiamma. Nel diagramma ternario sottostante sono riportate le composizioni molari di combustibile, comburente ed inerte.

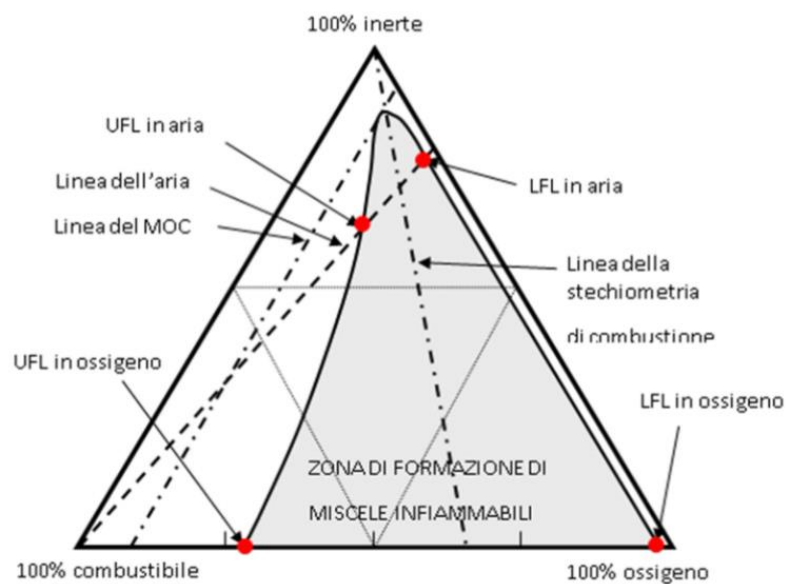


Figura 7- Diagramma ternario rappresentante la campana di infiammabilità.

Esiste un'area critica nel diagramma, in un range di composizione dei tre membri, nominata campana d'infiammabilità che indica per quali composizioni la miscela è potenzialmente infiammabile al di sopra della temperatura di autoaccensione o in presenza di un innescò. Per ogni coppia combustibile-comburente è possibile disegnare il rispettivo diagramma. I vapori derivanti dalla degradazione termica del polimero costituiscono il combustibile, l'ossigeno il comburente e l'azoto atmosferico l'inerte.

Tuttavia, l'innesco di una fiamma non è sinonimo di incendio. Questo si propaga nel caso in cui il calore rilasciato sia sufficiente a mantenere la concentrazione dei combustibili volatili entro i limiti di infiammabilità del sistema. Se ciò avviene, si avvia un pericoloso ciclo

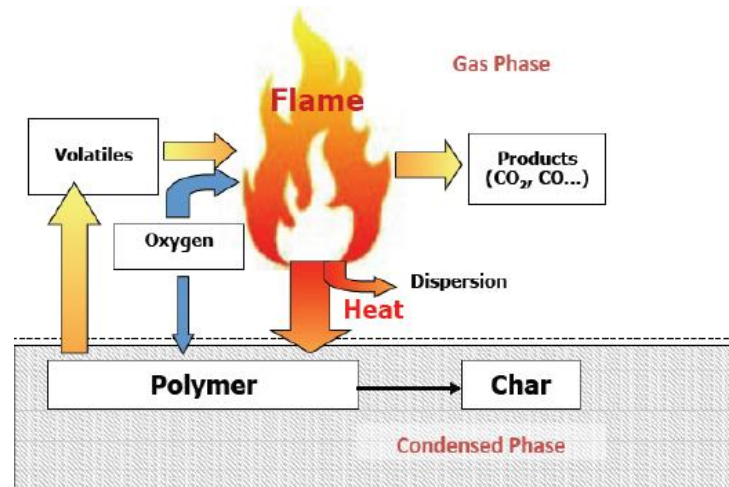


Figura 8- Meccanismo di autocombustione dei polimeri.

di combustione autosostenuto: la fiamma, accesa dai gas prodotti di combustione del polimero, libera calore per degradare ulteriormente il materiale che continua ad alimentare l'incendio con il rilascio di composti organici.

La reazione di combustione nei materiali organici è di tipo radicalica, cioè avviene per generazione, propagazione ed accoppiamento dei radicali. Questi sono specie chimiche caratterizzate dalla presenza di un orbitale parzialmente occupato che li rende altamente reattivi. Tenderanno, infatti, ad acquisire l'elettrone mancante abbassando la propria energia, a spese dell'ambiente circostante, generando così altri radicali. Considerando la presenza di radicali il processo di combustione può essere suddiviso in cinque macro-fasi: l'inizio costituito dal riscaldamento, la decomposizione e l'innesco, segue la propagazione dei radicali per reazioni a catena, la ramificazione che porta ad un'accelerazione del processo combustivo e termina con la formazione di specie stabili e non più combustibili.

1.5.1. Ritardante o inibitore di fiamma?

Per ovviare ai problemi di decomposizione termica e conseguente infiammabilità dei polimeri, sono stati introdotti una serie di additivi capaci di modificarne il comportamento alla fiamma, fino ad indurlo all'autoestinzione.

È necessario agire su più livelli per ridurre significativamente l'infiammabilità dei materiali ovvero sulla decomposizione del polimero, sul trasporto delle sostanze volatili nella

fiamma e sull'ossidazione ad alta temperatura delle sostanze volatili che generano radicali liberi.

Gli agenti antifiamma attualmente in uso sono stati sviluppati mediante processi empirici; l'acquisita conoscenza dei meccanismi di combustione ha permesso di sviluppare sistemi a minore impatto ambientale e con prestazioni elevate.

Esistono due differenti classi di additivi che si differenziano per il meccanismo con cui agiscono sulla matrice polimerica: gli inibitori e i ritardanti di fiamma. Gli additivi inibitori di fiamma sono in grado di indurre una degradazione del polimero, senza innescare la fiamma o riducendo il tempo totale di incendio; mentre i ritardanti di fiamma sono utili nel posticipare l'inevitabile innesco della fiamma, degradandosi a loro volta e bloccando i radicali più reattivi.

L'effetto di ritardo di fiamma si protrae fino a quando il ritardante si esaurisce, da quel momento in poi la fiamma è libera di autoalimentarsi dando luogo allo sviluppo dell'incendio. Il meccanismo di azione dei diversi additivi varia in funzione della natura del composto: il passaggio chiave consiste nel limitare l'efficacia della fiamma e rallentare la velocità di combustione. A questo scopo possono essere utilizzati composti sia inorganici, come l'idrossido di alluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) o polifosfati di ammonio ($(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$), sia organici contenenti cloro, bromo, fosforo ed eventualmente azoto.

1.5.2. Principali composti antifiamma

I composti impiegati come agenti antifiamma nella combustione dei polimeri, come descritto nel precedente capitolo, possono essere sia inorganici che organici e si differenziano tra loro per il meccanismo di azione. Sono capaci di agire sia in fase condensata, cioè nel solido polimerico, sia in fase gas. Questi additivi sono di diversa natura e variano dai composti contenenti alogeni (Cl e Br), ai composti inorganici a base di metalli o contenenti fosforo.

La prima classe di composti è caratterizzata dalla presenza di alogeni, che portano al rilascio di acido cloridrico (HCl) e acido bromidrico (HBr), in seguito alla decomposizione a caldo di polimeri alogenati. Questi acidi sono in grado di bloccare i radicali più reattivi ($\text{H}\cdot$ e $\text{OH}\cdot$) rilasciando $\text{Cl}\cdot$, avente minor reattività e capacità di rigenerare l'idracido di partenza in maniera spontanea evitando la propagazione della fiamma. Questi composti sono efficaci sia ad alte che basse temperature²¹ ed agiscono principalmente in fase gas.

La seconda classe citata, dei composti inorganici a base di metalli, comprende l'allumina idrata ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e l'idrossido di magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), i quali esibiscono le migliori

prestazioni paragonate al basso costo. Questi composti inorganici degradandosi tendono a rilasciare acqua che evaporando diluisce l'ambiente ossidante il quale alimenta la fiamma.²² La presenza di una maggior quantità di inerte sposta la composizione dei vapori di combustibile, comburente e inerte al di fuori della campana di infiammabilità, ritardando l'incendio. Inoltre, essendo la reazione endotermica, questa sottrae calore al sistema e raffreddano l'ambiente. Agiscono quindi da agenti dissipativi sia in fase condensata che in fase gas.



Le problematiche connesse a questo tipo di molecole sono dovute alla bassa efficienza; infatti, per dare buoni risultati la loro percentuale in peso deve essere almeno del 50% *wt.* rispetto al materiale di partenza. Inoltre, ogni idrossido possiede utilizzi diversi in funzione della temperatura di decomposizione che ne distinguono uso, efficacia e tempo di vita.

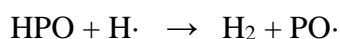
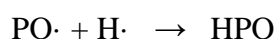
Al fine di poter sfruttare gli effetti benefici complessivi derivanti dai due tipi di composti, sono stati sviluppati sistemi sinergici alogeno-metallo. Alcuni composti metallici, se combinati con altri ritardanti di fiamma, come gli alogeni, ne aumentano l'efficienza. Un esempio è dato dall'ossido di antimonio (Sb_2O_3), che se combinato con un idracido, permette la formazione di cloruro di antimonio, capace di bloccare i radicali formati nella combustione.²³ La sinergia è data dalla reazione dell'ossido con l'acido alogenidrico che porta alla formazione di vapore acqueo, che per reazioni successive con i radicali $\text{H}\cdot$ riporta alla formazione dell'idracido di partenza.

Anche il fosforo rientra nella categoria degli elementi capaci di ritardare e inibire la propagazione della fiamma. Sia composti organici come gli alchil e gli arilfosfati, i fosfonati e gli ossidi arilfosfonici, sia composti inorganici come l'acido fosforico e i polifosfati di ammonio possiedono questa caratteristica. Questa famiglia di additivi antifiamma è particolarmente efficace perché degradando sviluppano sia $\text{PO}\cdot$ che acido fosforico, entrambi in grado di reagire con gli $\text{H}\cdot$, fornendo una maggiore inibizione della fiamma.

Il processo porta alla formazione di *char*, avviene in fase solida e si basa su reazioni chimiche e trasferimenti fisici. Durante la combustione si crea un rivestimento carbonioso (*char*) ad opera della reazione tra acido fosforico e il polimero. La reazione è endotermica e sottrae calore all'ambiente di reazione grazie alla fuoriuscita di vapore acqueo, la formazione di *char* crea un impedimento fisico alla fuoriuscita dei gas, sottraendo un reagente alla reazione di combustione.

1.6. Il ruolo del fosforo come ritardante di fiamma

Il rilascio di composti alogenati gassosi, tossici e corrosivi come l'acido cloridrico, ha spinto l'interesse negli ultimi anni verso ritardanti di fiamma a basso, o nullo, contenuto di alogeni. Il fosforo ricopre attualmente un importante ruolo come antifiama. È stato studiato²⁴ come l'azione di ritardo di fiamma sia dovuta, dopo il riscaldamento, alla degradazione del fosforo organico o inorganico, e al conseguente rilascio di PO· e acido fosforico. Il primo reagisce con H· formando HPO, che può reagire a sua volta con una seconda molecola di H· dando luogo a H₂ e il radicale perossidico al fosforo di partenza. Ha luogo, quindi, una ricombinazione che permette un effetto prolungato di rallentamento dell'innesco della fiamma, almeno fino a quando la quantità di fosforo presente non riesce a compensare la velocità di formazione di radicali liberi.



I polimeri contenenti fosforo esercitano il maggior effetto nella fase condensata dove è catalizzata la disidratazione del polimero, seguita da reticolazione, che permette infine la produzione di un *char* carbonioso incombustibile. Tuttavia, gli additivi presentano problemi di migrazione e possono diminuire di concentrazione durante il tempo di vita utile del manufatto.

Una soluzione per disincentivare la migrazione consiste nel legare i ritardanti di fiamma alla catena del polimero stesso. Il poli-vinil-alcool (PVA) è un polimero largamente utilizzato in vari campi di applicazione per via della sua biocompatibilità, biodegradabilità, filmabilità e solubilità in acqua. Inoltre, la presenza di gruppi idrossilici in struttura ne permette una buona funzionalizzazione mediante reazioni di post-polimerizzazione. La funzionalizzazione delle unità ossidriliche del PVA permette l'inserimento del fosforo in catena ed attribuisce a questo polimero proprietà ritardanti di fiamma.

Generalmente, sono possibili diverse vie di funzionalizzazione del polimero: per diretta esterificazione con acido fosforico, mediante l'utilizzo di piridina e POCl₃, maggiormente reattivo, o combinando trialchilfosfiti e iodio.²⁵ Tuttavia, il principale svantaggio è rappresentato dall'impossibilità di raggiungere elevati livelli di funzionalizzazione e temperature di sintesi troppo elevate (130 e 150°C), che unite ad alti tempi di reazione, tendono a favorire reazioni di reticolazione tra l'acido fosforico e i gruppi ossidrilici del polimero.

Il polimero funzionalizzato prende il nome di poli-vinil-alcool-fosforilato (PPVA) e possiede varie applicazioni, tra cui quella di componente di materiali a cambiamento di fase, utilizzati nel settore dell'*energy storage*²⁶, nel campo dei sensori e delle membrane.²⁷

In generale, i polimeri che hanno buona stabilità termica sono anche resistenti alla fiamma, tuttavia questo non è l'unico fattore da prendere in considerazione perché alcuni meccanismi di inibizione della fiamma vengono attuati proprio in seguito ai processi degradativi del polimero stesso. L'acido fosforico come ritardante di fiamma coinvolge direttamente il processo degradativo alterandone il normale meccanismo.

Il comportamento e il possibile meccanismo sono riportati di seguito e segue le fasi di perdita di acido fosforico, le reticolazioni tra i gruppi ossidrilici non esterificati e la formazione di anidridi fosforose con conseguente formazione di char.²⁴

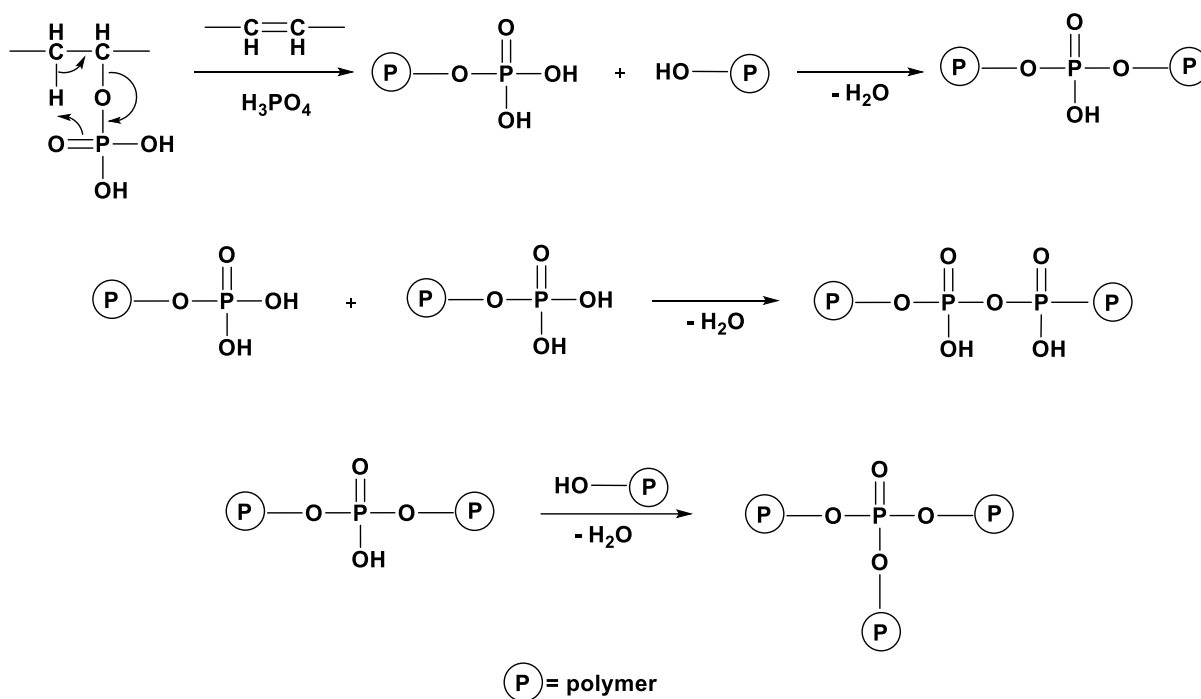


Figura 9- Meccanismo di formazione di char per reazioni di condensazione tra gli ossidrilici liberi dell'acido fosforico nel PPVA.

Lo strato di *char* che si crea, dovuto alla reticolazione del polimero, per condensazione dei gruppi ossidrilici liberi attaccati al fosforo, crea una fitta maglia carboniosa che rende impossibile alla fase condensata il passaggio in fase gassosa. Questo impedimento fisico attuato sui vapori prodotti influisce sulla durata dell'incendio e della fiamma, impedendone la propagazione. Inoltre, il rilascio di acqua dovuto alla reazione di reticolazione permette a questa

di evaporare immediatamente durante l'incendio; essendo l'evaporazione un processo endotermico, questa tende ad assorbire calore dal sistema, raffreddando l'ambiente circostante.

L'applicazione di questo materiale fosforilato genera interesse, non tanto per la eventuale fabbricazione di oggetti, quanto per la possibilità di usarlo per ricoprire attraverso uno strato superficiale altri materiali. Le proprietà filmogene del PVA si riscontrano anche nel polimero funzionalizzato e questa proprietà, unita alla elevata solubilità in acqua del composto, permettono di poter creare un film polimerico semplicemente versando una soluzione di polimero disciolto sul materiale da trattare.

1.7. Determinazione delle proprietà di combustione

Non esiste un test univoco in grado di fornire indicazioni completamente esaustive riguardo la proprietà di resistenza alla fiamma di un polimero, esistono infatti diverse norme e indicatori che permettono di valutare la stabilità termica di un materiale e, quindi, la sua infiammabilità. La varietà delle prove finalizzate a valutare il comportamento dei materiali alla fiamma è funzione dell'applicazione stessa del materiale.

Il LOI (Limiting Oxygen Index) fa riferimento alla norma ASTM D-2863 e prevede la determinazione della quantità minima di ossigeno necessaria a mantenere la combustione di un provino di materiale plastico per un tempo fissato di 3 minuti. Bassi valori di LOI indicano elevata infiammabilità, ovvero basta poco ossigeno nell'aria perché questo sia un comburente efficace. Anche se la percentuale di ossigeno nell'aria è in un valore del 21%, sono considerati non infiammabili i polimeri con un LOI maggiore di 25 per via delle condizioni critiche generate a seguito di un incendio. In generale, composti aromatici e polimeri alogenati sono considerati autoestinguenti e trovano applicazione nel campo dell'isolamento elettrico, mentre la maggioranza di polimeri alifatici o quelli additivati da una grossa percentuale di plastificanti hanno un basso valore di LOI e non sono autoestinguenti.

Un'altra tecnica utile nel valutare l'efficacia della resistenza al fuoco è descritta dalla norma ASTM E-1354 che si avvale dell'uso del cono calorimetro a consumo di ossigeno. Una lastra di polimero 100 x 100 mm con spessore fino a 50 mm si posiziona sul piatto di una bilancia all'interno di una camera di combustione. La lastra viene irradiata con una sorgente infrarossa a forma conica e un arco elettrico, se previsto dalla norma, provvede a fornire le scintille necessarie a innescare la combustione. Lo strumento permette di descrivere il fenomeno della combustione in funzione del tempo misurandone il tempo di induzione, la velocità di

rilascio del calore, il calore sviluppato sulla base dell'ossigeno consumato, la variazione di peso del campione, l'opacità e la composizione dei fumi. Il potere radiante del cono può essere variato tra 10 e 100 kW/m².

I principali parametri misurabili sono, quindi:

- tempo all'inesco o di ignizione, *time to ignition* (TI o t_0): il tempo che intercorre tra l'esposizione del campione al flusso di calore del cono e la sua accensione.
- tempo di fiamma (TF o t_f): il tempo che intercorre tra l'inesco della fiamma e la sua estinzione. Corrisponde alla differenza tra tempo di ignizione e tempo di fine fiamma.
- calore totale rilasciato, *total heat release* (THR): il calore totale sviluppato dal campione durante la combustione.
- Velocità di rilascio termico, *heat release rate* (HRR): la variazione della potenza di rilascio termico in una reazione di combustione, espressa in kW/m², e calcolata in relazione al combustibile, alle condizioni di ventilazione e alle caratteristiche geometriche del materiale. Più questo valore è alto, più il materiale combustibile brucia velocemente, conseguentemente anche produzione di fumo e calore aumentano sensibilmente.

Un ulteriore test di riferimento per valutare il comportamento alla fiamma dei polimeri è l'UL94 (Underwriters Laboratories) che può essere eseguito sia con provino orizzontale (HB) che verticale (VB). Viene diretta una fiamma Bunsen sul provino per un tempo definito e la norma permette di classificare i materiali in funzione della velocità di combustione e dell'eventuale gocciolamento (dripping).

2. Catalizzatori nanostrutturati

2.1. I nanomateriali

La nanotecnologia, intesa come la capacità di manipolare atomi o molecole per produrre materiali nanostrutturati, si basa sulla nanoscienza, ovvero lo studio di oggetti e fenomeni in una scala compresa tra 1 e 100 nm. La possibilità di ridurre le dimensioni di un materiale permette di modificarne le proprietà, quali l'attività catalitica, la resistività elettrica o l'adesione. Infatti, a parità di volume, ad un incremento della superficie i fenomeni chimico-fisici dati dalle interazioni con l'ambiente esterno diventano più rilevanti.

I due fenomeni principali che caratterizzano le proprietà dei nanomateriali, entrambi dovuti alla riduzione delle dimensioni, sono l'effetto sull'area superficiale (*surface effect*) e la variazione della loro struttura elettronica (*quantum effect*).

Il primo consiste nella variazione del rapporto superficie su volume dovuta alla suddivisione di un materiale massivo. L'aumento di questo parametro è inversamente proporzionale alla dimensione delle particelle ed è funzione sia del diametro che della loro geometria.

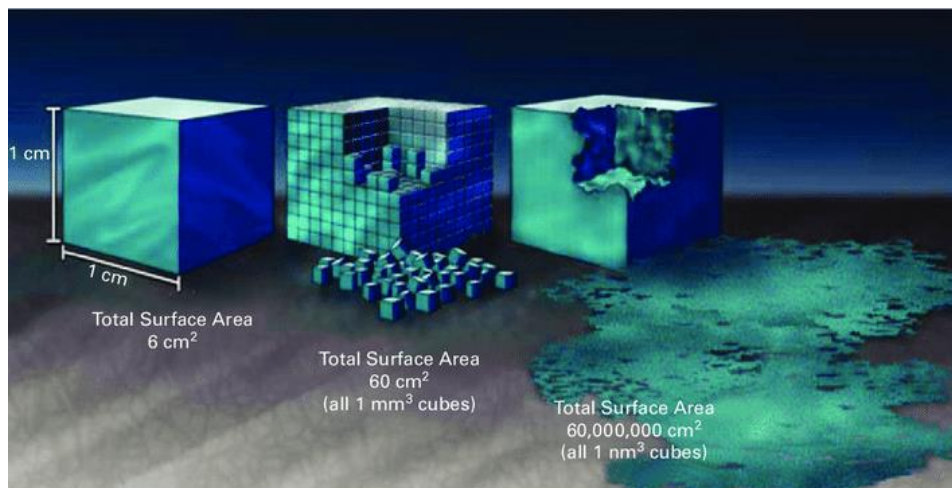


Figura 10- Incremento di area superficiale promosso dalla suddivisione del materiale massivo in nanomateriale.

Inoltre, gli atomi presenti sulla superficie della nanoparticella possiedono un'energia superficiale maggiore rispetto ai materiali *bulk*, quindi una maggior reattività, oltre ad avere un maggior numero di legami mancanti (*dancing bond*) dovuti all'incremento di difetti strutturali superficiali. L'energia superficiale γ è espressa dalla seguente espressione:

$$\gamma = n_{ab} \cdot \frac{\Phi}{2}$$

dove: n_{ab} indica la densità superficiale degli orbitali disponibili a reagire; Φ l'energia di legame. L'aumento di *dancing bond* genera un incremento di reattività di questi sistemi, rendendoli interessanti dal punto di vista catalitico.

La dipendenza delle proprietà dei materiali dalle loro dimensioni viene espressa dalla seguente relazione:

$$\frac{E_t}{V} = E_i + \frac{A}{V} \cdot E_s$$

dove E_t , E_i ed E_s rappresentano energia totale, energia interna ed energia esterna; A l'area del solido e V il suo volume.

La relazione tra atomi in superficie e atomi totali del sistema è espresso dal rapporto A/V , che prende il nome di dispersione F . Un aumento di dispersione coincide con un aumento di energia superficiale del sistema. Questo contributo energetico è talmente rilevante che influisce su alcune proprietà fisiche, quali il punto di fusione.²⁸ La temperatura alla quale si osserva il passaggio di fase da solido a liquido risulta infatti diminuita nei nanomateriali a seguito dell'incremento dell'energia superficiale del sistema. Tuttavia, l'elevata energia superficiale posseduta dai nanomateriali, porta questi ad aggregarsi e a precipitare quando presenti in soluzione, al fine di raggiungere uno stato termodinamicamente favorevole attraverso la formazione di cluster di dimensioni maggiori.²⁹

Il secondo fenomeno, di natura quantistica, consiste nella variazione della struttura elettronica in sistemi nanometrici (*quantum effect*), che dà luogo al confinamento quantico. Si osserva quando la dimensione delle particelle è talmente bassa da risultare comparabile con la lunghezza d'onda dell'elettrone. Questo consiste nel collasso delle bande dei materiali bulk con la conseguente formazione di stati discreti paragonabili ai livelli energetici dei singoli atomi, dove la lunghezza d'onda è comparabile con le dimensioni delle nanoparticelle.³⁰ Con il diminuire delle dimensioni si osserva un aumento del *band gap*, inteso come la differenza energetica che intercorre tra il livello più basso non occupato e quello più alto occupato. L'allontanamento delle bande di valenza e conduzione porta ad una transizione delle proprietà da metalliche a non-metalliche, con ripercussioni sulla conducibilità elettrica e sulla suscettività magnetica del materiale.

Da un punto di vista catalitico, la minor quantità di elettroni coinvolta nella formazione di bande porta ad una diminuzione dell'ampiezza della banda di valenza che si traduce in un aumento

del centro banda d verso energie maggiori. Questa variazione di struttura elettronica del materiale contribuisce ad incrementare la reattività della superficie verso i composti adsorbiti.³¹

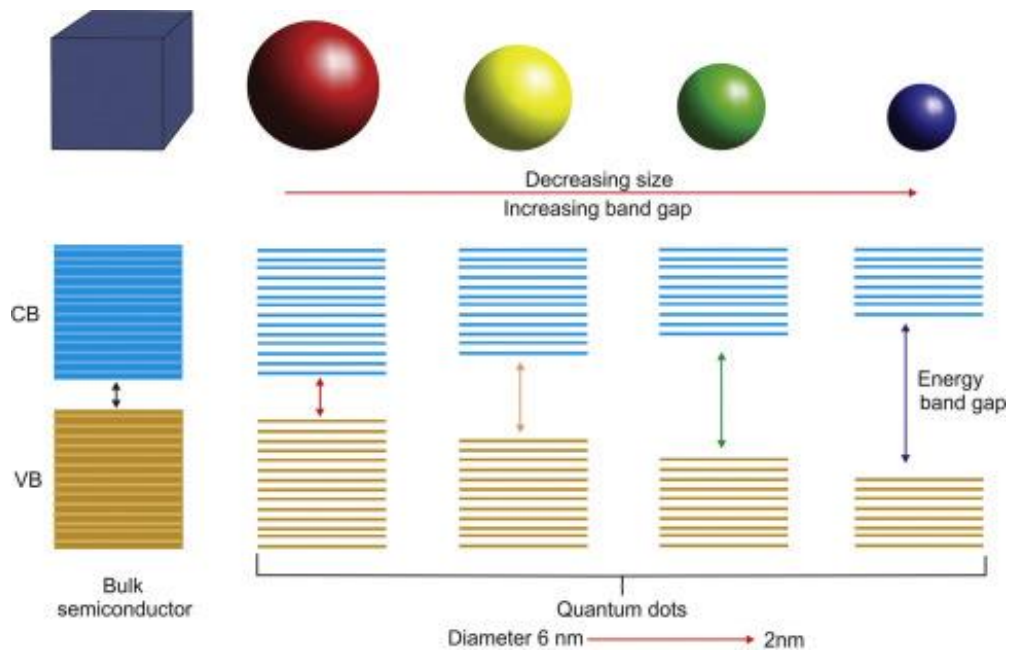


Figura 11- Effetto del confinamento quantico: evoluzione della densità degli stati in sistemi con numero di atomi decrescenti (da sinistra a destra).

2.1.1. Metodi di sintesi

Gli approcci sintetici adottati per la sintesi dei nanomateriali consistono nell'assemblaggio di atomi o molecole (*bottom-up*) o nella miniaturizzazione del materiale *bulk* in forma estesa nel formare nanomateriali (*top-down*). Il metodo *top-down* è usato in metodologie che prevedono un approccio meccanico, termico, ad alta energia o per fotolitografia. Quest'ultimo prevede l'utilizzo di potenti fasci energetici in grado di irradiare una superficie metallica esposta alla luce: la sorgente, solitamente nel campo dell'UV o dell'*extreme* UV, incide il materiale e permette così di disegnare e stampare forme, anche complesse, su materiali di dimensioni microscopiche. Tuttavia, questo metodo risulta molto costoso e i problemi legati a questa tecnologia includono possibili danni ai substrati o ai materiali su cui si sta stampando. Proprio per questo motivo, in alcuni casi la variabilità intrinseca di questi metodi di deposizione preclude l'utilizzo di alcune matrici. Inoltre esiste una differenza tra fabbricazione e produzione: tecniche come incisione, deposizione e litografia permettono di fabbricare in maniera discontinua e limitata, e non garantiscono una produzione su scala industriale con una riproducibilità soddisfacente al di sotto dei 7 nm.³² Proprio per

ragioni di riproducibilità, l'interesse è volto a metodi di fabbricazione di tipo *bottom-up* di nanoparticelle metalliche, utilizzando processi chimici in fase liquida. Questi sfruttano il riconoscimento molecolare e l'auto-assemblaggio di singoli elementi nanometrici attraverso interazioni di natura non covalente. Vengono ridotti opportuni composti per reazione chimica, o per via elettrochimica, in maniera tale da gestire nucleazione ed accrescimento del prodotto di dimensioni nanometriche. Queste tecniche permettono un maggior controllo dei parametri di processo. Tuttavia, il limite di queste tecnologie è rappresentato dalla concentrazione critica del precursore metallico in soluzione: per evitare di raggiungere il limite di solubilità del sistema, occorre lavorare con volumi piuttosto elevati e strumentazioni complesse, che ne limitano la loro applicazione a livello industriale.

2.2. Nanoparticelle

Le nanoparticelle sono intese come nanomateriali, tipicamente di forma sferica aventi diametro nell'ordine dei nanometri. Le proprietà fisiche (ottiche e magnetiche) e la loro reattività differiscono sensibilmente da quelle dello stesso metallo in fase *bulk*. Il notevole effetto delle dimensioni delle nanoparticelle sul colore è noto fin dall'antichità, quando piccole particelle metalliche venivano usate per colorare le vetrate delle chiese. L'esempio di maggior rilevanza ed interesse storico è rappresentato dalla coppa di Licurgo presente al *British Museum* di Londra; dove il suo vetro dicroico varia il colore in funzione del posizionamento della luce che lo illumina.

2.2.1. Proprietà ottiche

La riduzione delle dimensioni di un materiale genera modifiche nella sua risposta ottica, ovvero nell'interazione tra le radiazioni elettromagnetiche e la materia stessa. Questo fenomeno è dovuto alla possibile presenza di elettroni liberi all'interno del materiale e alla possibilità di osservare eccitazioni inter-banda, quando l'energia dei fotoni è superiore dell'*energy gap*. Nel caso dei nanomateriali, si osserva una eccitazione dovuta ai plasmoni superficiali localizzati (LSP) che coinvolgono elettroni di conduzione che non si propagano. Questo fenomeno è dovuto allo *scattering* delle nanoparticelle aventi diametro minore della lunghezza d'onda luminosa, accoppiate con le onde incidenti. Considerando un campo elettromagnetico che può penetrare all'interno della particella, spostando gli elettroni liberi rispetto agli ioni reticolari, si

ha che le cariche di segno opposto tendono ad accumularsi sulla superficie opposta della particella, polarizzando il metallo e stabilizzando il campo locale. L'oscillazione della nuvola elettronica dovuta alla radiazione elettromagnetica prende il nome di risonanza plasmonica dipolare.

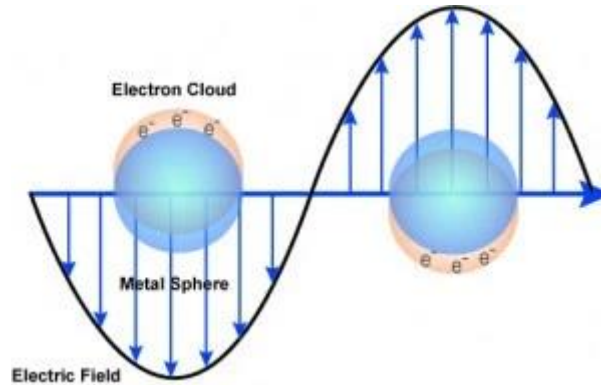


Figura 12- Risonanza plasmonica superficiale localizzata, dovuta all'interazione con un'onda elettromagnetica, in cui si osserva il movimento opposto degli elettroni sulla superficie della particella.

In condizioni di risonanza, il movimento del plasma di elettroni libero è generato dall'eccitazione esterna, in questo modo i dipoli elettrici indotti all'interno di ciascuna particella diventano estremamente elevati. In maniera analoga, i campi locali in prossimità delle particelle aumentano di alcuni ordini di grandezza rispetto al campo incidente, così si assiste ad una amplificazione dello *scattering* e alla possibile osservazione di picchi di assorbimento nella regione dell'UV e del visibile. Tuttavia, la complessità delle risposte ottiche dei nanomateriali è estremamente varia e fuorviante: la variabile di maggior rilievo è rappresentata dalla presenza dei vari moti di risonanza, ovvero dalle varie direzioni di propagazione dell'oscillazione. Le direzioni sono infatti determinate da una serie di caratteristiche della particella: forma, dimensione e ambiente in cui si trova.³³ È stato osservato sperimentalmente come fissando la costante dielettrica del mezzo, la variazione della forma della particella possa influenzare l'interazione della particella con la lunghezza d'onda incidente. Questa, infatti, quando viene colpita da una sorgente tende a dissipare energia radiante attraverso fenomeni di diffusione ed assorbimento. La geometria sferica delle particelle, che presenta caratteristiche isotrope, rende questa forma indipendente dalla direzione applicata dal campo magnetico incidente. Nel caso di questo tipo di geometria, l'aumento delle dimensioni del sistema provoca uno spostamento della risonanza verso lunghezze d'onda maggiori, per via degli effetti di ritardo legati alla depolarizzazione dinamica della radiazione intorno alla superficie della particella. Questi effetti di ritardo, uniti allo smorzamento che causa un ulteriore *scattering* degli elettroni sulla

superficie (dovuto alla somiglianza tra le dimensioni del materiale e il libero cammino medio degli elettroni), provoca un *red-shift* della risonanza plasmonica.

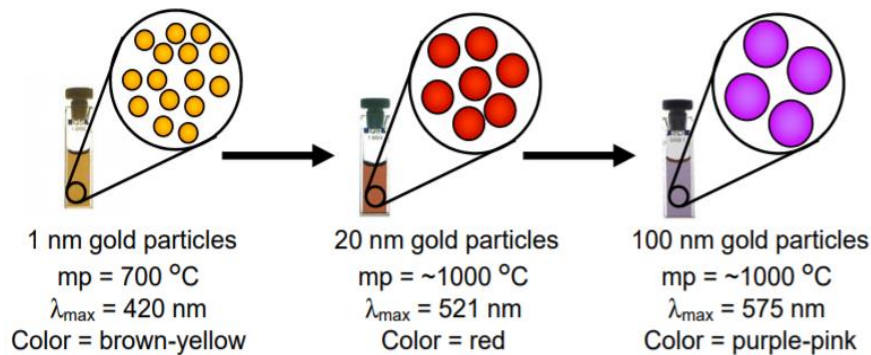


Figura 13- Variazione della lunghezza d'onda di assorbimento della luce UV, con conseguente variazione di colore della soluzione colloidale, in funzione della dimensione delle nanoparticelle.

Il discorso risulta più complesso per geometrie che generano risonanze anisotrope, infatti la risposta varia a seconda dell'orientazione del campo rispetto all'asse principale della particella: una maggior variazione longitudinale provoca un *red-shift*, mentre trasversalmente genera un *blu-shift*; ciò è dovuto alla variazione della frequenza di assorbimento in funzione del rapporto tra i semiassi della particella.^{34,35}

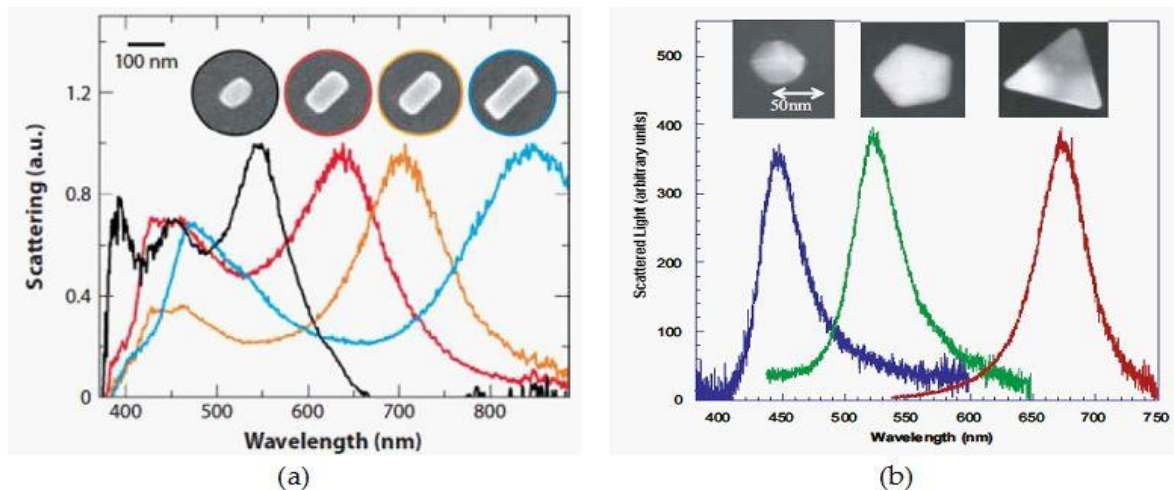


Figura 14- Variazione del picco plasmonico in funzione (a) delle dimensioni dei semiassi e (b) della geometria delle nanoparticelle (sferiche, cubiche e triangolari).

La teoria di Mie, che rappresenta la soluzione analitica all'equazione di Maxwell per lo *scattering* della luce ad opera di una particella sferica, è in grado di fornire una spiegazione riguardo le ragioni dei colori osservati in campioni colloidali di nanoparticelle a geometria sferica indipendentemente dalla lunghezza d'onda. Le nanoparticelle metalliche, infatti, mostrano plasmoni localizzati aventi deviazioni rispetto al modello ad elettroni liberi, a causa

degli effetti quantistici che coinvolgono nanomateriali. Il band gap, generatosi tra gli stadi valenza e conduzione, modifica il contributo delle transizioni inter-banda. In questo modo si considerano le risonanze plasmoniche come sistemi ibridi, derivanti dal comportamento cooperativo degli elettroni d e quelli di conduzione. I picchi di risonanza portano ad avere colori caratteristici per le particelle: rosso per Au e Cu, giallo per Ag. I cambiamenti cromatici sono dovuti alle posizioni dei picchi e direttamente correlati alle dimensioni delle nanoparticelle. Colori più scuri sono dati dal numero crescente di modi in cui l'onda si propaga.

2.2.2. Teoria della stabilizzazione

L'elevata energia superficiale delle nanoparticelle rende questi sistemi instabili rispetto ai materiali macroscopici. Il comportamento è esprimibile dalla seguente relazione:

$$dG = \gamma d\sigma$$

dove: γ è la tensione superficiale all'interfaccia; $d\sigma$ è la variazione dell'area superficiale del materiale. Escludendo la possibilità di variazioni di temperatura e pressione, analizzando l'equazione si può dedurre che l'energia libera di Gibbs può essere ridotta solo diminuendo il termine σ , a seguito dell'aggregazione delle particelle. Il fenomeno dell'agglomerazione può essere reversibile (flocculazione) o irreversibile (coalescenza) e porta, tramite diffusione, alla formazione del metallo in forma *bulk*, termodinamicamente stabile.

La sopravvivenza delle soluzioni colloidali è funzione della teoria degli urti e della velocità del processo di assemblamento, tali soluzioni risultano quindi stabili dal solo punto di vista cinetico. Non essendo favorite da un punto di vista termodinamico, le nanoparticelle tenderanno nel tempo ad aggregarsi e a formare sistemi di dimensioni sempre maggiori, al fine di abbassare l'energia libera di Gibbs. Questo equilibrio di sistemi è ben spiegato dalla teoria di Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, nota come teoria DLVO,³⁶ la quale descrive la stabilità delle soluzioni colloidali come un bilancio tra le forze elettrostatiche repulsive del doppio strato elettrico (EDL) e le forze attrattive di Van Der Waals. Questa teoria fornisce una corretta spiegazione del fenomeno che avviene durante l'interazione di due particelle vicinali.

Le interazioni di Van der Waals sono sempre di natura attrattiva e a corto raggio (decadono con r^6), sono dovute a orientamento, dispersione e induzione e possono essere descritte dalla seguente equazione:

$$V_{Attrat} = \mu_{VW}(r) = - \frac{C_{orient} + C_{ind} + C_{disp}}{r^6}$$

Si hanno, poi, forze repulsive di tipo elettrostatico in cui le cariche superficiali delle nanoparticelle colloidali generano interazioni di tipo repulsivo tra i sistemi coinvolti. Questo è il motivo per il quale si ricorre a surfattanti anionici o cationici per stabilizzare le soluzioni colloidali.

Le forze del doppio strato elettrico (EDL) partecipano alla descrizione dei contributi repulsivi della teoria DLVO. Queste si instaurano tra superfici cariche, rese tali dalla dissociazione dei gruppi funzionali e dall'adsorbimento di ioni derivanti dal solvente o presenti nell'ambiente. La rappresentazione più completa in grado di descrivere la complessità di questo fenomeno è data dal modello Gouy-Chapman-Stern.

Sono stati proposti modelli secondo cui alla superficie della particella si fronteggiano due strati di cariche di segno opposto che possono essere trattati matematicamente come se si fosse in presenza di un condensatore. Le cariche, solitamente negative, adsorbite sulla superficie della particella (*surface charge*) sono neutralizzate da contro ioni positivi attratti dalla superficie e molto vicini a questa per via delle forze elettrostatiche. Inoltre, lo strato di cariche positive non è così nettamente distinto dal resto del liquido, ma si estende ad una certa distanza dalla superficie della particella, pur diminuendo velocemente la sua concentrazione con l'allontanarsi dalla particella stessa. Infatti, lo strato diffuso di cationi si compone di due parti: una parte fissa a breve distanza dalla superficie della particella che può riferirsi come modello ad un doppio strato di distribuzioni piane di cariche di segno opposto (strato di Stern), e una parte diffusa costituita dal solvente adiacente alla particella, che si estende nel liquido circostante (strato di Gouy).

La carica elettrica posseduta dalla particella determina nello spazio circostante un campo elettrico sede di energie e di forze: il potenziale elettrico del sistema particella-particella tende a instaurare un campo repulsivo tra queste, come la repulsione sterica a differenza delle forze di Van Der Waals che sono di tipo attrattivo, ma agiscono solo a brevi distanze.

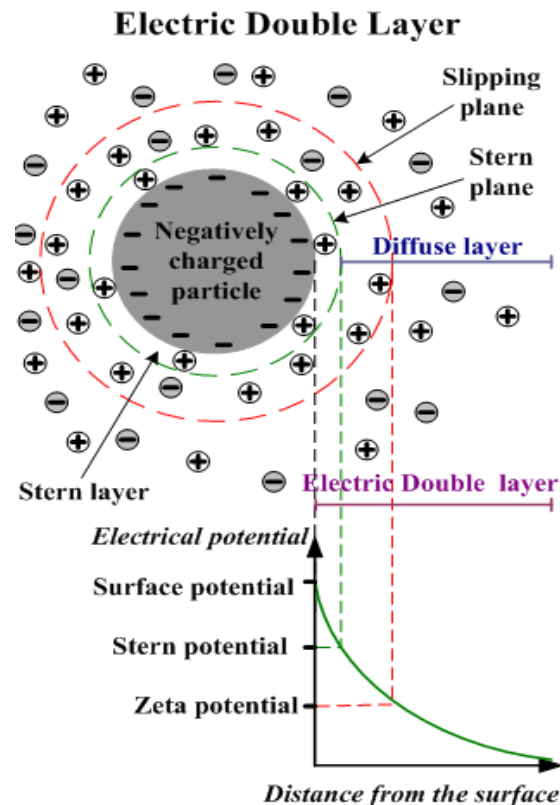


Figura 15- Rappresentazione schematica del doppio strato elettrico di Gouy-Chapman-Stern (in alto) e correlazione tra l'energia potenziale e la distanza dalla superficie della particella.

Considerando il campo repulsivo presente tra particelle cariche negativamente, all'aumentare della distanza dalla superficie del metallo si ha una prima caduta di potenziale con andamento lineare che può essere descritta dall'equazione di Helmholtz:

$$V = \frac{4\pi dE}{D}$$

che corrisponde allo strato di Stern; la caduta di potenziale continua poi a distanze corrispondenti allo strato diffuso assumendo un andamento esponenziale. La caduta totale di potenziale prende il nome di potenziale di Nernst, mentre il tratto nello strato diffuso ad andamento esponenziale è denominato potenziale ζ (Figura 15).

Il potenziale zeta o potenziale elettrocinetico ζ viene quindi generato dal doppio strato elettrico e il suo valore è correlato alla natura e alla struttura del doppio strato elettrico all'interfaccia particelle-liquido.

Esso determina una barriera alle possibilità di avvicinamento delle particelle, superata la quale hanno la prevalenza le forze attrattive di Van der Waals. Aumentando il numero di cariche positive e restringendo lo spessore del doppio strato elettrico, la barriera di potenziale ζ diventa

minore e viene favorita la flocculazione. Il valore del potenziale ζ si ottiene con misure elettroforetiche determinando la velocità di migrazione delle particelle cariche negativamente verso l'anodo; essa dipende, oltre che dal potenziale ζ , dall'intensità del campo elettrico E , dalla viscosità η e dalla costante dielettrica d del liquido secondo la relazione:

$$v = \frac{\zeta d E}{4\pi\eta}$$

Determinata sperimentalmente la misura della velocità, è possibile ricavare il valore di ζ .³⁷

Il profilo energetico mostrato in Figura 16 descrive la combinazione delle interazioni espresse dalla teoria DLVO, può essere descritto dalla seguente equazione:

$$V_T = V_{Attrat} + 2\pi\epsilon a\zeta^2 e^{-kd}$$

dove: a è il raggio colloidale; π la permeabilità del solvente; ϵ la costante dielettrica; ζ il potenziale zeta; k è funzione della composizione ionica; d è la distanza tra particelle.

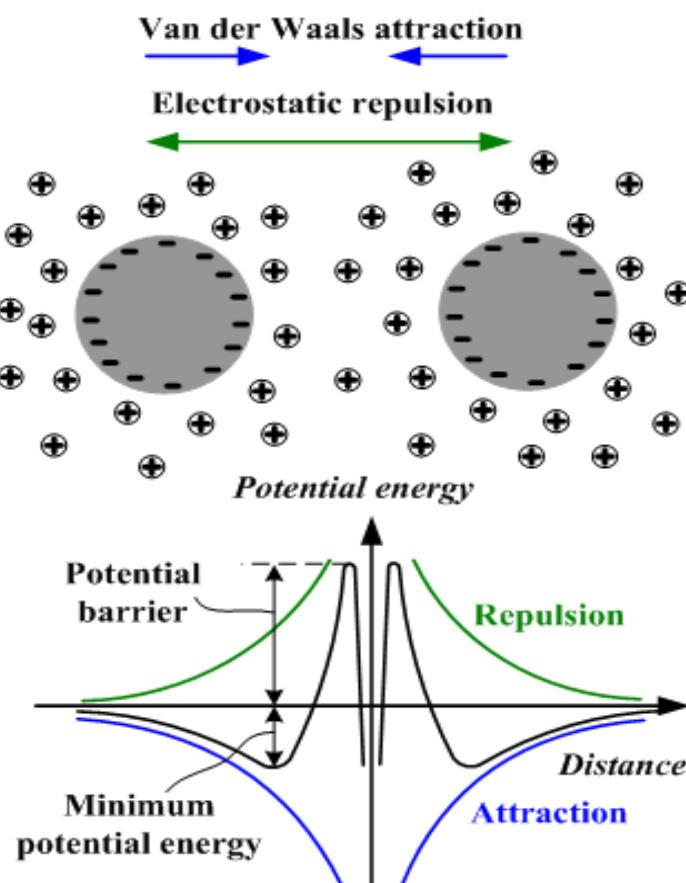


Figura 16- Rappresentazione delle due forze che contribuiscono ad esprimere l'energia potenziale totale della teoria DLVO (in alto); profilo dell'energia potenziale totale al variare della distanza tra particelle (in basso).

Il profilo energetico mostra un minimo primario quando la distanza è talmente piccola tra le particelle da far prevalere le forze di Van Der Waals ed in questa buca si osserva il fenomeno della coagulazione. A distanze maggiori la curva attraversa una barriera energetica data dalle forze repulsive per poi ricadere in un minimo secondario, dando luogo alla flocculazione. L'altezza della barriera, quindi, definisce la distanza a cui le particelle sopravvivono senza aggregarsi, e possono quindi essere definite stabili.

Aumentando la forza ionica della soluzione si crea una destabilizzazione del sistema a causa di un effetto schermo derivante della repulsione elettrostatica tra le superfici. Destabilizzando il sistema, si innalza la neutralità di carica delle superfici, rimanendo però le forze di Van Der Waals, si osserva quindi l'agglomerazione delle nanoparticelle. Un ulteriore parametro è rappresentato dalla concentrazione critica di coagulazione (*CCC= Critical Coagulation Concentration*), che esprime la soglia di concentrazione massima di elettrolita al di sopra della quale si ha la scomparsa della barriera elettrostatica e la coagulazione delle particelle colloidali.

Le motivazioni appena descritte portano alla ricerca di soluzioni sempre più innovative per aumentare la stabilità della dispersione colloidale, seppur termodinamicamente sfavorita, evitandone la coalescenza. Ci si avvale, perciò di stabilizzanti che, adsorbiti sulla superficie delle nanoparticelle, mantengano invariate le dimensioni del sistema.

Sono possibili tre tipi di stabilizzazioni:³⁸

- stabilizzazione elettrostatica, dove anioni e cationi dei precursori delle nanoparticelle rimangono in soluzione e si adsorbono sulla superficie. Si arriva ad avere, quindi, una repulsione coulombiana tra cariche.
- Stabilizzazione sterica, dove l'aggregazione è impedita dall'adsorbimento di grandi molecole come polimeri o surfattanti in grado di mantenere fisicamente la distanza tra le nanoparticelle.
- Stabilizzazione elettro-sterica che combina effetti sterici ed elettrostatici. Questa stabilizzazione prevede l'adsorbimento del polimero in superficie come la stabilizzazione sterica; tuttavia, la macromolecola adsorbita fornisce anche una repulsione di tipo elettrostatico a causa di gruppi ionizzabili che dissociano nel solvente generando polimeri carichi.

2.2.3. Sintesi di nanoparticelle di oro

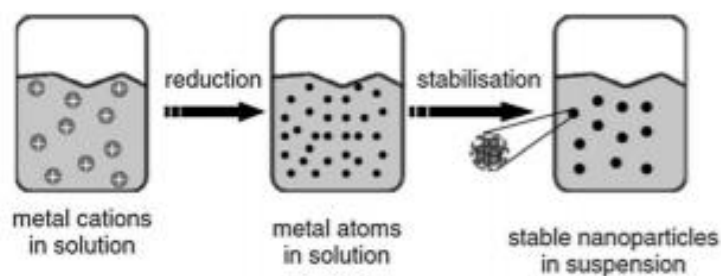


Figura 17- Formazione di nanoparticelle per riduzione di sali di precursori metallici

La maggior parte dei metodi di sintesi di nanoparticelle metalliche avviene con approcci di tipo *bottom-up* per garantire una buona riproducibilità e poter modulare le caratteristiche dei sistemi ottenuti attraverso un controllo dei parametri di processo. La sintesi di nanoparticelle di oro può essere svolta sia in soluzione acquosa (metodo Turkevich) che in solventi organici (metodo Brust) utilizzando un opportuno catalizzatore di trasferimento di fase. Entrambi i metodi agiscono riducendo il precursore metallico in soluzione, variando il solvente in cui si formano le nanoparticelle a seconda della natura dello stabilizzante utilizzato.

La maggior parte dei processi di preparazione è svolta in fase acquosa. Il precursore deve quindi possedere un'elevata solubilità in acqua. Rispondono a questa caratteristica i sali di sodio e potassio dell'acido tetracloroaurico. Le soluzioni colloidali possono essere ottenute sia in ambiente acquoso che organico. La prima strategia sintetica perseguita nel 1951 fu quella di Turkevich in soluzione acquosa.³⁹ Impiegando HAuCl_4 come precursore disciolto in acqua, ed essendo AuCl_4^- un forte ossidante (potenziale di riduzione $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0 = 1,52$), questo viene ridotto abbastanza facilmente in situ dal citrato di sodio, con conseguente formazione di oro metallico. Proprio l'alto potere ossidante dell'oro permette anche ad agenti riducenti deboli, come gli alcoli o i carbossilati, di essere sufficientemente forti da portare l'oro ionico alla sua forma metallica. Inoltre, l'eccesso dello ione citrato è utile nello stabilizzare le nanoparticelle prevenendone l'agglomerazione.^{40,41}

La facilità con cui l'oro è propenso a ridursi, apre ad una vasta scelta di possibili agenti riducenti, tra cui alcoli, zuccheri o sali. La sintesi di Brust permette di ottenere nanoparticelle di Au in solventi organici, utilizzando il TOAB: un sale d'ammonio quaternario con proprietà sia di stabilizzante che di catalizzatore di trasferimento di fase.

La sintesi avviene in un sistema a due fasi e l'oro passa dalla soluzione acquosa a quella organica, composta da toluene, in cui si formeranno le nanoparticelle. Tuttavia, il TOAB non rappresenta un buono stabilizzante e per prevenire l'aggregazione si è ricorso all'utilizzo di

leganti tiolici in grado di interagire in maniera covalente con l'oro.⁴² Solitamente, utilizzando i tioli come agenti stabilizzanti, la riduzione di AuCl_4^- deve avvenire mediante l'uso di idruri per via dell'alta stabilità conferita dal complesso formatosi tra l'oro e lo zolfo, che non può essere ridotto dallo ione citrato o altri blandi agenti riducenti. La grande stabilità del legame Au-S costituisce un problema per l'applicazione catalitica delle nanoparticelle. Il diametro medio e le caratteristiche della curva di distribuzione delle dimensioni variano in funzione delle condizioni di sintesi: concentrazione, rapporto metallo/riducente e temperatura.

Il processo di formazione delle nanoparticelle metalliche, secondo la teoria di LaMer-Dinegar, si articola nel susseguirsi di tre stadi: nucleazione, crescita e coagulazione. Inizialmente l'oro è presente in soluzione come Au^{3+} ; all'aggiunta dell'agente riducente il sistema passa da omogeneo a microscopicamente eterogeneo, avviene la formazione di nanocluster di oro metallico, che accrescono rapidamente la loro concentrazione superando il limite di saturazione della soluzione. Attraverso il processo di nucleazione, si iniziano a formare le particelle. Infine, i rimanenti atomi di oro disciolti in soluzione, si legano ai siti di nucleazione ed avviene la crescita della nanoparticella, fino alla completa scomparsa del precursore.^{43,44}

Altri metodi di preparazione di nanoparticelle richiedono trattamenti termici e fisici; sfruttano la termolisi di complessi organo-metallici e la fotolisi con raggi UV di soluzioni stabilizzate da polimeri o surfactanti. La possibilità, poi, di supportare questi sistemi incrementa le loro possibili applicazioni sia in ambito medico che in catalisi. Il supporto su cui viene depositata la fase attiva ha il ruolo di conferire resistenza meccanica, ridurre i fenomeni di sinterizzazione e permettere di disperdere omogeneamente la fase catalitica.

Le proprietà catalitiche delle nanoparticelle di oro possono essere modulate agendo sul metodo di sintesi, sul supporto e sullo stabilizzante.

Il metodo più semplice per ottenere sistemi supportati è l'impregnazione, che prevede la dispersione del precursore in fase acquosa, seguita da trattamento termico. Tuttavia, la presenza di cloro nel sale di partenza durante il processo di calcinazione favorisce il fenomeno di sinterizzazione (*sintering*) a causa della formazione di legami a ponte Au-Cl-Au, con perdita delle proprietà catalitiche del sistema.

L'interazione tra metallo e superficie del supporto è essenziale: per poter avere una deposizione omogenea della fase attiva sul materiale, occorre conoscere il punto isoelettrico (IEP) del supporto, ovvero il valore di pH al quale un sistema presenta carica elettrica nulla, e quindi repulsioni nulle tra il supporto e le nanoparticelle che devono depositarsi su di esso.

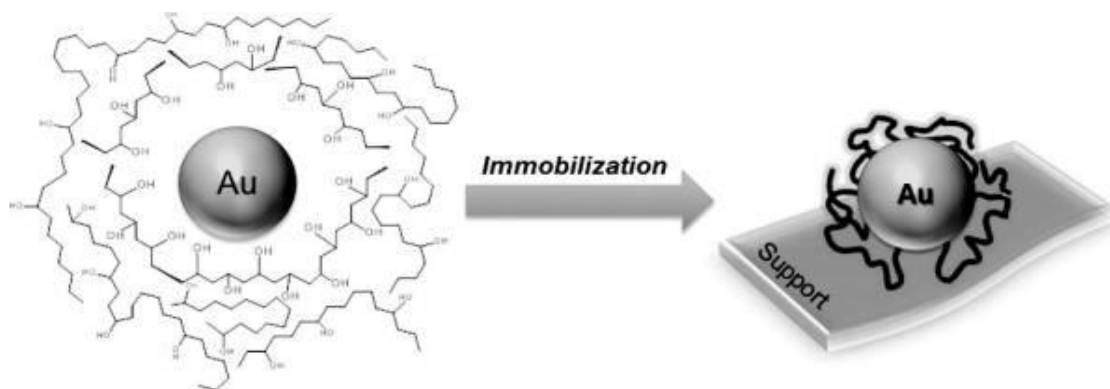


Figura 18- Rappresentazione schematica dell'immobilizzazione di nanoparticelle di oro su un supporto.

La strategia sintetica che ha dimostrato maggior efficienza risulta quella della *sol immobilization*,⁴⁵ che consiste nel formare la soluzione colloidale in presenza di stabilizzanti per poi supportarla in un secondo momento. I vantaggi di questa tecnica consistono nella sua semplicità e nella possibilità di supportare il metallo su diversi materiali, a patto che si conosca il loro punto isoelettrico.⁴⁶ Tuttavia, sono note altre strategie di sintesi. Tra queste sono molto usate la deposizione colloidale diretta, per scambio ionico, per modificazione superficiale e usando tecniche *flame spraying*.⁴⁷ Questi metodi necessitano di tempi di migrazione sul supporto ridotti, però non permettono un controllo efficace delle dimensioni delle nanoparticelle.

2.3. Ruolo delle nanoparticelle di oro in catalisi

Sin dalla scoperta di Haruta e collaboratori nel 1987,⁴⁸ lo studio delle nanoparticelle d'oro impiegate come catalizzatori continua ad essere un argomento di grande attualità.⁴⁹ L'elevato rapporto area su volume permette al metallo di essere maggiormente attivo durante i meccanismi catalitici; in quanto le molecole di reagente necessitano di essere adsorbite sul catalizzatore al fine di essere convertite nel prodotto desiderato. È stato dimostrato come la migliore attività catalitica per le NPs di oro si evidenzi per dimensioni di circa 3 nm,⁵⁰ con la possibilità di condurre anche a temperatura ambiente reazioni che altrimenti non sarebbero catalizzate dal materiale *bulk*.

Sebbene l'utilizzo di oro come catalizzatore sia ben assodato per reazioni come l'ossidazione del monossido di carbonio,⁵¹ l'ossidazione del cicloesano ad alcol,⁵² l'epossidazione del propilene e l'idrogenazione di nitro-composti,⁵³ l'uso catalitico di questi materiali per la depurazione delle acque sta acquistando interesse solo negli ultimi tempi.⁵⁴

2.4. Reazione di riduzione del 4-nitrofenolo

I composti nitroaromatici sono inquinanti spesso presenti nelle acque reflue provenienti da impianti industriali per la produzione di carta, composti farmaceutici, coloranti, tinture e pesticidi.⁵⁵ In particolare, l'EPA (Environmental Protection Agency) ha inserito il 4-nitrofenolo (4-NP) nella lista delle sostanze tossiche per la salute umana,⁵⁶ essendo il valore di LD50 pari a 282 mg/Kg.

L'impiego di tradizionali tecniche di trattamento di acque reflue non risulta efficace a causa dell'elevata solubilità e stabilità in acqua di questo composto. Necessitano, inoltre, di alte temperature, pressioni notevoli e portano alla formazione di una gran quantità di catalizzatore inattivo, difficilmente separabile dall'ambiente di reazione.⁵⁷ Nel corso degli anni, sono state sviluppate strategie innovative, economiche e a basso impatto ambientale utili nel convertire questa sostanza in molecole con un alto valore aggiunto, riducendo per via catalitica il nitrogruppo ad ammina. La scoperta delle proprietà catalitiche delle nanoparticelle di metalli nobili rispetto alla riduzione di composti aromatici (come il nitrobenzene o il 4-NP) a temperatura ambiente, è stata di cruciale importanza per conferire una seconda vita a questi contaminanti chimici antropogenici e tossici in soluzione acquosa.

Infatti, il prodotto di riduzione del 4-NP, il 4-amminofenolo, è un composto utile e valorizzabile al fine della sintesi di farmaci analgesici ed antipiretici⁵⁸ sfruttandolo come intermedio di reazione nella sintesi del paracetamolo.

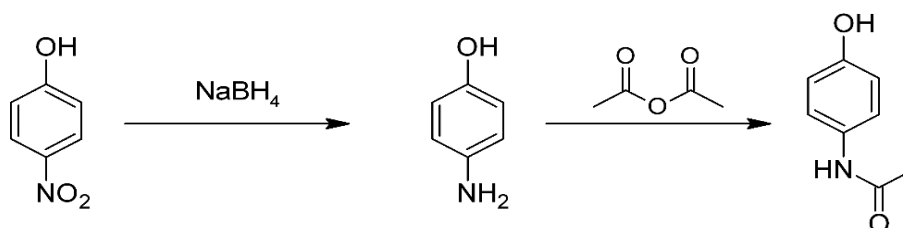


Figura 19- Schema di sintesi del paracetamolo, partendo dal 4-nitrofenolo.

Lo studio di questa reazione di riduzione con NaBH₄ avvenuto in tempi recenti, avvalendosi inizialmente di nanoparticelle di argento⁵⁹, ha permesso di stabilire l'assenza di co-prodotti e la facilità di monitoraggio di questa tramite spettroscopia UV-Visibile in un intervallo di lunghezze d'onda esistenti nel campo del visibile. Molti studi impiegano questa reazione come modello per valutare l'attività di diversi materiali catalitici, in quanto non presenta sottoprodotti dovuti a reazioni parassite e l'idrogenazione avviene in un singolo passaggio sintetico. La reazione presenta un'elevata barriera di attivazione dovuta alla carica dell'anione in soluzione

e dell'idruro riducente che instaurano tra loro forze di carattere repulsivo, per questo motivo in assenza di catalizzatore la reazione risulta estremamente lenta.

2.4.1. Cinetica della reazione

La reazione tra 4-NP e NaBH_4 in presenza di nanoparticelle di oro può essere descritta dal seguente schema.⁶⁰

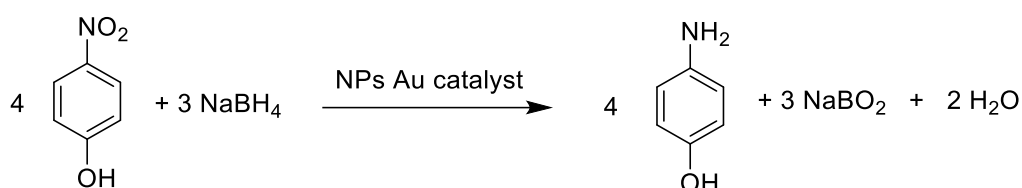


Figura 20-Schema di reazione del 4-nitrofenolo a 4-amminfenolo, usando NPs di Au come catalizzatore e sodio boroidruro come reagente riducente.

Diversi gruppi di ricerca hanno indagato sul possibile meccanismo che coinvolge le nanoparticelle di oro nella riduzione di questo inquinante. È stato individuato come il passaggio fondamentale consista nell'immagazzinamento di elettroni sulla nanoparticella metallica. La decomposizione per idrolisi nel mezzo acquoso di NaBH_4 porta alla formazione della specie $\text{B}(\text{OH}_4)^-$ e idrogeno, che viene trasferito ed adsorbito sulla superficie del metallo.⁶⁰ La formazione della specie intermedia Au-H e l'accumulo degli elettroni sulle nanoparticelle sono i prerequisiti per il passaggio successivo di trasferimento di carica tra 4-NP e Au-H, permettendo la formazione dello ione 4-amminofenolato. Entrambi gli atomi di ossigeno sia del fenolato che del nitrogruppo sono forti accettori di legami a idrogeno, tuttavia il nitro gruppo ha una maggiore tendenza a coordinare con il centro attivo sul metallo.⁶¹

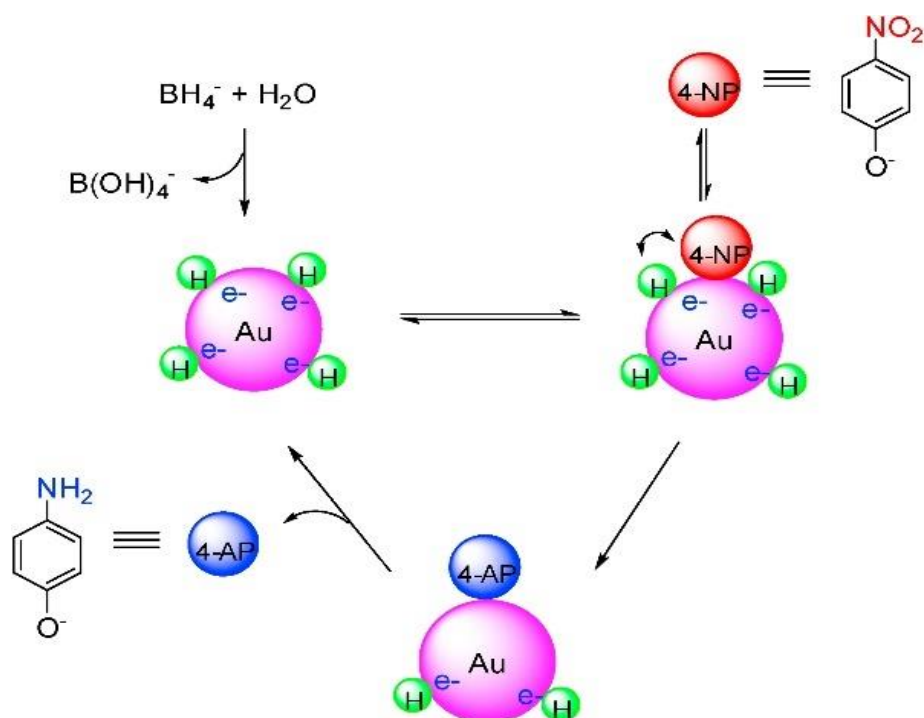


Figura 21- Ruolo e ciclo catalitico delle nanoparticelle di oro: adsorbimento di idrogeno e 4-nitrofenolato sulla superficie, reazione chimica e desorbimento del prodotto.

L'interazione tra i reagenti, a patto che entrambi siano contemporaneamente e fortemente adsorbiti sul catalizzatore, può essere descritta da un meccanismo di tipo Langmuir-Hinshelwood. Il modello prevede che entrambi vengano adsorbiti prima dell'inizio della reazione, assumendo che la diffusione di questi sulla superficie e il loro chemisorbimento sul catalizzatore siano estremamente veloci. La riduzione del 4-NP è considerata essere il passaggio cineticamente determinante sull'effettiva velocità di reazione.^{62,63}

Il prodotto viene successivamente desorbito liberando i siti attivi del catalizzatore, che viene ripristinato. La cinetica di reazione, studiata mediante il modello Langmuir-Hinshelwood, permette di definire una costante cinetica di velocità apparente k_{app} dipendente dalla superficie del catalizzatore. Essendo il reagente riducente in forte eccesso, è possibile assumere che la sua concentrazione non vari in maniera significativa nel tempo. Reazioni di questo tipo sono definite di pseudo-primo-ordine perché, pur essendo di secondo ordine, hanno un andamento simile a quelle del primo, e vengono trattate matematicamente come tali.

La relazione che lega la costante cinetica k_{app} e la k intesa come costante cinetica per unità di superficie, tiene conto della superficie del metallo θ ricoperta dai due reagenti tramite la seguente equazione:

$$\frac{dC_{4-NP}}{dt} = -k_{app} \cdot C_{4-NP} = -k \cdot S \cdot \theta_{4-NP} \cdot \theta_{BH_4^-}$$

La superficie del catalizzatore ricoperta rispettivamente da 4-NP e sodio boroidruro è stata calcolata sul modello dell'isoterma di Langmuir:

$$\theta_{NP} = \frac{(K_{NP}C_{NP})^n}{1 + (K_{NP}C_{NP})^n + K_{BH_4}C_{BH_4}}$$

$$\theta_{BH_4} = \frac{K_{BH_4}C_{BH_4}}{1 + (K_{NP}C_{NP})^n + K_{BH_4}C_{BH_4}}$$

dove: K_{NP} e K_{BH_4} sono le costanti di adsorbimento dei reagenti sul catalizzatore moltiplicate per le rispettive concentrazioni in soluzione; l'esponentiale n è relativo alla eterogeneità della specie adsorbita.⁶⁴ Questo coefficiente tiene conto del fatto che l'adsorbimento sui siti attivi del catalizzatore non sia completamente omogeneo, ma presenta una distribuzione di tipo Gaussiano.

2.4.2. Intermedi di reazione

Per monitorare l'andamento della reazione tramite spettroscopia UV-Visibile è necessario conoscere il meccanismo di reazione. Pur non producendo sottoprodotti e coprodotti di riduzione, lo studio di questa reazione non è scontato: è stato per molto tempo discusso e riproposto in diverse versioni.

Lo spettro in soluzione acquosa neutra di 4-NP mostra un massimo di assorbimento alla lunghezza d'onda di 317 nm. Dopo l'aggiunta di una quantità in eccesso di NaBH_4 , l'incremento di alcalinità della soluzione porta questa ad un pH pari a 9-10 con formazione del 4-nitrofenolato. Questa prima reazione permette alla banda di assorbimento di spostare il suo massimo a 400 nm.

In presenza di metalli nobili sottoforma nano-particellare, il picco corrispondente alla transizione elettronica dello ione 4-nitrofenolato decresce con simultanea formazione e crescita di un piccolo picco a 290 nm, corrispondente alla formazione del 4-amminofenolo. Vale la pena notare che il picco corrispondente al 4-AP è meno intenso rispetto a quello del 4-NP per via del minor coefficiente di estinzione molare del composto a 290 nm: la ϵ della transizione $n-\sigma^*$ del nitrogruppo del 4-NP a 400 nm è di $18900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mentre la ϵ della transizione $n-\pi^*$ dell'ammina del 4-AP a 290 nm è di $2582 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Presenta, quindi, un errore minore calcolare l'andamento della reazione attraverso la scomparsa del reagente piuttosto che la formazione del prodotto desiderato.⁶⁵

2.5. Influenza dell'effetto stabilizzante del polimero

La funzionalizzazione di nanoparticelle con leganti polimerici rappresenta una strategia comune per migliorarne la stabilità, portando però ad effetti negativi quali la saturazione dei siti attivi della nanoparticella stessa, diminuendone pertanto l'attività catalitica. Sono un esempio, i composti organo-zolfo considerati eccellenti leganti per nanoparticelle, che però tendono anche a disattivarne l'efficienza catalitica. Per ovviare a questo problema, è possibile depositare direttamente il nanomateriale sul supporto e trattarlo al fine di rimuovere il legante, tuttavia questo metodo comporta potenziali cambiamenti nelle proprietà superficiali del materiale.⁶⁶ Questa soluzione non risulta quindi in grado di assicurare un reale vantaggio del nanomateriale dal punto di vista catalitico. Per questo motivo, occorre ottenere un compromesso tra la stabilità delle nanoparticelle in soluzione e la loro attività catalitica dovuta alla passivazione dei siti attivi.⁶⁷ Da un punto di vista fenomenologico, lo studio approfondito dell'impatto dello stabilizzante sull'attività catalitica rappresenta un'area ancora inesplorata. A questo scopo sono stati condotti studi variando le caratteristiche del legante polimerico; aumentando ad esempio il peso molecolare medio del poli-etilenglicole (PEG) è stato osservato un aumento della superficie esposta relativa alla fase attiva con un conseguente incremento dell'attività catalitica. Al contrario, macromolecole più corte di PEG presentano una maggior propensione ad occupare la quasi totalità dei siti attivi del metallo.⁶⁸ Altri sistemi polimerici hanno invece dimostrato un incremento di selettività per determinate reazioni catalizzate da nanoparticelle proprio al variare del legante polimerico impiegato, dimostrando così che lo stabilizzante può fungere sia da antagonista, che da promotore nei confronti della reazione e degli stati di transizione coinvolti.⁶⁹

2.5.1. Possibili effetti associati ad eteroatomi

Le catene macromolecolari, come descritto precedentemente, sono utili nella stabilizzazione elettrostatica e/o sterica della nanoparticella metallica; tuttavia, è necessario che l'azione ingombrante del polimero non comprometta e renda difficoltoso la diffusione dei reagenti dalla soluzione alla superficie catalitica, e viceversa. L'azione di una molecola organica adsorbita sulla superficie metallica influenza il modello di interazione tra substrato e metallo durante la catalisi, per questo il ruolo dei leganti non può essere ignorato. L'attività

delle nanoparticelle e la selettività per una particolare reazione possono variare di molto, diminuendo l'accessibilità del substrato al metallo.

L'uso di leganti apre innumerevoli possibilità in catalisi, non solo scegliendo il legante desiderato nel momento della sintesi del sistema colloidale, ma anche aggiungendo diversi leganti nel processo di scambio post-sintesi, o funzionalizzando nanoparticelle prive di stabilizzante. Sono noti in bibliografia esempi in cui NPs stabilizzate da PVA presentano una attività catalitica inferiore rispetto alle stesse NPs nude.^{66,70} Questo evidenzia quanto possa essere negativo l'effetto di uno stabilizzante polimerico nei confronti dell'attività catalitica del metallo. A questo scopo, sono stati studiati una serie di eteroatomi in grado di isolare e disperdere le nanoparticelle, senza variarne o addirittura promuovendone l'attività catalitica, mantenendo un tempo di vita significativo per questi nanomateriali in soluzione.

I leganti elettron-ricchi contenenti azoto sono stati ampiamente utilizzati per stabilizzare stericamente una serie di metalli nobili, non nobili e NPs bimetalliche. Il doppietto libero dell'atomo di azoto è facilmente coordinabile con la superficie metallica. Ammine primarie a lunga catena possono agire da solvente, da surfattanti e anche come blandi agenti riducenti, proprio come i tioli. Infatti, la classe di leganti tiolo-derivati permette una stabilizzazione a lungo termine delle nanoparticelle ed è stata adottata con successo per adeguare proprietà elettroniche e superficiali in applicazioni catalitiche.

Purtroppo, però, le interazioni tra oro e gruppi tiolici, usate nella sintesi di Brust-Schiffrin, solitamente mediate da radicali tiolici $R-S\cdot$, creati dalla deprotonazione del gruppo funzionale sulfidrico SH, promuovono la formazione di legami oro-zolfo con energia maggiore dei legami oro-oro ($Au-S = 418 \pm 25$ KJ/mol; $Au-Au = 224 \pm 2$ KJ/mol)^{71,72}. Tuttavia, rendono difficoltosa la catalisi, impedendo ai reagenti di raggiungere la superficie metallica.

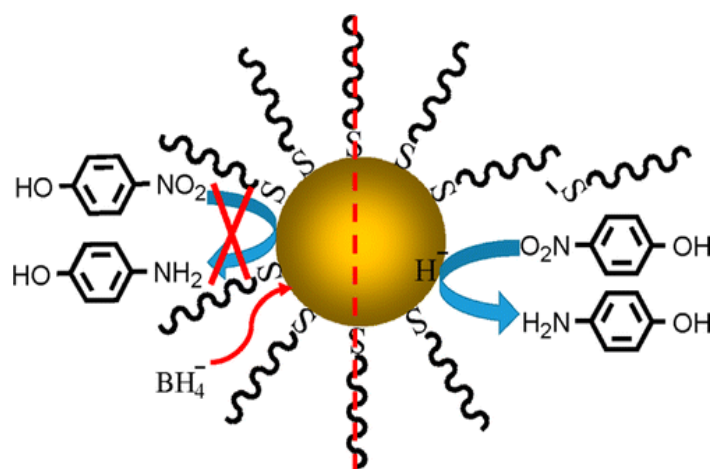


Figura 22- Impedimento sterico dei gruppi tiolici che limitano la diffusione al 4-NP sulla superficie (sinistra); e superficie metallica liberata e facilmente accessibile da parte dei reagenti (destra).

I leganti a base fosforo, come le fosfine, ipofosfiti, fosfiti e fosfonati con uno o più gruppi donatori stanno guadagnando importanza nella catalisi ad opera di NPs. Essi possono essere utilizzati come leganti per la loro marcata abilità di coordinazione e la possibile modulazione di attività catalitica variando le proprietà elettroniche del legante. Questa classe di molecole è solitamente composta da leganti σ -donatori e questo effetto può essere aumentato in presenza di sostituenti elettron-donatori.⁴⁵ L'uso di composti basati sul fosforo per costruire sistemi nanometrici è datato al 19° secolo con la sintesi delle prime nanoparticelle di oro ad opera di Faraday. In questo processo di sintesi le NPs di Au sono state preparate sottoponendo a riduzione il sale di acido tetracloroaurico con vapori di P. Pur essendo i leganti al fosforo così utili, molti di questi sono particolarmente sensibili all'aria, infiammabili e facilmente ossidabili.⁷³ Inoltre, la maggior parte di questi composti è insolubile in acqua e perciò non può essere utile per il tipo di reazione modello studiata in questo elaborato, che pone particolare attenzione ai polimeri idrosolubili.

I polimeri solubili in acqua costituiscono una classe di prodotti spesso usata per stabilizzare le nanoparticelle metalliche per applicazioni catalitiche. L'assorbimento di polimeri sulla superficie della nanoparticella crea uno strato protettivo che ne previene agglomerazione senza legarsi covalentemente, con eccessiva stabilità alla superficie. Nello spazio interparticellare la mobilità delle molecole adsorbite potrebbe tuttavia ridursi portando ad una diminuzione dell'entropia e conseguentemente ad un aumento dell'energia libera di Gibbs.⁴⁵

Una valida alternativa può essere ottenuta tramite l'accoppiamento di eteroatomi, non-metalli e polimeri solubili in acqua, al fine di poter implementare l'attività catalitica del metallo pur mantenendo l'efficace azione stabilizzante nel tempo, al fine di non diminuire la sua area superficiale. La possibile interazione tra gli orbitali π^* di antilegame del P e gli orbitali π di legame dell'Au può giovare al legante sia in termini di maggior stabilità della nanoparticella per le caratteristiche covalenti (e non solo caratteristiche elettrostatiche date dall'interazione) sia per il carattere di promotore chimico che un elemento così carico di elettroni, come il fosforo, può dare. Inoltre, la possibilità del fosforo di espandere il proprio guscio, promuovendo un elettrone dall'orbitale p all'orbitale d non occupato, lascia immaginare che questo elemento, anche se presente in basse quantità nel solo stabilizzante, sia in grado di favorire reazioni redox.

2.5.2. Effetto del grado di idrolisi di stabilizzanti a base di polivinilacetato parzialmente idrolizzato

I gruppi ossidrilici della macromolecola stabilizzante, aventi la capacità di instaurare legami ad idrogeno tra loro, ricoprono un ruolo fondamentale nell'interfaccia polimero-nanoparticella durante il meccanismo catalitico. Infatti, le molteplici interazioni tra i gruppi OH di un polimero contribuiscono a creare un guscio di solvatazione immediatamente esterno alla particella e rendono in parte difficoltoso l'accesso e l'adsorbimento dei reagenti sui siti attivi. Contemporaneamente, un elevato grado di idrolisi dei gruppi acetati migliora la solubilità del composto in acqua, fattore essenziale poiché la sintesi del catalizzatore avviene in questo solvente. D'altra parte, la diminuzione di gruppi ossidrilici si traduce in un aumento delle dimensioni della nanoparticella a causa della diminuzione del numero di funzionalità che posseggono doppietti liberi in grado di coordinarsi alla nanoparticella metallica. È necessario, da questo punto di vista, trovare un compromesso tra la solubilità del polimero, il suo effetto sterico nei confronti dell'occupazione dei siti attivi della nanoparticella dato dalle sue interazioni intramolecolari ed intermolecolari e la dimensione del sistema nanostrutturato. Il miglior risultato, dal punto di vista catalitico per la promozione della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo, si è avuto con il copolimero PVA-co-PVAc con grado di idrolisi pari al 60% in moli. Questo risultato probabilmente è dovuto ad una combinazione tra le dimensioni del sistema e allo stesso tempo, alla possibilità dei reagenti di diffondere sulla superficie del catalizzatore senza incorrere ad impedimenti di natura elettrostatica dettati dalla presenza di un eccessivo guscio di solvatazione.⁷⁴

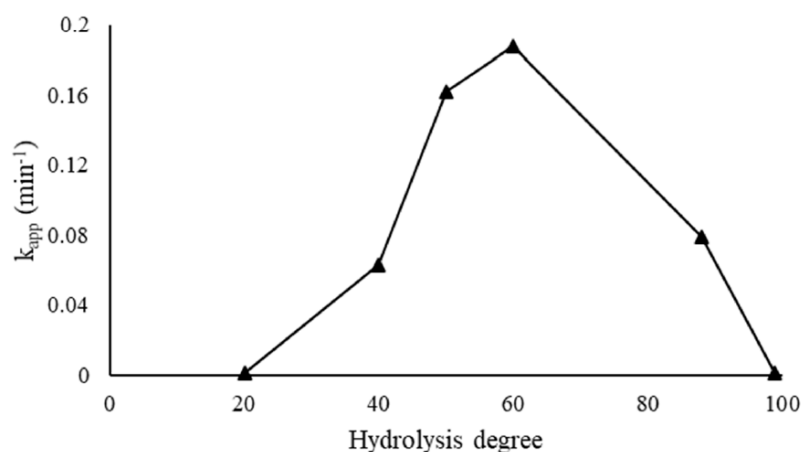


Figura 23- Volcano-plot per effetto del grado di idrolisi del PVA sull'attività catalitica.

3. Scopo dell'elaborato

Il lavoro di tesi è legato allo sviluppo e all'innovazione di una classe di catalizzatori eterogenei nanostrutturati a base di nanoparticelle di oro.

Le dimensioni ridotte delle nanoparticelle conferiscono al metallo differenti proprietà rispetto la forma *bulk* a causa della variazione dell'area superficiale (*surface effect*) e del confinamento degli stati elettronici del materiale (*quantum effect*). L'elevata area superficiale di questi nanomateriali si traduce in un'alta instabilità termodinamica che porta a sua volta ad una tendenza verso l'aggregazione con perdita delle proprietà catalitiche. Questo fenomeno può essere evitato attraverso tecniche di stabilizzazione, dove la più efficace è rappresentata dall'utilizzo di polimeri opportunamente funzionalizzati in modo da combinare effetti sterici, derivanti dalla lunghezza delle macromolecole, con quelli elettrostatici derivanti dalle cariche dei gruppi funzionali presenti in catena.

I catalizzatori nanostrutturati utilizzati in questo elaborato sono stati sintetizzati mediante *sol immobilization* in soluzione acquosa. Nella fase di preparazione delle nanoparticelle giocano un importante ruolo diversi parametri come pH, temperatura e concentrazione, che possono influenzare e modulare dimensioni e proprietà dei prodotti finali. Per questo motivo, uno dei temi di maggior interesse scientifico negli ultimi anni è costituito dalla ricerca di nuove strategie sintetiche atte a controllare forma, dimensione e morfologia di questi sistemi. Studi recenti hanno evidenziato come l'attività catalitica non dipenda esclusivamente dalla fase attiva metallica, ma è stato osservato un contributo anche ad opera degli stabilizzanti polimerici e del supporto.^{74,66} Gli stabilizzanti potrebbero influenzare la morfologia, l'accesso dei reagenti ai siti liberi del catalizzatore e l'attività finale in termini di selettività, conversione, velocità di reazione e stabilità del catalizzatore. Questi sviluppi hanno aperto alla possibilità di poter modulare le caratteristiche dei catalizzatori nanostrutturati attraverso la sintesi di macromolecole contenenti specifici gruppi funzionali ed aventi particolari proprietà (es.: peso molecolare) in grado di promuovere la reazione studiata.

Lo scopo principale di questo lavoro consiste nello studio delle possibili influenze degli stabilizzanti polimerici sull'attività catalitica e la morfologia delle nanoparticelle di oro.

Nello specifico, sono stati sintetizzati e caratterizzati per via spettroscopica e termica copolimeri a base di poli-vinil alcol (PVA) contenenti il gruppo fosforico (PVA-co-PPVA) e mediante funzionalizzazione con acido formico (PVA-co-PPVA-co-PVF) è stato variato il grado di idrolisi del sistema macromolecolare. Questi polimeri sono stati successivamente

impiegati come stabilizzanti di catalizzatori nanostrutturati a base di NPs di oro supportate su carbone attivo. Lo studio dell'attività catalitica è stato eseguito utilizzando la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo. L'interesse a livello industriale di questa reazione è legato all'abbattimento del 4-NP, inquinante organico presente nei reflui di impianti industriali atti a produrre coloranti e pesticidi. Questa molecola è stata inserita dall'*Environmental Protection Agency* (EPA) nella lista delle sostanze tossiche per l'uomo.

Sono stati impiegati come stabilizzanti copolimeri idrosolubili contenenti gruppi fosforilati in quanto il fosforo possiede orbitali d vuoti facilmente accessibili, oltre che orbitali π^* di antilegame, capaci di interagire con gli orbitali di legame dell'oro aumentando la stabilità del catalizzatore e promuovendo il flusso di elettroni nella reazione redox studiata.

L'uso di materiali compositi ha subito fin dagli anni '60 un notevole incremento imponendosi in diversi ambiti come quello aeronautico, navale, automobilistico o per applicazioni civili e nei prodotti di consumo. L'uso dei compositi nei più svariati campi di applicazione è legata alle loro proprietà fisiche, termiche, chimiche e meccaniche. I maggiori vantaggi dati dall'utilizzo dei compositi rispetto ai più comuni materiali metallici consistono nella bassa densità, alta resistenza specifica, buona resistenza a fatica, eccellente resistenza alla corrosione e basso coefficiente di espansione termica. Il principale svantaggio riguarda le scarse proprietà alla fiamma. A temperature elevate, al di sopra dei 300-400°C, la matrice organica tende a decomporsi con rilascio di calore, fumi, polveri sottili e composti volatili tossici. Inoltre, la presenza di fiamma nei compositi agevola distorsioni e perdita di proprietà meccaniche che compromettono la resistenza della struttura.

L'innovazione dei materiali organici ha portato, oggi, ad assicurarne, oltre ad un uso funzionale, una maggiore sicurezza. La possibilità, quindi, di proteggere questi materiali dalla propagazione della fiamma e da un possibile incendio è di particolare interesse per garantire sicurezza ed affidabilità.

Durante la fase di caratterizzazione termica dei copolimeri fosforilati, è stato osservato un particolare comportamento dovuto alla presenza del fosforo legato alla catena macromolecolare. In particolare, è stata riscontrata una maggior resistenza del materiale alla degradazione e volatilizzazione completa anche al di sopra dei 600°C.

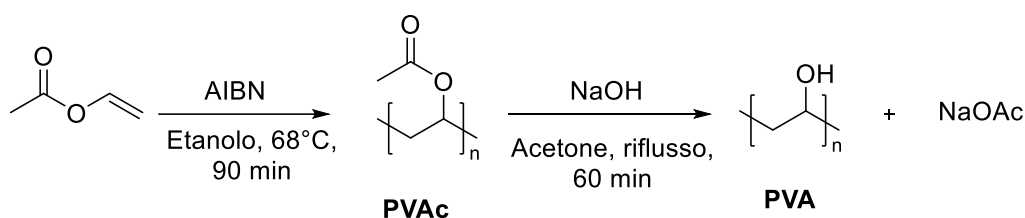
È stato, così, deciso di studiare il ruolo antifiamma del PVA-co-PPVA mediante l'applicazione superficiale di un film polimerico sui materiali compositi costituiti da una matrice di resina epossidica rinforzata con fibre di carbonio.

4. Procedura sperimentale

4.1. Solventi e reagenti

2,2'-Azo-bis-isobutirronitrile (AIBN), acido formico (HCOOH, 98%), acido orto-fosforico (H₃PO₄, 98%), acido tetracloroaurico triidrato (HAuCl₄·3H₂O), acido solforico (H₂SO₄, 96%), carbone attivo NORIT SX1G, cloruro di sodio (NaCl), sodio boroidruro (NaBH₄, 98%), vinil-acetato (CH₂CHOCOCH₃), 4-nitrofenolo (4-NP) ed i solventi utilizzati sono stati impiegati senza ulteriori processi di purificazione.

4.2. Sintesi del poli-vinil-alcool (PVA)



Il polimero di partenza (PVAc) è stato sintetizzato per mezzo di una polimerizzazione radicalica in soluzione, usando AIBN come iniziatore e sfruttando il fenomeno del trasferimento di catena per modularne il peso molecolare. Il monomero (vinil-acetato) è stato posto in un pallone a 3 colli da 250 mL insieme al solvente, etanolo, al fine di ottenere un polimero con basso peso molecolare.⁷⁴ La soluzione posta in atmosfera d'azoto è stata scaldata a riflusso alla temperatura di ebollizione del solvente e lasciata sotto agitazione per 90 minuti. Dopo aver scaldato la soluzione si aggiunge AIBN come iniziatore in quantità pari allo 0,1% in moli rispetto al reagente.

Al termine, la miscela di reazione è stata precipitata goccia a goccia in una beuta contenente etere etilico, individuato come non-solvente. Il polimero così ottenuto è stato filtrato, risolto in acetone e riprecipitato più volte al fine di eliminare le tracce del monomero.

Dopo decantazione, il polimero è stato posto in stufa a 60°C per quattro ore al fine di fare evaporare il non solvente eventualmente inglobato nel prodotto.

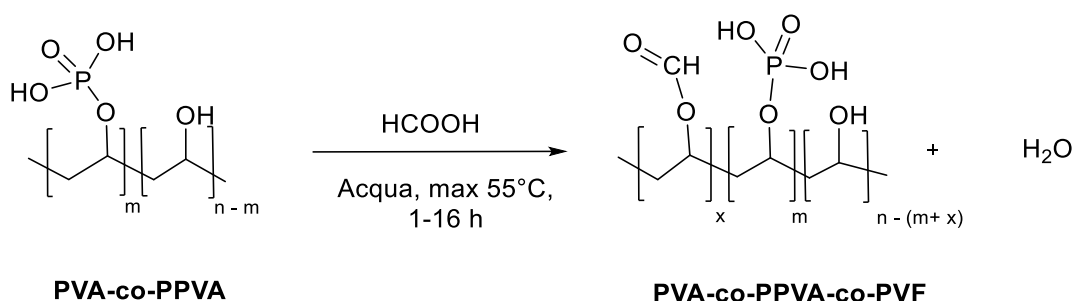
Al termine del trattamento, il polimero (PVAc) si presenta come un solido trasparente vetroso. Il prodotto viene caratterizzato mediante analisi ¹H-NMR, ATR-IR e GPC.

Resa di reazione: 95%

Sono stati preparati diversi campioni di PVA-co-PPVA variando la concentrazione di acido fosforico da 0,25 M a 15 M.

La caratterizzazione del prodotto è stata effettuata tramite ATR-IR, $^1\text{H-NMR}$ e $^{31}\text{P-NMR}$. Per quantificare il grado di fosforilazione sono state condotte più titolazioni acido-base usando come titolante una soluzione 0,025 M di NaOH e i punti equivalenti sono stati apprezzati per mezzo di un potenziometro collegato ad un elettrodo Ag/AgCl.²⁵

4.4. Sintesi del poli-vinil-alcol-fosforilato-formilato (PVA-co-PPVA-co-PVF)



Il PVA-co-PPVA è stato sottoposto ad una successiva reazione di funzionalizzazione, ad opera dell'acido formico, al fine di ridurre il grado di idrolisi del polimero esterificando parzialmente le unità alcoliche.

Sono state condotte differenti procedure di formilazione in funzione dell'intervallo del grado di idrolisi finale desiderato.⁷⁶

Per ogni sintesi, in un pallone a 3 colli da 50 mL sono stati sciolti 0,5 g di PVA-co-PPVA in circa 4 mL di acqua, scaldando fino ad 80°C per velocizzare la solubilizzazione del polimero. La soluzione è stata mantenuta in agitazione e fatta raffreddare fino alla temperatura di reazione ed è stato aggiunto l'acido formico.

La reazione procede per tempi variabili da 60 minuti a 16 ore, a concentrazioni di acido formico in acqua modificabili tra il 35 e il 50% m/m. Tutte le reazioni sono state condotte a temperatura ambiente, tranne quella effettuata per ottenere il copolimero a più basso grado di idrolisi dove la reazione è stata condotta a 55°C .

Il metodo di separazione dei polimeri è differente a seconda del grado di formilazione desiderato: i polimeri a basso grado di formilazione vengono precipitati in metanolo. Il prodotto

viene filtrato e lavato più volte con metanolo al fine di rimuovere l'acido formico eventualmente rimasto. Il prodotto viene fatto seccare all'aria per una notte.

Al contrario, per alti gradi di formilazione la precipitazione avviene in un becher contenente 100 mL di una miscela 40/60 di acetone ed etere etilico. Il prodotto di reazione, il poli-vinil-alcool-fosforil-formilato (PVA-co-PPVA-co-PVF) viene lasciato depositare sul fondo della beuta, viene quindi filtrato, sciolto in acetone e riprecipitato. Il prodotto è stato lasciato in stufa a 60°C per eliminare il solvente residuo.

La caratterizzazione dei PVA-co-PPVA-co-PVF è stata eseguita mediante $^1\text{H-NMR}$ ⁷⁷, $^{31}\text{P-NMR}$, FT-IR.

4.5. Sintesi delle nanoparticelle di oro supportate

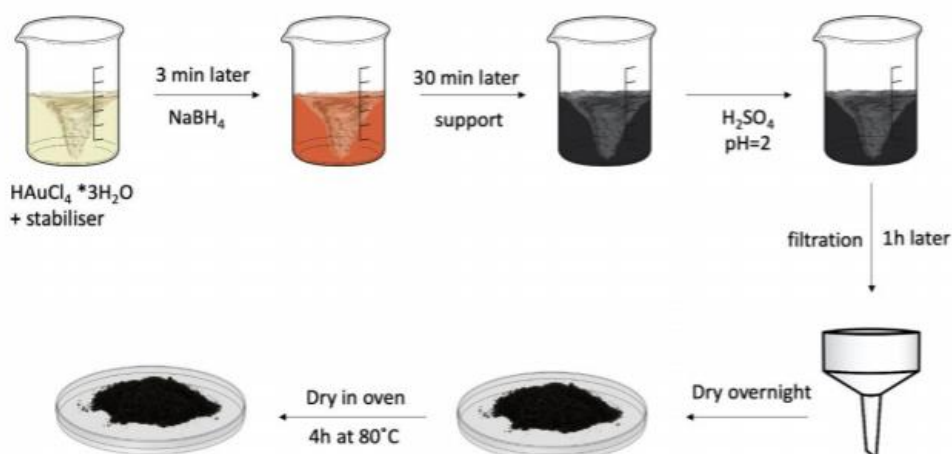


Figura 24-Procedura di sintesi delle nanoparticelle di oro supportate su carbone attivo (Au/AC).

Viene preparata una soluzione madre del sale HAuCl_4 solubilizzandone 0,76 g (1,9 mmol) in 200 mL di H_2O . Dalla soluzione di partenza si prelevano 5,5 mL che vengono diluiti in 385 mL di H_2O . Viene aggiunta un'aliquota pari a 0,65 mL di soluzione all'1% in peso di polimero, ottenuta solubilizzando 101 mg di prodotto in 10 mL di H_2O . La quantità di polimero aggiunto rispetta un rapporto in peso Au/polimero pari a 1:0,65.

Dopo 3 minuti dall'aggiunta dello stabilizzante, viene aggiunta una soluzione di NaBH_4 , preparata sciogliendo 9,6 mg di agente riducente in 2,5 mL di H_2O (rapporto in moli Au/ NaBH_4 pari a 1/5).

La soluzione colloidale cambia colore in seguito all'aggiunto dell'agente riducente e viene mantenuta in agitazione per 30 minuti, passati i quali le nanoparticelle vengono supportate aggiungendo 0,99 g di carbone attivo. La quantità di supporto aggiunta è calcolata in maniera

tale da avere un *metal loading* dell'1%. Il pH viene corretto con gocce di acido solforico fino ad un valore di 2 per raggiungere il punto isoelettrico del supporto e favorire l'immobilizzazione della fase attiva su di esso. La miscela viene mantenuta in agitazione per un'ulteriore ora a temperatura ambiente. Successivamente si procede alla filtrazione su büchner e al lavaggio del solido con acqua distillata, sino a ripristinare la neutralità del composto. Il prodotto viene lasciato ad asciugare sotto cappa una notte e seccato in stufa a 60°C per 4 ore. La soluzione colloidale, prelevata prima dell'aggiunta di carbone attivo, viene analizzata mediante spettroscopia UV-Visibile e con misure al *Dynamic Light Scattering* (DLS), mentre i catalizzatori supportati sono stati caratterizzati mediante XRD.

4.6. Applicazione del film polimerico su materiale composito

È stata preparata una soluzione madre avente concentrazione 8%wt. di PVA-co-PPVA, ottenuta sciogliendo 2,5 grammi di polimero in 29 mL di H₂O. Successive diluizioni hanno permesso di variare la concentrazione del polimero in acqua. Sono così state ottenute quattro soluzioni a diverse concentrazioni di polimero (1 %wt., 2 %wt., 4 %wt., 8 %wt.) in 5 mL di soluzione acquosa.

La soluzione è stata quindi applicata sulla superficie del materiale composito posto su una piastra riscaldante alla temperatura di 80°C in modo da far evaporare rapidamente il solvente e favorire l'omogeneità del film sul substrato. La scelta del materiale da trattare è ricaduta su compositi realizzati in resina epossidica e fibra di carbonio.

Sono stati preparati tre campioni per ogni concentrazione di soluzione acquosa del polimero, in maniera tale da mediare i comportamenti osservati.

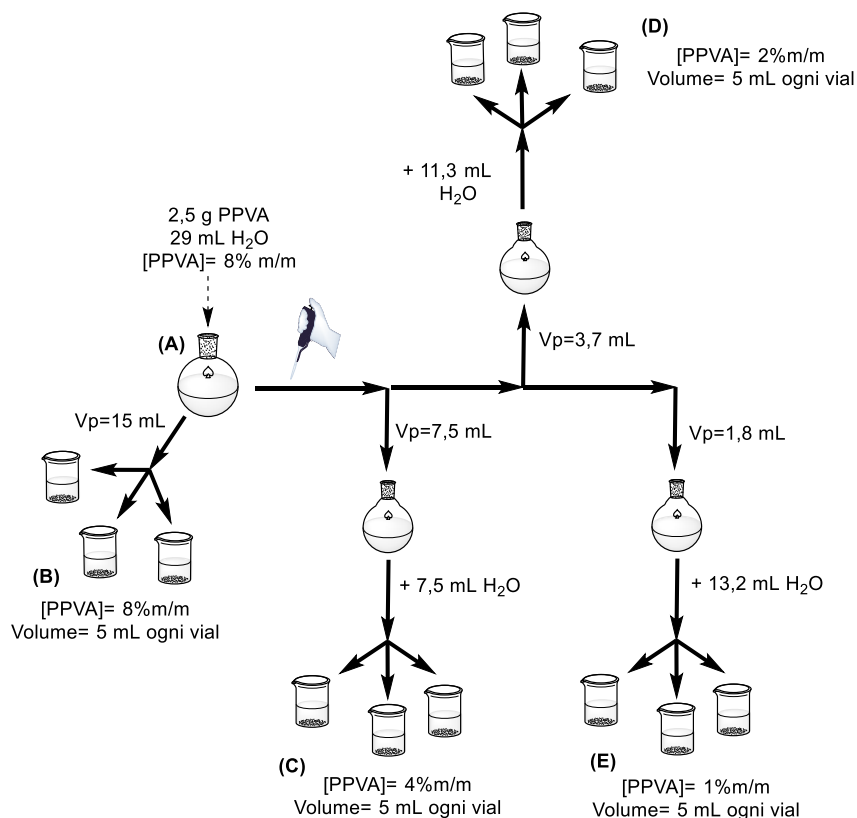


Figura 25- Procedura di diluizione per la preparazione delle soluzioni di PPVA: dalla soluzione madre (A) sono stati preparati campioni a diverse concentrazioni in peso: 8 % (B), 4 % (C), 2 % (D), 1 %wt. (E).

4.7. Tecniche di caratterizzazione

I prodotti sintetizzati in questo lavoro di tesi sono stati caratterizzati impiegando le strumentazioni presenti nel Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” di Bologna. I test al cono calorimetro sono stati condotti presso i laboratori del CIRI del polo di Faenza. Le analisi XRD sono state effettuate con lo strumento presente del Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician” di Bologna.

4.7.1. Spettroscopia NMR

La determinazione della struttura molecolare e la presenza di fosforo nei polimeri sintetizzati è stata effettuata mediante l’acquisizione di spettri ¹H-NMR e ³¹P-NMR di campioni in soluzione di solventi deuterati. Gli strumenti impiegati sono uno spettrofotometro “Varian Mercury 400” operante a 400 MHz ed uno spettrofotometro “Varian Inova 600” operante a 600 MHz. I solventi utilizzati contengono tetrametilsilano (TMS) come standard interno per analisi

^1H -NMR, mentre le prove ^{31}P -NMR sono state condotte utilizzando acido fosforico all'85% come standard esterno.

4.7.2. Spettroscopia ATR-IR

I polimeri sono stati caratterizzati per spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata mediante uno spettrofotometro ATR-IR Bruker Alpha I.

4.7.3. Cromatografia a permeazione di gel (GPC)

Il PVAc di partenza è stato caratterizzato per Gel Permeation Chromatography (GPC) in modo tale da valutarne il peso molecolare. L'analisi è stata effettuata impiegando una colonna del tipo 5MXL da 300 mm utile nel determinare i pesi molecolari in un range di \overline{Mw} compreso tra 13000 e 50000. Lo strumento impiega un detector ad indice di rifrazione. I campioni sono stati solubilizzati in THF e la velocità di flusso con cui è stata eseguita l'analisi è pari a 1 mL/min ad una temperatura di 20°C. La calibrazione della colonna è stata eseguita mediante standard monodispersi di polistirene.

4.7.4. Titolazione con potenziometro

Il contenuto di fosforo nei polimeri è stato valutato mediante titolazione con potenziometro "AMEL Instruments 338 pHmeter" munito di un elettrodo a vetro "Sentek" Ag/AgCl. La calibrazione è stata effettuata mediante soluzioni tampone di potassio diidrogeno fosfato a pH 7 e potassio idrogeno ftalato a pH 4, alla temperatura di 20°C.

4.7.5. Caratterizzazione termica

I copolimeri sintetizzati sono stati analizzati mediante tecniche di caratterizzazione termica per valutarne il comportamento al variare della temperatura.

4.7.5.1. Analisi termo-gravimetrica (TGA)

Le perdite di peso, la temperatura di degradazione del polimero e la quantità di residuo sono stati valutati mediante l'acquisizione di termogrammi, impiegando lo strumento "TA Q600". L'analisi è stata eseguita in atmosfera di azoto con una velocità di flusso di 100 mL/min ed una rampa di temperatura di 10 °C/min fino a 600°C.

4.7.5.2. Analisi a scansione differenziale di calore (DSC)

Le temperature di transizione vetrosa e di fusione ed i calori associati al passaggio di fase sono state valutate mediante l'acquisizione di termogrammi, impiegando un calorimetro a flusso di calore "TA Q2000". L'analisi è stata svolta in presenza di un flusso di gas inerte per favorire la rimozione delle sostanze volatili e per impedire la condensazione dell'umidità a temperature inferiori ai 20°C. Ogni analisi è stata condotta in tre cicli: un riscaldamento iniziale a 20°C/min, un raffreddamento a 10°C/min e, infine, un secondo riscaldamento a 20°C/min. Il riferimento è composto da un contenitore di alluminio vuoto sottoposto ad un ciclo termico equivalente a quello del campione. L'intervallo di temperatura utilizzato varia dai -50°C ai 150°C.

4.7.6. Comportamento alla fiamma (cono calorimetro)

Le analisi sono state effettuate con un cono calorimetro "Fire Technology Ltd". Lo strumento viene sottoposto a taratura prima di ogni prova per circa un minuto per stabilizzare la linea di base dell'HRR (*Heat Release Rate*). Il campione 100x100 mm viene collocato in un portacampione in orientazione orizzontale, senza avvolgimento contenitivo in fogli di alluminio, utilizzando la cornice del portacampione (*edge frame*) ma non la griglia di contenimento (*retainer grid*). Il tutto viene posto su una bilancia che ne misura la variazione di peso. Al di sopra del provino, a una distanza prefissata di 25 mm, è collocato l'elemento riscaldante di forma tronco-conica che garantisce un irraggiamento uniforme della superficie del campione e permette ai fumi di allontanarsi velocemente. I prodotti di combustione fluiscono in cappa e vengono incanalati in un condotto che consente di campionare il consumo di ossigeno e il contenuto di CO e CO₂. La degradazione termica del campione provoca un

rilascio di gas che, a contatto con l'arco elettrico che scocca in continuo una scintilla, innesca la fiamma.

I parametri utilizzati per le prove fanno riferimento al Test ISO 5660-1, la portata nominale del condotto è 23 L/s, il flusso di calore è 35 kW/m² e la distanza tra superficie del campione e bobina riscaldante è 25 mm. L'area superficiale scoperta della mattonella, spessa circa 1,30 mm, corrisponde a 88,4 cm².



Figura 26- Cono calorimetro di Faenza, prodotto dalla Fire Technology Ltd.

4.7.7. Dynamic Light Scattering (DLS)

La soluzione colloidale è stata analizzata mediante uno strumento Malvern Zetasizer Nano ZS. Sono state effettuate misure DLS per valutare le dimensioni delle nanoparticelle in soluzione e misure di potenziale zeta per determinare la stabilità del sistema. Le misure in DLS sono state effettuate impiegando una cuvetta standard in polistirene termostata a 25°C trasparente sui 4 lati, mentre per le analisi del potenziale ζ è stata usata una cella capillare in policarbonato dotata di elettrodi, anch'essa termostata durante tutta l'analisi.

4.7.8. Spettroscopia UV-Visibile

La spettroscopia UV-Visibile ha permesso di studiare il fenomeno della risonanza plasmonica localizzata della soluzione colloidale. Attraverso il massimo del picco d'assorbimento sono state valutate in maniera qualitativa le dimensioni delle nanoparticelle d'oro colloidali. Lo strumento utilizzato per le misure è uno spettrofotometro a doppio raggio "Agilent Cary 3500".

4.7.9. Diffrazione a raggi X (XRD)

La tecnica è stata impiegata per studiare le dimensioni delle nanoparticelle metalliche supportate su carbone attivo. L'acquisizione dei diffrattogrammi ha permesso di correlare la larghezza dei picchi di diffrazione con le dimensioni dei cristalli attraverso l'equazione di Scherrer:

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

dove: τ è la dimensione del cristallita; K è un fattore adimensionale nominato costante di Scherrer; λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente; β è la larghezza a metà altezza del riflesso osservato (FWHM); θ è l'angolo tra i piani cristallografici secondo il modello ottico di Bragg. Le analisi XRD sono state eseguite per mezzo di un diffrattometro a geometria Bragg-Brentano "PANalytical X'pert PRO" usando rame come sorgente ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Le misure sono state effettuate nella finestra 2θ tra $36-41^\circ$, impostando una frequenza di acquisizione di $0,08^\circ$ ogni 1500 secondi. La dimensione media dei cristalliti di oro è stata calcolata studiando il picco relativo al piano cristallografico (111) posizionato a $38,2^\circ$.

4.8. Studio della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo

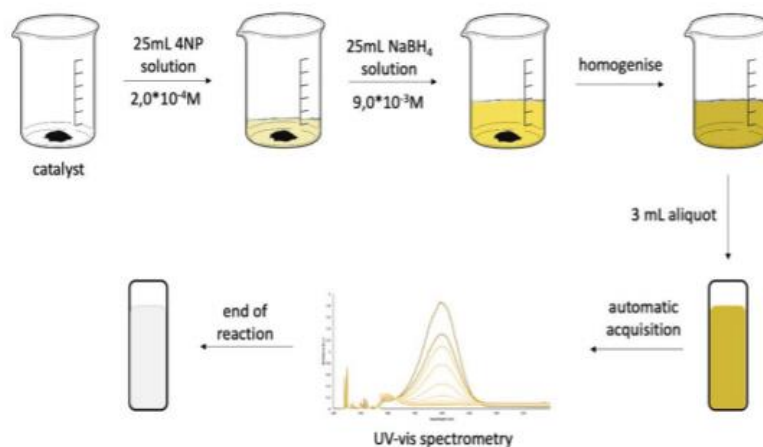


Figura 27- Metodologia per lo studio della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo mediante spettrofotometria UV-Vis.

La reazione studiata prevede l'utilizzo dei due reagenti in soluzione acquosa e di un catalizzatore eterogeneo presente in sospensione nell'ambiente di reazione.

I reagenti sono preparati nel seguente modo: 0,1391 g di 4-nitrofenolo vengono disciolti in 100 mL di acqua distillata per preparare la soluzione madre avente una concentrazione di $1 \cdot 10^{-2} M$. Dalla soluzione vengono prelevati 500 μL e diluiti in un matraccio da 25 mL in maniera tale da portare la concentrazione di reagente a valori di $2 \cdot 10^{-4} M$. L'agente riducente, $NaBH_4$, viene preparato solubilizzando 8,5 mg di sale in 25 mL di acqua distillata al fine di ottenere una concentrazione di $9 \cdot 10^{-3} M$. La soluzione viene preparata di fresco per ogni prova di reazione a causa della degradazione del sodio boroidruro in ambiente acquoso. Si lavora con un eccesso di sodio boroidruro di 45:1 in moli rispetto al 4-nitrofenolo, in modo da poter applicare un modello cinetico di pseudo primo ordine.

Il bianco viene preparato sciogliendo 4,3 mg di $NaBH_4$ in 25 mL di acqua distillata.

4.8.1. Spettroscopia UV-Visibile

La procedura descritta nel paragrafo precedente è stata utilizzata per seguire l'andamento della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo, seguendo l'evoluzione nel tempo del picco di assorbimento a 400 nm relativo allo ione 4-nitrofenolato presente nell'ambiente di reazione.

Applicando la legge di Lambert-Beer è possibile estrapolare la concentrazione del reagente in soluzione.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

dove: A è l'assorbanza misurata tramite lo spettrofotometro, ε è il coefficiente di estinzione molare ad una determinata lunghezza d'onda, b è il cammino ottico e C è la concentrazione dell'analita. Il coefficiente ε è stato ricavato dalla retta di taratura ottenuta ponendo 5 differenti soluzioni a concentrazione nota e crescente di 4-nitrofenolo nello spettrofotometro utilizzando come bianco una soluzione di NaBH₄ a concentrazione $4,5 \cdot 10^{-3}$ M. I valori sperimentali di assorbanza registrati a 400 nm sono stati correlati ai valori noti di concentrazione delle soluzioni e la pendenza della retta ottenuta esprime il valore del coefficiente di estinzione molare, che risulta essere pari a $18900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

L'esperimento è stato svolto aggiungendo in un becher da 100 mL contenente 4,0 mg di catalizzatore la soluzione di 4-nitrofenolo e successivamente aggiungendo l'agente riducente in eccesso, precedentemente preparati. Il momento in cui viene aggiunto l'agente riducente coincide con il momento esatto di inizio reazione, confermato visivamente dalla formazione dell'anione nitrofenolato di colore giallo intenso. La miscela eterogenea viene agitata manualmente con l'aiuto di una pipetta Pasteur e dopo esattamente 2 minuti e 30 secondi dall'aggiunta di NaBH₄ la cuvetta contenente un'aliquota della miscela di reazione viene posta nella cella dedicata al campione dello spettrofotometro e viene fatta partire l'analisi. Il metodo dello strumento è stato programmato al fine di acquisire ogni 2 minuti e 30 secondi uno spettro della soluzione in esame per un ciclo massimo di 25 scansioni, in maniera tale da valutare la diminuzione del picco di assorbimento del reagente nel tempo.

4.8.2. Studio dell'effetto dovuto alla variazione di temperatura

Mantenendo invariata la preparazione preliminare dei reagenti è stato successivamente studiato l'effetto della variazione di temperatura sulla cinetica di reazione, utilizzando il catalizzatore con prestazioni migliori, al fine di ricavare i parametri termodinamici relativi alla reazione analizzata.

Per poter apprezzare al meglio la cinetica di reazione è stato scelto di condurre le prove a diversa temperatura avvalendosi di una quantità dimezzata di catalizzatore, di una efficiente agitazione e di una differente procedura strumentale. L'impiego dell'agitazione ha permesso di

escludere i fenomeni diffusivi relativi alla migrazione del reagente sulla superficie del catalizzatore, consentendo quindi di valutare esclusivamente i fenomeni cinetici.

Dopo l'aggiunta della soluzione di 4-nitrofenolo nel becher contenente 2,0 mg di catalizzatore, viene aggiunto l'agente riducente mescolando per 30 secondi. Successivamente un'aliquota della soluzione viene posta nella cella termostata dello spettrofotometro in presenza di un'ancoretta magnetica per cuvette che viene mantenuta ad una agitazione costante di 700 giri al minuto. La temperatura è stata variata nell'intervallo tra 292 e 328 K. Il tempo d'acquisizione di ogni spettro è stato impostato ad un valore di 8 secondi.

4.8.3. Studio dei parametri cinetici

La reazione è stata studiata applicando un modello cinetico di pseudo-primo ordine. Per poter quantificare la velocità di reazione è opportuno ricavare la k_{app} relativa alla riduzione del 4-nitrofenolo valutando la velocità di scomparsa del reagente nel tempo attraverso la seguente equazione:

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{app} \cdot t$$

dove: C è la concentrazione al tempo x ricavata mediante la legge di Lamber-Beer dal valore di assorbanza, t esprime il tempo in minuti in cui viene registrata la misura di assorbanza e il valore di C_0 indica la concentrazione iniziale di 4-NP, la quale risulta dimezzata rispetto alla concentrazione della soluzione di partenza per via del raddoppiamento di volume.

La pendenza del grafico ottenuto correlando il logaritmo naturale del rapporto delle concentrazioni sull'asse delle ordinate e il tempo di reazione su quello delle ascisse rappresenta il valore della costante cinetica della reazione.

La conversione del 4-NP viene calcolata attraverso la seguente relazione:

$$X\% = \frac{C_0 - C_x}{C_0} \cdot 100$$

Correlando i valori di conversione e tempo è possibile studiare l'andamento della reazione.

5. Discussione e risultati

5.1. Sintesi e caratterizzazione del poli-vinil acetato (PVAc)

Il prodotto è stato sintetizzato mediante polimerizzazione radicalica in soluzione usando AIBN come iniziatore termico. Il lavoro prevede la sintesi di polimeri a basso peso molecolare per questo motivo è stato impiegato etanolo come solvente di reazione in quanto, come visto in un precedente lavoro di tesi,⁷⁴ è possibile ottenere sistemi a diverso peso molecolare agendo sul fenomeno dei trasferimento di catena al solvente. Nel caso studiato, la molecola in grado di agire da trasferitore di catena è il solvente alcolico, o una miscela di questo con altri, usati nel condurre la reazione.

In particolare, solventi poco ingombrati stericamente, come l'etanolo, sono più propensi a terminare la catena e a dare reazioni di trasferimento; mentre solventi come l'alcol tert-butilico, essendo molto ingombrati, faticano maggiormente a cedere l'idrogeno ossidrilico promuovendo la formazione di macromolecole a pesi molecolari maggiori.

Il prodotto si presenta come un gel a causa dell'elevata quantità di solvente inglobato all'interno del polimero che è stato caratterizzato mediante spettroscopia ¹H-NMR usando come solvente CDCl₃. Analizzando lo spettro riportato in figura 28 è possibile osservare segnali allargati tipici dei polimeri, dovuti ad un maggior tempo di rilassamento del sistema in soluzione. I segnali della macromolecola sono ben distinguibili da quelli relativi ai reagenti: il segnale a 4,5 ppm è attribuibile agli idrogeni geminali del sistema vinilico mentre il gruppo metilico dell'acetato è a 2,2 ppm. L'integrazione dei segnali ha permesso di individuare che solo una minima quantità di reagente non è polimerizzata, pertanto la reazione può considerarsi completa.

Analizzando i segnali relativi al polimero è possibile individuare il picco a 2 ppm del metile del PVAc, mentre le distribuzioni presenti a 4,9 ppm e 1,75 ppm sono attribuibili rispettivamente all'idrogeno del carbonio terziario adiacente al carbonile e ai due idrogeni del carbonio secondario dell'unità ripetente.

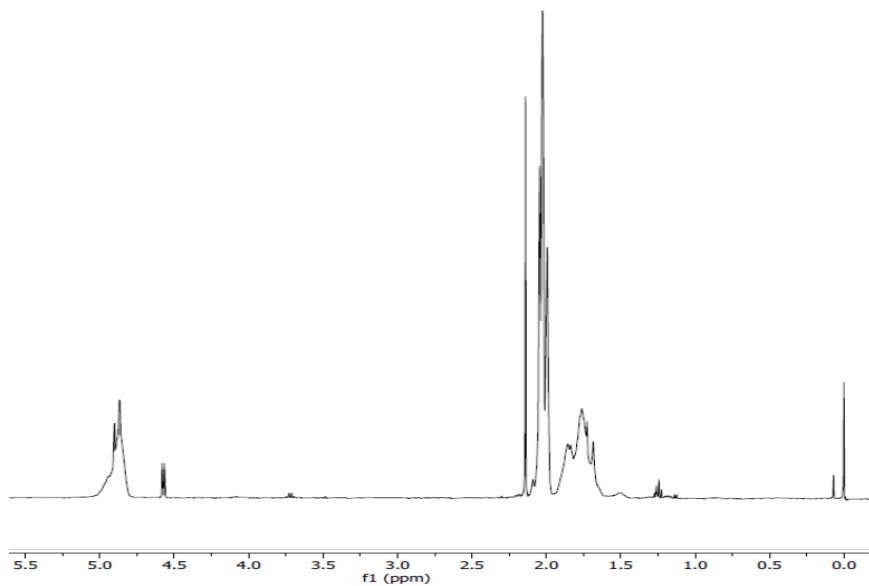


Figura 28- Spettro $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 del poli-vinilacetato (PVAc).

Il PVAc è stato successivamente caratterizzato mediante spettroscopia IR. Lo spettro presenta un segnale molto intenso a 1730 cm^{-1} relativo allo stretching del legame carbonilico $\text{C}=\text{O}$. Lo stretching del legame singolo C-O del gruppo acetato è rilevato dalle bande tra i 1300 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , mentre gli stretching e i bending della catena alifatica risuonano a 2900 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} rispettivamente.

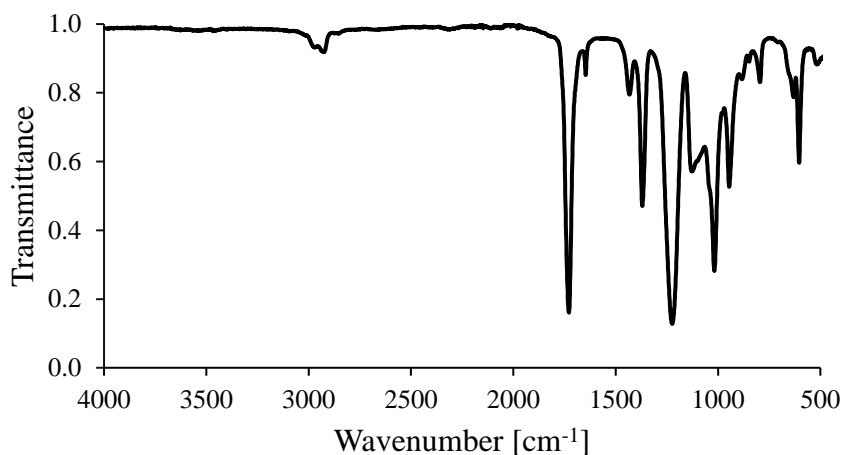


Figura 29- Spettro IR del poli-vinilacetato (PVAc).

La determinazione del peso molecolare del polimero sintetizzato è stata eseguita tramite analisi GPC usando il metodo descritto nel paragrafo 4.7.3. I valori ottenuti dall'analisi GPC

sono in linea con i risultati attesi, l'utilizzo di etanolo come solvente di reazione ha permesso di ottenere pesi molecolari relativamente bassi (\overline{Mn} = 23300 e \overline{Mw} = 44700). Tuttavia, è necessario considerare che l'analisi GPC compie un frazionamento nei confronti del volume idrodinamico delle macromolecole. Questo, infatti, potrebbe variare tra lo standard monodisperso di polistirene e il campione in esame, riportando un errore sistematico nella misura che potrebbe evidenziare risultati sperimentali discordanti dal valore reale.

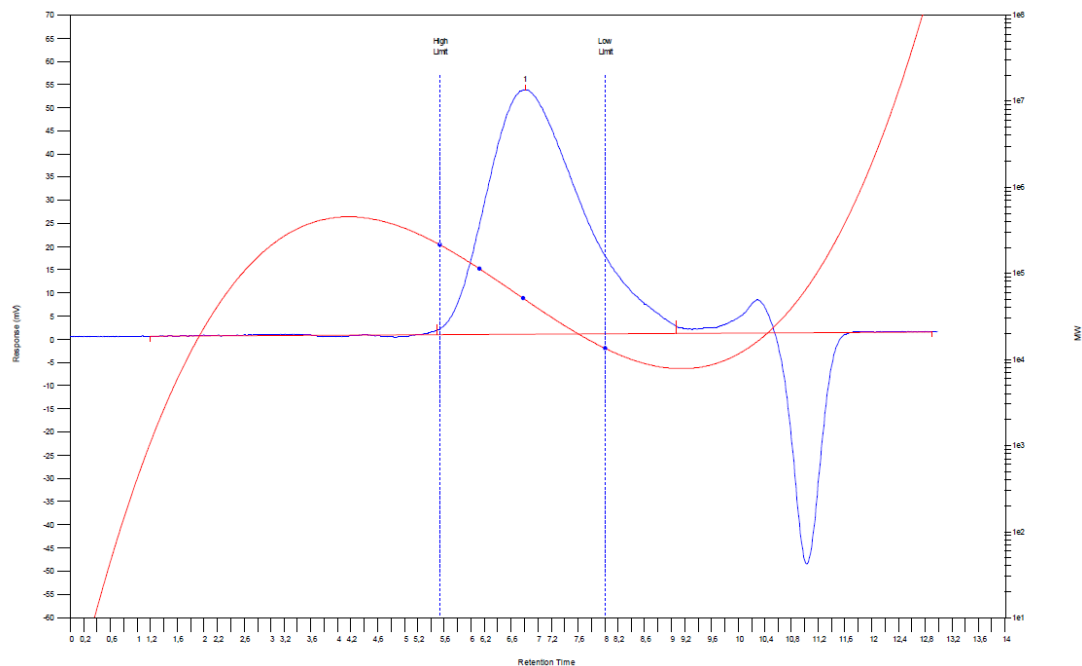


Figura 30- Andamento e dispersione dei pesi molecolari per il campione di PVAc sintetizzato.

5.2. Sintesi e caratterizzazione del poli-vinil-alcool (PVA)

La sintesi del PVA avviene per idrolisi basica del poli-vinilacetato mediante NaOH. Essendo una reazione che utilizza come substrato di partenza un polimero è difficile avere una completa idrolisi dei gruppi acetato a causa dell'ingombro sterico e della repulsione elettrostatica dei gruppi convolti, a meno che non vengano utilizzate concentrazioni elevate dei reagenti o si allunghino i tempi di reazione.

In base alla concentrazione della soluzione impiegata e alla quantità di NaOH aggiunta, è possibile modulare la composizione del copolimero. Nel progetto di tesi è stato deciso di lavorare con PVA completamente idrolizzato, ottenibile operando ad alta concentrazione di base per saponificare il più possibile i gruppi acetato.

Il peso molecolare relativamente basso del PVAc sintetizzato in precedenza ha permesso un'idrolisi quasi totale dei gruppi esterei. La separazione del polimero è piuttosto agevole grazie alla sua scarsa solubilità nell'ambiente di reazione.

Il prodotto è stato caratterizzato, per valutarne composizione e grado di idrolisi, tramite spettroscopia IR e l'acquisizione di spettri $^1\text{H-NMR}$. Le analisi NMR sono state effettuate in due differenti solventi: DMSO e acqua deuterata, per eliminare i segnali relativi agli idrogeni ossidrilici -OH.

La distribuzione dei segnali a diversi *chemical-shift* è dovuta alla tassi del sistema polimerico, la polimerizzazione radicalica in soluzione porta ad avere un materiale completamente atattico o parzialmente sindiotattico. Lo spettro acquisito in DMSO, prima dello scambio con acqua deuterata, evidenzia una distribuzione tra 4 e 5 ppm specifica dei segnali relativi agli ossidrili. In seguito all'aggiunta di D_2O si identifica un segnale invariato a 1,45 ppm attribuibile agli idrogeni del carbonio secondario dell'unità ripetente, mentre l'idrogeno ossidrilico e quello legato al carbonio terziario della catena sono inglobati in un unico segnale a 3,7 ppm. L'assenza di picchi attribuibili al PVAc, soprattutto il segnale relativo al metile dell'acetato, consente di confermare la completa idrolisi del polimero di partenza.

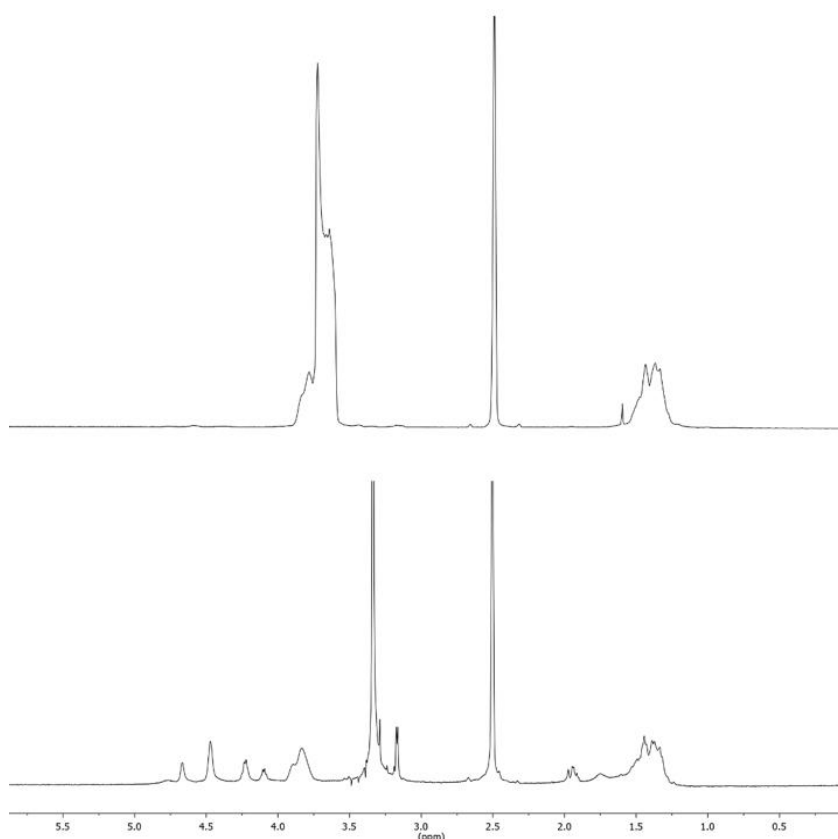


Figura 31- Spettro $^1\text{H-NMR}$ in $d_6\text{-DMSO}$ del poli-vinilalcol (PVA) completamente idrolizzato dopo lo scambio con D_2O (in alto) e prima (in basso).

Un'ulteriore conferma dell'avvenuta reazione è data dallo spettro IR del prodotto, il quale presenta una banda nella regione dei 3500 cm^{-1} tipica dello stretching dell'ossidrile e l'assenza quasi totale del picco relativo al carbonile a 1730 cm^{-1} , che era invece presente nel PVAc di partenza.

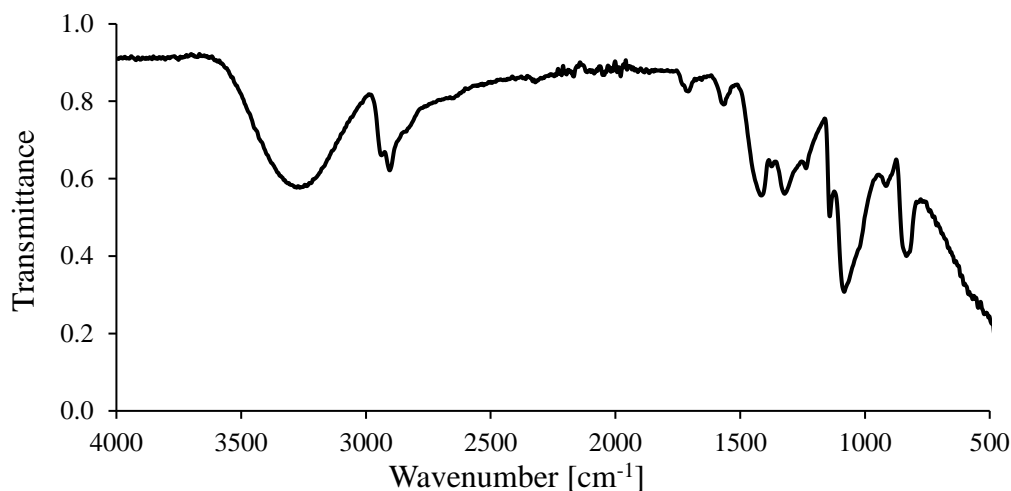


Figura 32- Spettro IR del PVA.

5.3. Sintesi e caratterizzazione del poli-vinil-alcol-fosforilato (PVA-co-PPVA)

Il PVA è stato funzionalizzato mediante reazione di esterificazione con acido ortofosforico. L' H_3PO_4 , infatti, si lega alle funzionalità alcoliche del PVA formando un legame a ponte C-O-P. Anche in questo caso, essendo il substrato di partenza un polimero, per ottenere alti livelli di funzionalizzazione occorrono alte concentrazioni di reagente, lunghi tempi di reazione e catene macromolecolari non eccessivamente lunghe.

Il grado di funzionalizzazione è stato controllato variando le concentrazioni del reagente (H_3PO_4) e mantenendo inalterato il tempo di reazione.

Sono stati sintetizzati diversi copolimeri, formati dalla ripetizione casuale di unità ripetenti fosforilate e alcoliche, utilizzando concentrazioni variabili di H_3PO_4 in soluzione acquosa. In particolare, si è scelto di operare in un intervallo di concentrazione compreso tra 0,25 M e 15 M, mantenendo invariata la quantità di substrato polimerico come reagente (pari a 1 grammo).

I prodotti PVA-co-PPVA ottenuti, nominati PPVA, presentano buona solubilità in acqua e vengono separati dall'acido fosforico non reagito mediante precipitazione in acetone e successiva filtrazione.

I prodotti di sintesi si presentano bianchi se sintetizzati con soluzioni a concentrazione minore del 6,5 M; mentre per concentrazioni maggiori di reagente si osserva l'aumento di colorazione arancio, sempre più intensa, sino ad arrivare al marrone scuro per il PVA-co-PPVA ottenuto con una soluzione 15 M di H₃PO₄.

La caratterizzazione di questi materiali è avvenuta tramite spettroscopia ³¹P-NMR e ¹H-NMR, spettroscopia IR e mediante titolazione acido-base con potenziometro per quantificare la percentuale in peso di fosforo presente nei polimeri. Analisi TGA e DSC hanno permesso di caratterizzare termicamente i polimeri sintetizzati.

Lo spettro ¹H-NMR risulta analogo a quello del PVA di partenza. Gli spettri sono stati acquisiti sciogliendo i polimeri in DMSO.

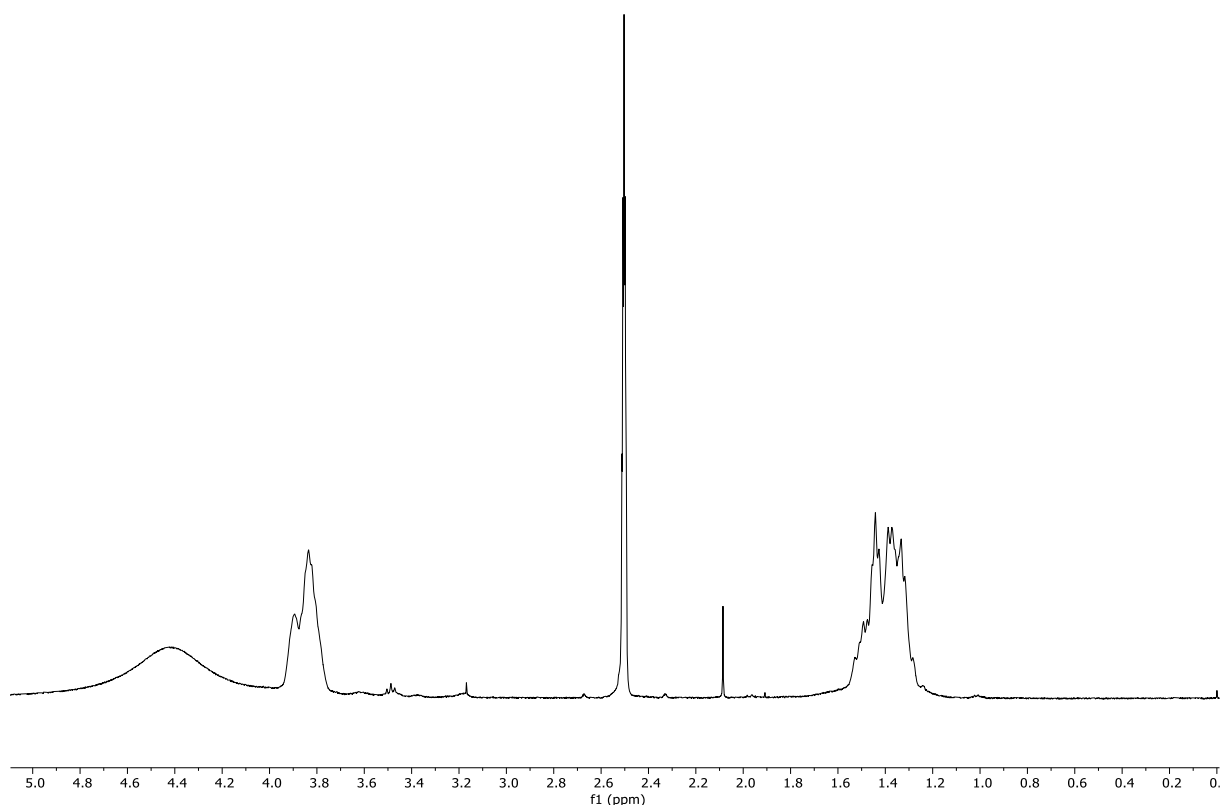


Figura 33- Spettro ¹H-NMR in d₆-DMSO del poli-vinil-alcol-fosforilato (PVA-co-PPVA).

La presenza del fosforo nelle unità ripetenti del PVA dovrebbe contribuire a portare ad un parziale *shift* dei segnali; tuttavia, l'alta somiglianza tra i due spettri non permette di definire con certezza l'avvenuta funzionalizzazione del polimero, per questo motivo sono stati acquisiti spettri NMR al ³¹P.

L'analisi del campione tramite spettroscopia ^{31}P -NMR ha permesso di individuare la presenza e il tipo di gruppi fosforici presenti nel polimero.

Lo spettro conferma la funzionalizzazione del polimero ed esclude la presenza di sottoprodotti, in quanto è presente un unico segnale a 0,5 ppm dovuto alla presenza del monoestere derivante dell'acido ortofosforico.⁷⁸

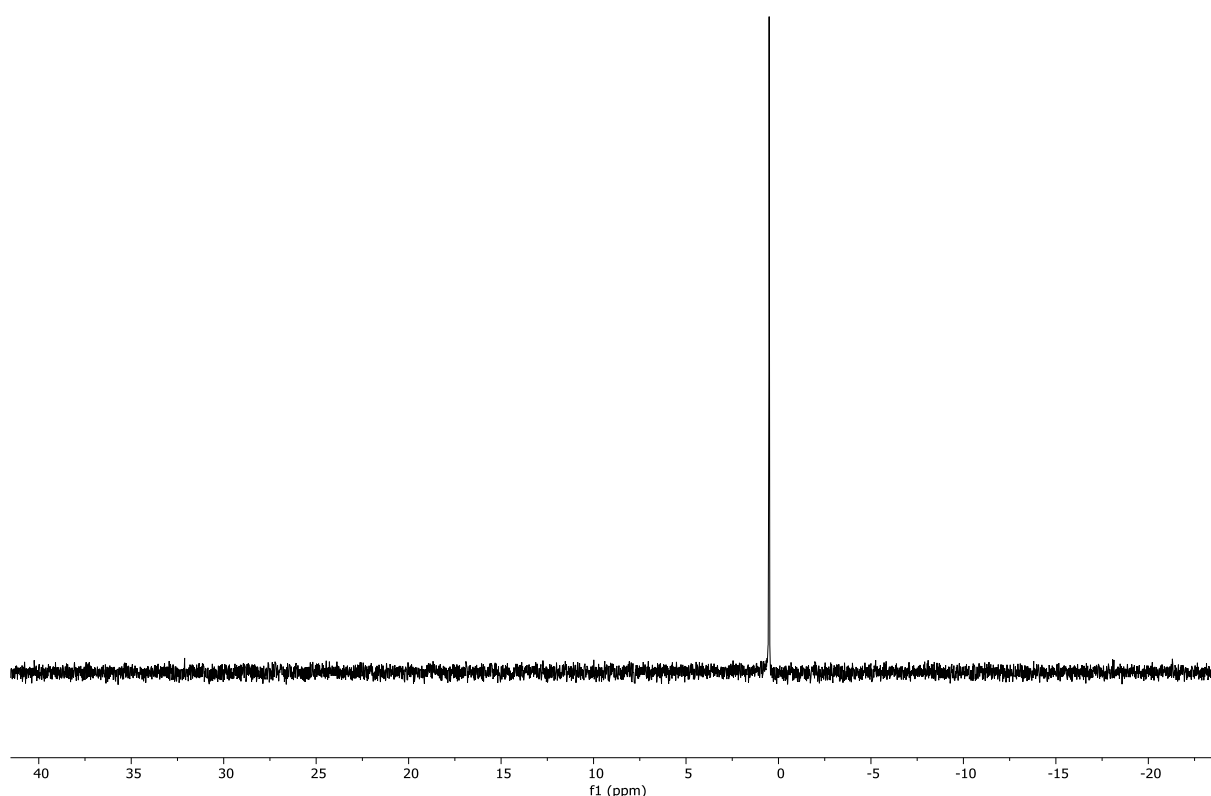


Figura 34- Spettro ^{31}P -NMR del PVA-co-PPVA in d_6 -DMSO.

L'intensità del segnale aumenta sempre più nei polimeri sintetizzati a concentrazione crescente di acido fosforico nella miscela di reazione. Tuttavia, non è possibile quantificare il grado di fosforilazione del polimero per via dell'assenza di altri segnali di riferimento nello spettro. Per quantificare il contenuto di gruppi fosforici nei campioni, sono state effettuate titolazioni acido-base usando una soluzione di NaOH 0,025 M e titolando, per ogni prova, circa 0,10 g di polimero sciolto in 30 mL di acqua. La soluzione in cui è disciolto il polimero è stata posta in agitazione per tre giorni in presenza di un eccesso di NaCl al fine di portare tutti gli H^+ in soluzione,²⁵ mediante lo scambio cationico del sodio con gli idrogeni. Il pH della soluzione titolata è stato seguito grazie all'uso di un elettrodo a vetro Ag/AgCl collegato ad un potenziometro. Aggiungendo poco alla volta la soluzione basica è stato possibile osservare

l'andamento della curva del pH e si sono apprezzati due punti equivalenti, derivanti dalla neutralizzazione dei due idrogeni acidi dei gruppi ossidrilici legati al fosforo.

Di seguito viene mostrata la variazione di pH di uno dei campioni di polimero sottoposti a titolazione potenziometrica. Viene riportata come esempio la sola curva di titolazione relativa al PPVA sintetizzato in presenza di H_3PO_4 15 M. La curva ha il fine di illustrare in maniera più chiara l'andamento del pH in funzione della reazione di neutralizzazione dei gruppi acidi per mezzo di una soluzione di NaOH. I comportamenti degli altri campioni sono simili a quello riportato. Funzionalizzazioni effettuate con una minor concentrazione di H_3PO_4 necessitano di un minor volume di NaOH per essere neutralizzati, indice del fatto che il contenuto di fosforo del polimero è proporzionale alla concentrazione del reagente.

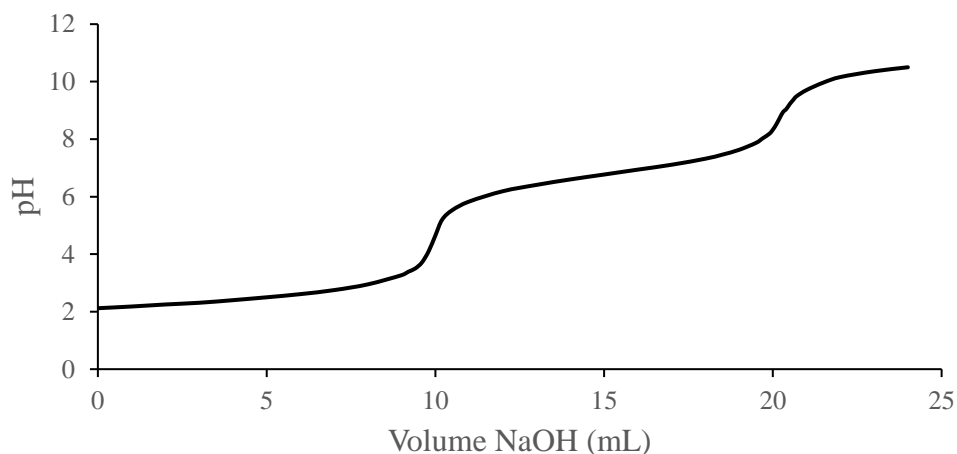


Figura 35- Curva di titolazione relativa al campione di PPVA_7.5%.

Il grafico rappresenta in ascissa i valori di pH registrati e corrispondenti al volume di NaOH in cui è stata fatta la lettura. È stato quindi possibile attraverso calcoli stechiometrici risalire alla percentuale in peso di fosforo presente in ogni singolo campione analizzato. Per calcolare le moli di NaOH necessarie a neutralizzare il primo idrogeno acido è stato scelto il primo punto equivalente:

$$mol_{NaOH} = M_{NaOH} \cdot V_{NaOH(1^{\circ}P.E.)}$$

$$mol_P = mol_{OH} = mol_{NaOH}$$

$$m_P = mol_P \cdot MM_P$$

$$\%wt.P = \frac{m_P}{m_{polimero}} \cdot 100$$

Sono state eseguite tre differenti prove di titolazione per ogni polimero funzionalizzato in modo da mediare i valori di pH, i quali sono stati normalizzati secondo la massa del campione, e riportati in tabella 2.

Correlando il contenuto di fosforo, espresso come percentuale in peso, con la concentrazione del reagente in soluzione è stato possibile notare come l'andamento del grado di funzionalizzazione non sia completamente lineare, pur mantenendo costanti le quantità di PVA di partenza ed i tempi di reazione per ogni funzionalizzazione. Tuttavia, il contenuto di fosforo mostra un andamento crescente all'aumentare della concentrazione di acido.

Tabella 2- Percentuale in peso di fosforo dei campioni di PPVA sintetizzati.

	$[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (mol/L)	% wt.P (% m/m)
PPVA_0.5%	0,3	0,5
PPVA_1.5%	0,5	1,4
PPVA_2%	1,5	1,9
PPVA_2.5%	2,5	2,4
PPVA_3%	3,5	3,0
PPVA_4.5%	4,5	4,4
PPVA_5%	6,5	5,0
PPVA_5.5%	8,5	5,4
PPVA_7%	10	7,0
PPVA_7.5%	15	7,8

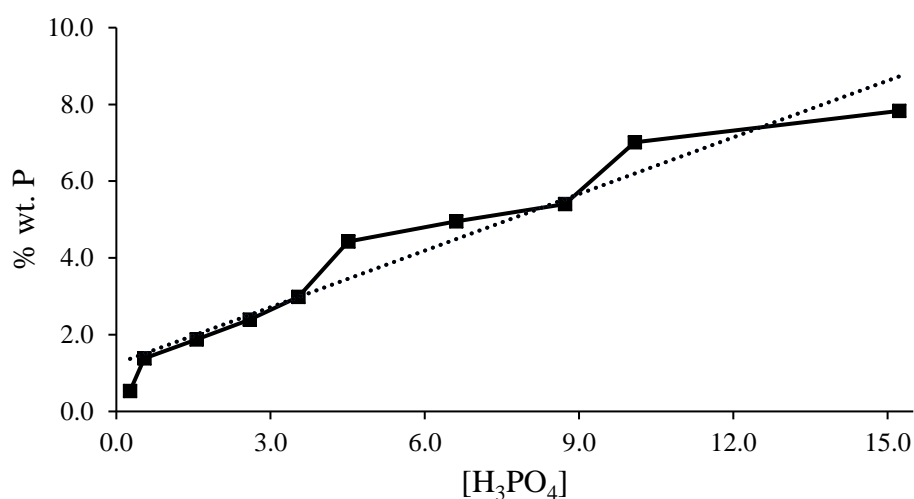


Figura 36- Variazione di contenuto di fosforo nel PPVA (%m/m) rispetto alla concentrazione di H_3PO_4 nell'ambiente di reazione.

La caratterizzazione mediante spettroscopia IR ha permesso di identificare alcuni picchi caratteristici dei composti contenenti fosforo. È infatti presente il picco a 990 cm^{-1} dovuto allo stretching del legame P-OH.⁷⁹ Rimangono inalterati gli altri picchi relativi al PVA, come lo stretching del legame C-H a 2900 cm^{-1} .

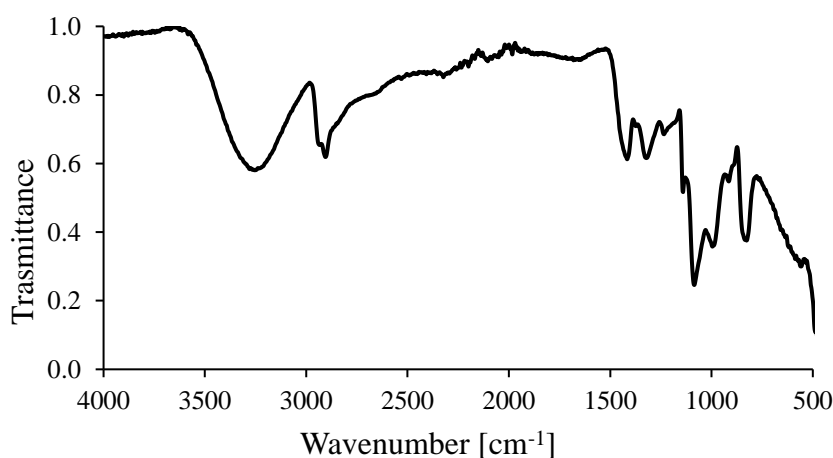


Figura 37- Spettro IR del PVA-co-PPVA.

In aggiunta alla caratterizzazione strutturale dei polimeri sintetizzati sono state condotte anche analisi di tipo termico per verificare il comportamento dei materiali a temperature diverse da quella ambiente. A tal proposito, sono stati utilizzati strumenti per la caratterizzazione termica, quali DSC e TGA, applicando la procedura sperimentale riportata nel paragrafo 4.7.5.

Dall'analisi dei risultati dell'analisi termogravimetrica è possibile osservare che il processo degradativo del PVA-co-PPVA è anticipato rispetto a quello esibito dal materiale non funzionalizzato. Si possono osservare due differenti step: il primo a circa 250°C derivante dalle

reazioni di de-fosforilazione ed un secondo a circa 450°C relativo alla degradazione della catena polimerica. All'aumentare della quantità di fosforo nel copolimero si ha un aumento della massa di residuo. Questo è dovuto alla tendenza alla formazione di *char* dei composti contenenti fosforo (intumescenza).

Inoltre, all'aumento del contenuto di fosforo corrisponde una variazione di entrambe le temperature di degradazione: la prima diminuisce perché le reazioni di de-fosforilazione hanno luogo a temperature minori, mentre la seconda aumenta proprio a seguito della formazione di *char*.

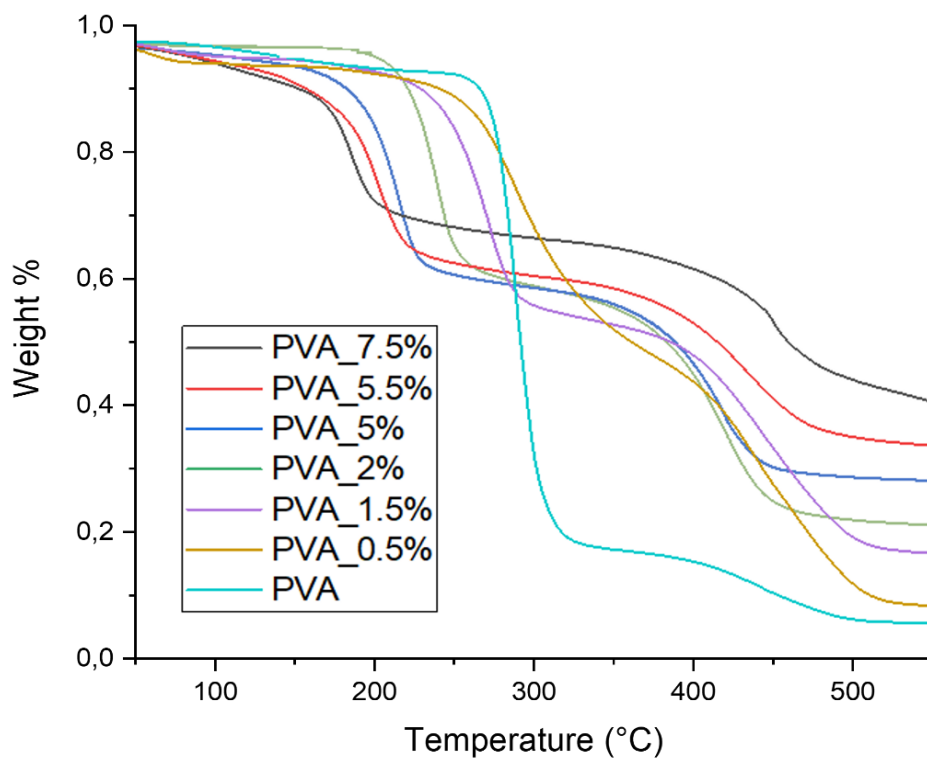


Figura 38- Termogrammi TGA di campioni di PVA-co-PPVA a diverso grado di fosforilazione.

Particolare rilievo e interesse hanno suscitato proprio queste analisi: il residuo lasciato dai campioni di PVA-co-PPVA funzionalizzato con il fosforo è sempre superiore a quello relativo al PVA vergine, ed aumenta con il contenuto di fosforo del polimero.

Tabella 3- Residuo in TGA in funzione del grado di fosforilazione del polimero.

% wt. P (% m/m)		Residuo (%wt.)
PVA	0	6,9
PPVA_0.5%	0,5	9,7
PPVA_1.5%	1,4	17,9
PPVA_2%	1,9	22,1
PPVA_5%	5,0	29,8
PPVA_5.5%	5,4	31,1
PPVA_7.5%	7,8	34,8

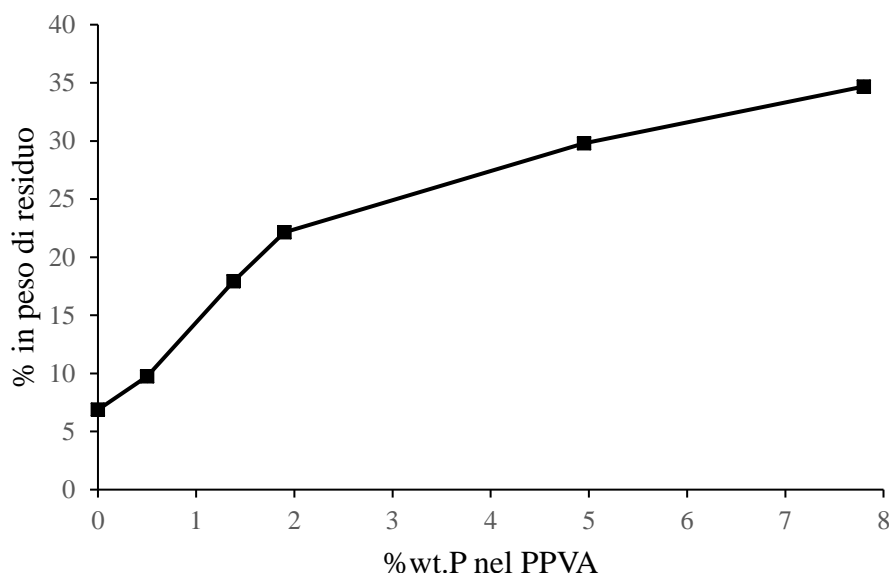


Figura 39- Variazione del residuo in funzione del grado di fosforo del polimero

Attraverso analisi di calorimetria a scansione differenziale (DSC) è stato possibile valutare le temperature di transizione vetrosa (T_g) del copolimero sintetizzato.

L'analisi è stata condotta sui materiali precedentemente lasciati in stufa a 60°C per tre giorni, al fine di eliminare l'eventuale acqua presente. Dall'analisi del termogramma è possibile osservare che la temperatura di transizione vetrosa diminuisce all'aumentare del contenuto di fosforo, passando dagli 80°C del PVA vergine ai 54°C del PVA-co-PPVA contenente il 7% m/m di fosforo.

La mancata distinzione di due differenti Tg conferma la ripetizione statistica delle unità monomeriche del co-polimero.

Non è stato possibile valutare l'eventuale presenza di altre transizioni di fase per via del processo degradativo del polimero che inizia a temperature relativamente basse. Per questo motivo si è scelto di valutare unicamente la Tg e di non eccedere oltre una temperatura massima pari a 120°C.

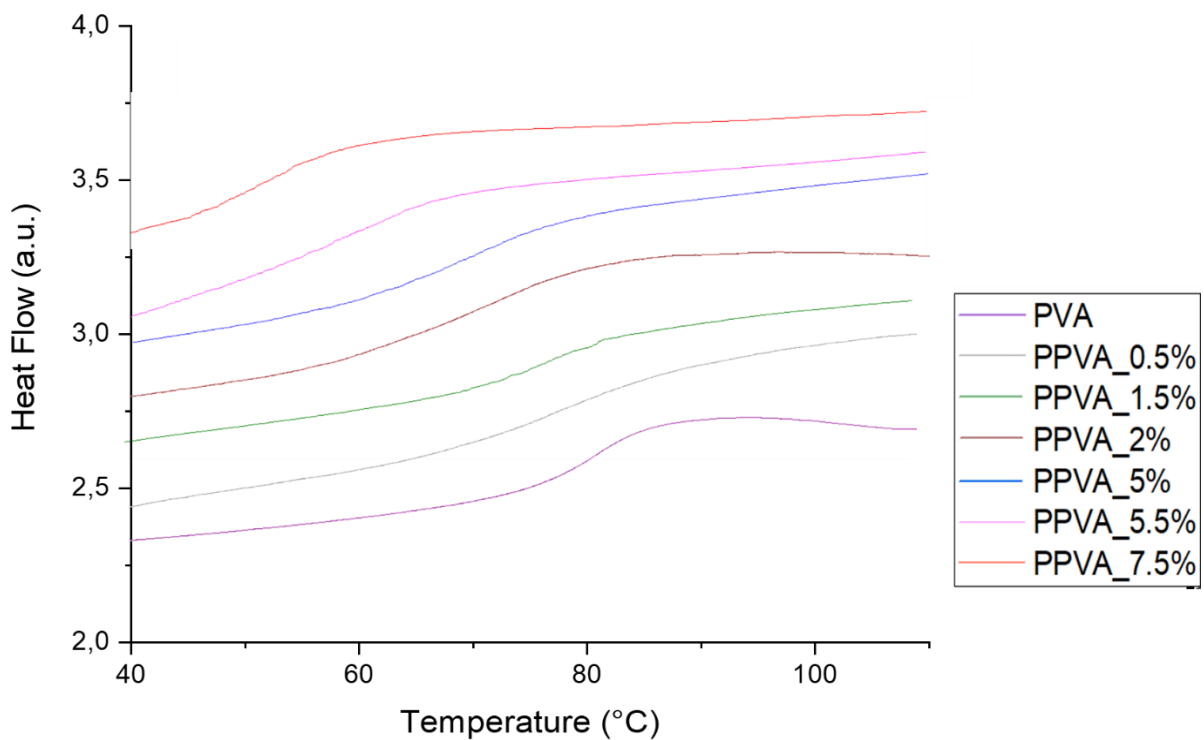


Figura 40- Termogrammi DSC di campioni di PVA-co-PPVA a diverso grado di fosforilazione. Si nota come un aumento del contenuto di unità fosforilate nel polimero porti ad un abbassamento della Tg.

I valori di temperatura di transizione vetrosa sono stati determinati estrapolando il punto intermedio della transizione (*midpoint*) e sono riportati di seguito in tabella 4.

Tabella 4- Valori di midpoint di Tg ottenuti in DSC in funzione del grado di fosforilazione del polimero.

Polimero	Tg (°C)
PVA	81,4
PPVA_0.5%	79,0
PPVA_1.5%	77,8
PPVA_2%	69,2
PPVA_5%	67,0
PPVA_5.5%	58,3
PPVA_7.5%	54,2

5.4. Valutazione del comportamento alla fiamma: cono calorimetro

L'elevato valore di residuo ottenuto al termine dell'analisi termogravimetrica ha suscitato particolare interesse per una seconda possibile applicazione del co-polimero sintetizzato. Si è, infatti, deciso di implementare un secondo filone di ricerca, indirizzato a studiare gli effetti di comportamento alla fiamma del polimero.

È noto da tempo, infatti, che additivi contenenti fosforo, alogeni e alcuni tipi di metalli, vengano comunemente impiegati nel ritardare o inibire la fiamma. Inoltre, l'inserimento di queste funzionalizzazioni su una catena macromolecolare permette di eliminare l'aggiunta di additivo, rendendo il polimero stesso il componente antifiamma. Scaldando il polimero a temperature superiori ai 250°C, ha luogo un'alterazione del meccanismo di degradazione del polimero stesso, in quanto anziché depolimerizzare il substrato carbonioso, si ha un effetto di disidratazione dello stesso che porta ad una maggiore produzione di *char* superficiale.

Depositando questo polimero fosforilato su substrati di materiale composito, come riportato nel paragrafo 4.6, è stato possibile valutarne l'effetto di inibizione alla fiamma mediante cono-calorimetro. I risultati, mediati su tre prove, del confronto tra il materiale composito vergine e lo stesso materiale ricoperto da un film di PVA-co-PPVA, a diverse grammature, sono riportati di seguito in figura 41.

Sono state effettuate prove a diverse grammature di PVA-co-PPVA, espresse in $g_{Polimero}/m^2$ e calcolate in funzione della concentrazione della soluzione acquosa depositata sul materiale composito, come riportato nel paragrafo 4.7.6 attraverso la seguente equazione:

$$\frac{g_{Polimero}}{m^2} = \frac{m_{slz} \cdot \%wt.}{100 \cdot S_c}$$

dove: m_{slz} indica la massa della soluzione versata sul composito (nelle prove condotte è sempre di cinque grammi), $\%wt.$ è la concentrazione del polimero in soluzione acquosa e S_c la superficie di materiale composito coperta dal film polimerico espressa in m^2 .

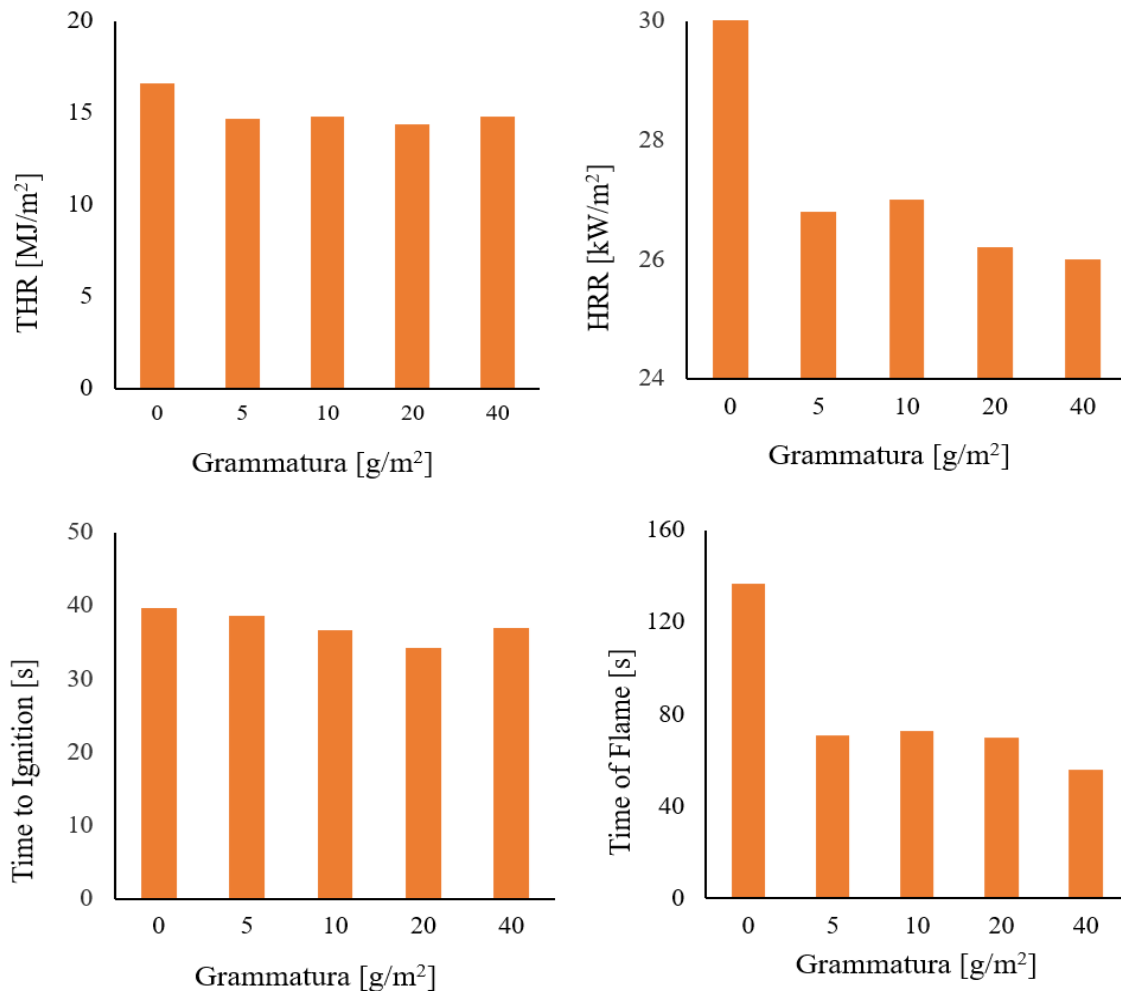


Figura 41- Variazione dei parametri estrapolati al cono-calorimetro in funzione della grammatura: THR (rilascio totale di calore), HRR (velocità media di rilascio di calore), tempo di iniezione e tempo di fiamma,

È possibile notare come la deposizione di un film di PVA-co-PPVA sulla superficie del composito migliori le proprietà alla fiamma del CFRP (*Carbon Fiber Reinforced Polymer*) non trattato (CFRP vergine, grammatura 0 g/m²). In particolare, si nota una notevole riduzione del tempo di fiamma, dimezzato rispetto al composito vergine. L'HRR (la velocità di rilascio del calore), inoltre, diminuisce considerevolmente nel composito coperto dal film polimerico

fosforilato, mentre il T.I. (tempo di ignizione) dell'incendio rimane pressoché invariato, come il calore totale rilasciato (THR).

I risultati ottenuti confermano la teoria proposta, ovvero che l'effetto di inibitore di fiamma del PVA-co-PPVA è dovuto proprio al suo processo degradativo. La formazione di *char*, per condensazione dei gruppi ossidrilici geminali del fosforo, tende a diminuire il rilascio di vapori infiammabili da parte della materia organica, creando uno strato protettivo ignifugo.

Analizzando l'andamento dei risultati riportati in funzione dell'aumento di grammatura, si osserva che l'aumento di massa di polimero depositato sul composito non impartisce particolari benefici. Infatti, i risultati ottenuti con 5 g/m² (relativi alla soluzione all'1%*wt.* di PPVA) sono simili a quelli ottenuti dalla prova condotta con 40 g/m² (relativi alla soluzione all'8%*wt.*). Questo rappresenta un risultato particolarmente positivo: una minima quantità di tale polimero funzionalizzato permette di ottenere l'effetto desiderato, di inibitore di fiamma.

5.5. Sintesi e caratterizzazione del poli-vinil-alcool-fosforilato-formilato (PVA-co-PPVA-co-PVF)

La successiva funzionalizzazione avvenuta con acido formico ha portato alla formazione di un ter-polimero composto dal susseguirsi di unità contenenti il gruppo ossidrilico, fosforico e formile. La scelta di variare ulteriormente la composizione del copolimero è stata effettuata per diminuire il grado di idrolisi del sistema, emulando i copolimeri sintetizzati in un precedente lavoro al fine di indagare ulteriormente l'influenza del grado di idrolisi sul meccanismo catalitico. Partendo da un polimero fosforilato (PVA-co-PPVA) avente un unico grado di fosforilazione (5,1 %*wt.*) per condurre diverse funzionalizzazioni su un unico substrato di partenza, questo è stato sottoposto ad una funzionalizzazione in ambiente acquoso per produrre il PVA-co-PPVA-co-PVF.

Variando il tempo di reazione, la concentrazione di acido formico e la temperatura è stato possibile controllare il grado di funzionalizzazione del polimero.

È stata prestata particolare attenzione alla temperatura, monitorandola costantemente con un termometro immerso nell'ambiente di reazione tramite uno dei tre colli del pallone. A temperature superiori a 60°C può avere luogo la reazione di idrolisi della funzione fosforilata, perdendo così il non-metallo precedentemente inserito nel polimero.⁸⁰

La caratterizzazione strutturale dei polimeri è stata eseguita tramite spettroscopia ¹H-NMR, usando DMSO come solvente, per determinare il grado di idrolisi della macromolecola,

mentre spettri al ^{31}P sono stati acquisiti per confermare la presenza di unità monomeriche fosforilate anche dopo reazione con acido. Il copolimero è stato caratterizzato anche mediante spettroscopia IR.

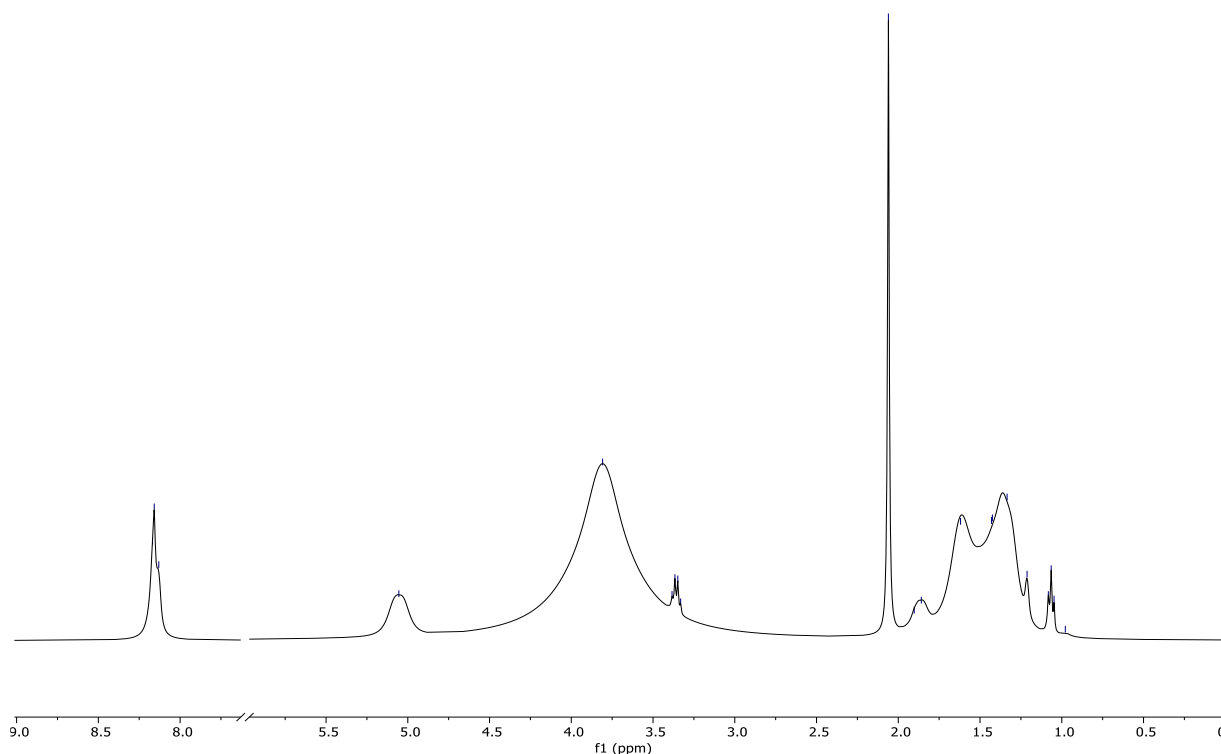


Figura 42- Spettro $^1\text{H-NMR}$ del PVA-co-PPVA-co-PVF in $d_6\text{-DMSO}$.

Il grado di idrolisi del copolimero è stato determinato valutando l'area sottesa al picco dell'idrogeno aldeidico a 8,2 ppm, rapportata all'integrale del picco degli idrogeni del CH_2 della catena polimerica a 1,5 ppm.⁷⁷

L'equazione utilizzata è la seguente:

$$ID\% = I_{\text{CH}_2} - (I_{\text{CH}_2} \cdot PD\%) - 2 \cdot I_{\text{CHO}}$$

dove: ID% indica la percentuale espressa in mol/mol del grado di idrolisi, I_{CH_2} l'integrale totale del picco degli idrogeni del CH_2 della catena polimerica indipendentemente dall'unità ripetente presente, PD% la percentuale in %m/m del grado di fosforilazione precedentemente ricavata e I_{CHO} l'area sottesa al picco dell'idrogeno aldeidico.

Per il calcolo del grado di idrolisi si è assunto, come semplificazione che il grado di fosforilazione non variasse, anche se, probabilmente, è diminuito a seguito di parziali reazioni di idrolisi dovute all'ambiente acido.

Le condizioni di reazione (concentrazione dell'acido formico, tempo e temperatura) e i risultati espressi come percentuale in moli del grado di idrolisi sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5- Condizioni sperimentali relative alla sintesi dei diversi copolimeri PVA-co-PPVA-co-PVF.

Campione	[HCOOH] (%m/m)	Temperatura (°C)	tempo (min)	%ID
PPVF_80	35	25	240	80
PPVF_70	50	25	240	70
PPVF_55	50	25	960	55
PPVF_46	50	55	240	46

Tutti i campioni formilati riportati in tabella sono stati caratterizzati tramite spettroscopia ^{31}P -NMR, per verificare la presenza di fosforo. La sussistenza del segnale a chemical shift 0,5 ppm conferma la presenza delle unità fosforilate.

L'analisi tramite spettroscopia IR ha permesso di confermare l'andamento decrescente del grado di idrolisi nei PPVF sintetizzati. È infatti deducibile dallo spettro che la banda dello stretching del legame O-H a numeri d'onda superiori a 3000 cm^{-1} decresce con il diminuire del grado di idrolisi, mentre aumenta la banda relativa allo stretching del carbonile a 1730 cm^{-1} .

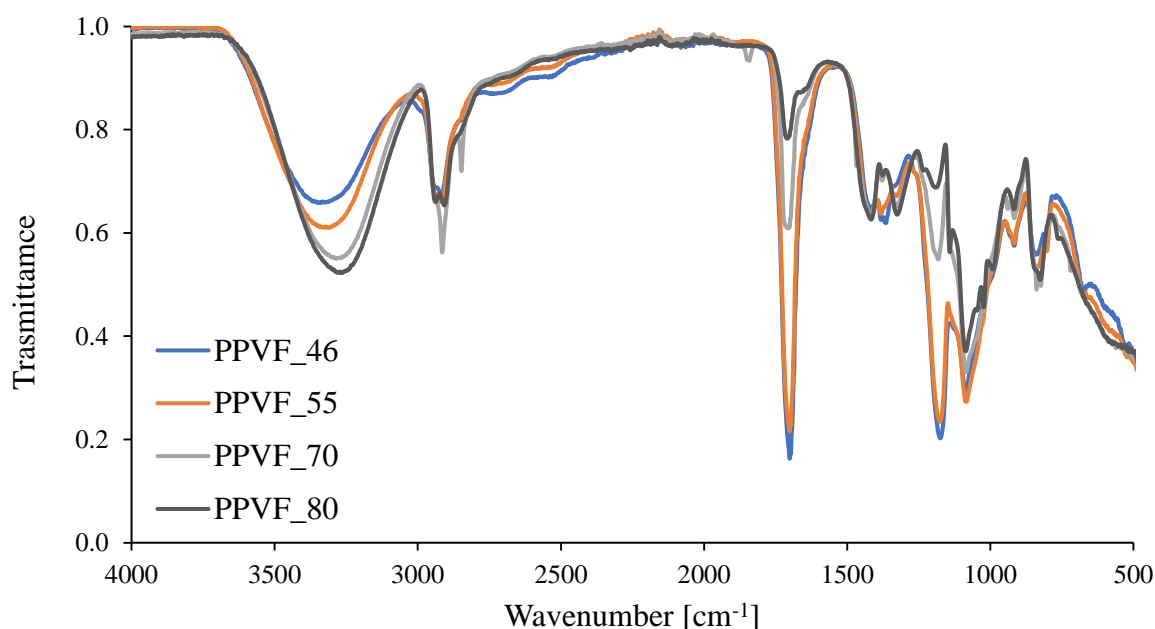


Figura 43- Spettri IR dei PVA-co-PPVA-co-PVF a diverso grado di idrolisi.

Lo stretching relativo legame singolo C-O del gruppo formiato è rilevato dalle bande tra i 1300 e 1000 cm^{-1} , dove anche in questo caso si osserva un aumento di intensità della banda al

diminuire del grado di idrolisi. È, inoltre, ancora presente il segnale a 990 cm^{-1} relativo del legame P-O che porta un'ulteriore conferma riguardo la presenza di fosforo.

5.6. Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori nanostrutturati

La sintesi dei catalizzatori è avvenuta tramite la tecnica della *sol-immobilization* descritta nel paragrafo 4.5. Si è partiti da una soluzione diluita contenente acido cloro aurico (HAuCl_4) che in seguito dell'aggiunta di agente stabilizzante, è stato ridotto con sodio boroidruro (NaBH_4), portando alla formazione della soluzione colloidale. Successivamente si ha l'immobilizzazione della fase attiva sul supporto scelto (carbone attivo).

L'avvenuta formazione di nanoparticelle può essere osservata qualitativamente attraverso il cambiamento di colore della soluzione da giallo a rosso. La scelta del supporto è ricaduta sul carbone attivo in quanto possiede un'elevata area superficiale (circa $1000\text{ m}^2/\text{g}$) favorendo una buona dispersione delle nanoparticelle su di esso, inoltre essendo inerte dal punto di vista catalitico ha permesso di studiare con maggior precisione il contributo degli stabilizzanti polimerici impiegati sull'attività del materiale.

È stato necessario aggiungere acido solforico successivamente alla aggiunta del supporto per portare il pH della soluzione a valori vicini a 2, in modo da raggiungere il punto isoelettrico (IEP) del carbone attivo (*Active Carbon*) favorendo l'adsorbimento delle nanoparticelle. Il sistema catalitico subisce poi un trattamento termico in stufa per rimuovere l'acqua fisioadsorbita sul supporto.

In tabella 6 sono riportati i polimeri utilizzati come stabilizzanti, evidenziando percentuale in peso di fosforo e grado di idrolisi. Il grado di polimerizzazione è uguale per tutti i polimeri. È stato assunto che il grado di fosforilazione non abbia subito variazione durante le funzionalizzazioni a PVA-co-PPVA-co-PVF.

Tabella 6- Caratteristiche degli stabilizzanti polimerici impiegati.

Polimeri stabilizzanti	%wt. P	Grado di Idrolisi
PVA	0,0	99
PPVA_0.5%	0,5	99
PPVA_1.5%	1,4	99
PPVA_2%	2,1	99
PPVA_4.5%	4,4	99
PPVA_7%	7,0	99
PPVA_7.5%	7,8	99
PPVA_100	5,1	99
PPVF_80	5,1	80
PPVF_70	5,1	70
PPVF_55	5,1	55
PPVF_46	5,1	46

5.6.1. Effetto del grado di fosforilazione dello stabilizzante.

In questo paragrafo verrà trattata l'influenza della variazione del contenuto di fosforo degli stabilizzanti contenenti unità fosforilate sulle dimensioni delle nanoparticelle di oro. La correlazione delle proprietà dei sistemi polimerici con quelle dei catalizzatori nanostrutturati è stata eseguita mediante misure di spettroscopia UV-Vis, DLS e XRD.

Gli spettri di assorbimento della soluzione colloidale di oro hanno permesso, tramite la valutazione della banda plasmonica, di determinare indirettamente l'andamento delle dimensioni delle nanoparticelle al variare del grado di fosforo dello stabilizzante.

Nel capitolo 2.2.1 è stato descritto come l'aumento delle dimensioni di questi sistemi provochi un *red-shift* del picco di risonanza. Tuttavia, confrontando gli spettri delle nanoparticelle sintetizzate non si osserva in maniera apprezzabile uno scostamento del picco plasmonico verso lunghezze d'onda maggiori. Inoltre, essendo il picco appena percettibile, è possibile pensare che le nanoparticelle sintetizzate abbiano ridotte dimensioni.

L'impiego di un polimero contenente una maggior quantità di fosforo non porta a variazioni delle dimensioni del sistema apprezzabili con questa tecnica.

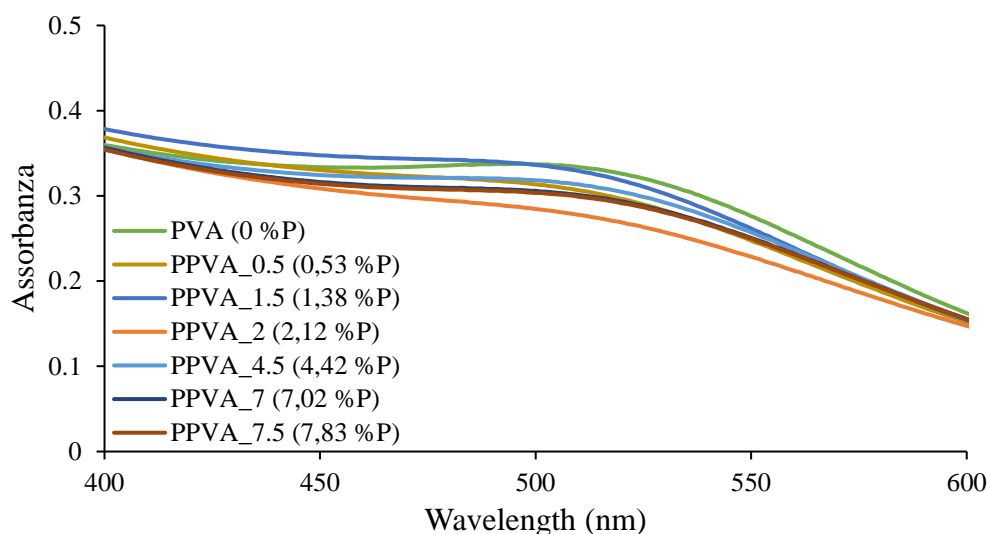


Figura 44- Spettri di assorbimento della soluzione colloidale di nanoparticelle di oro al variare del grado di fosforilazione dello stabilizzante.

La sospensione colloidale è stata successivamente caratterizzata mediante misure di *Dynamic Light Scattering*, al fine di determinare il diametro dei *nanocluster* di oro.

I dati ricavati da questa misura mostrano come il diametro DLS delle nanoparticelle sintetizzate si aggiri attorno ai 6 nm. Occorre, però, ricordare che le dimensioni valutate con questa tecnica non forniscono l'esatto valore del diametro delle nanoparticelle metalliche, ma il volume idrodinamico del campione. Nel nostro caso, l'analita è un sistema complesso costituito dal cluster di oro e dalle macromolecole stabilizzanti che lo circondano. Lo strumento ha una sensibilità tale da rilevare il contributo della macromolecola, che avendo natura idrofila tende ad instaurare ponti ad idrogeno tra le molecole d'acqua del solvente e i gruppi ossidrilici presenti in catena polimerica, aumentando ulteriormente il volume idrodinamico del campione. Le misure risentono quindi del guscio di solvatazione dello stabilizzante, impedendo di valutare la reale dimensione della componente metallica del catalizzatore. È stato quindi ritenuto che la tecnica fosse adatta al solo scopo di confermare le dimensioni su scala nanometrica dell'oro, senza possibilità di definire i reali valori delle sue dimensioni.

I prodotti preparati sono stati successivamente caratterizzati mediante misure di diffrattometria a raggi X, al fine di determinare le dimensioni dei sistemi studiati, senza considerare il volume idrodinamico generato dallo stabilizzante.

I diffrattogrammi acquisiti mostrano tutti segnali molto allargati, indice di nanoparticelle d'oro molto piccole. Non presentando un picco evidente, la dimensione delle NPs è probabilmente inferiore alla rilevabilità dello strumento impedendo la quantificazione delle dimensioni dei cristalliti. A titolo di esempio viene riportato il solo diffrattogramma relativo al catalizzatore

sintetizzato con il polimero stabilizzante il PPVA_2%, gli altri campioni presentano andamenti simili per i quali non è possibile applicare l'equazione di Sherrer. In futuro sarà necessario condurre osservazioni mediante microscopia TEM al fine di valutare le dimensioni di queste nanoparticelle.

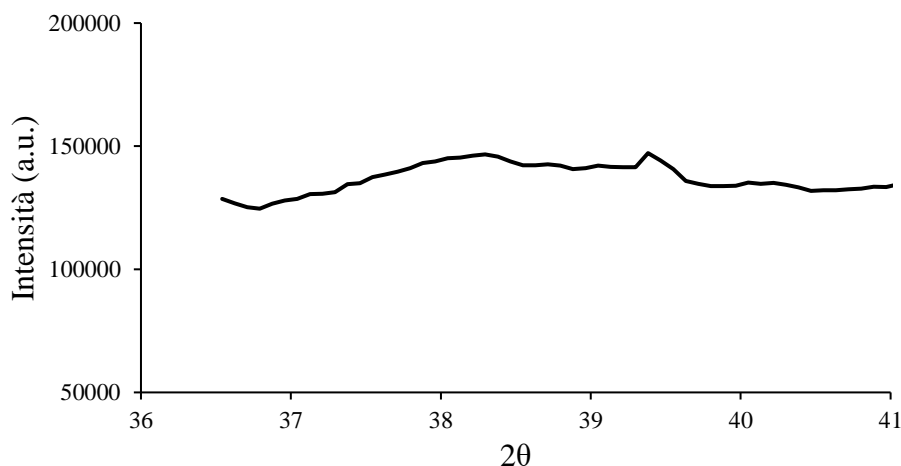


Figura 45- Diffrattogramma relativo a nanoparticelle di Au sintetizzate con PPVA_2%.

5.6.2. Effetto del grado di idrolisi dello stabilizzante

La seconda variabile studiata è stata il grado di idrolisi del PPVA, anche in questo caso sono state condotte analisi mediante spettroscopia UV-Visibile combinate con misure DLS e di potenziale ζ per cercare di razionalizzare le proprietà dei sistemi nanostrutturati sintetizzati.

In accordo con quanto descritto in precedenza, la tecnica è stata usata per valutare le dimensioni delle nanoparticelle al variare del grado di idrolisi dello stabilizzante utilizzato. Come nel caso precedente, non si osserva uno *shift* del picco plasmonico con l'aumento del grado di idrolisi. Tuttavia, la sua forma ridotta e poco marcata è sinonimo di dimensioni ridotte dei sistemi. Lo studio del solo PVA al variare del grado di idrolisi aveva invece fornito risultati differenti; infatti, con la diminuzione di questo in copolimeri PVA-PVAc si era osservato un *blu shift* del picco, sinonimo di aumento delle dimensioni del sistema.⁷⁴ L'effetto non è, invece, apprezzabile in sistemi fosforilati per via della capacità del fosforo di instaurare interazioni parzialmente covalenti con il metallo inibendo l'accrescimento dei *nanocluster*.

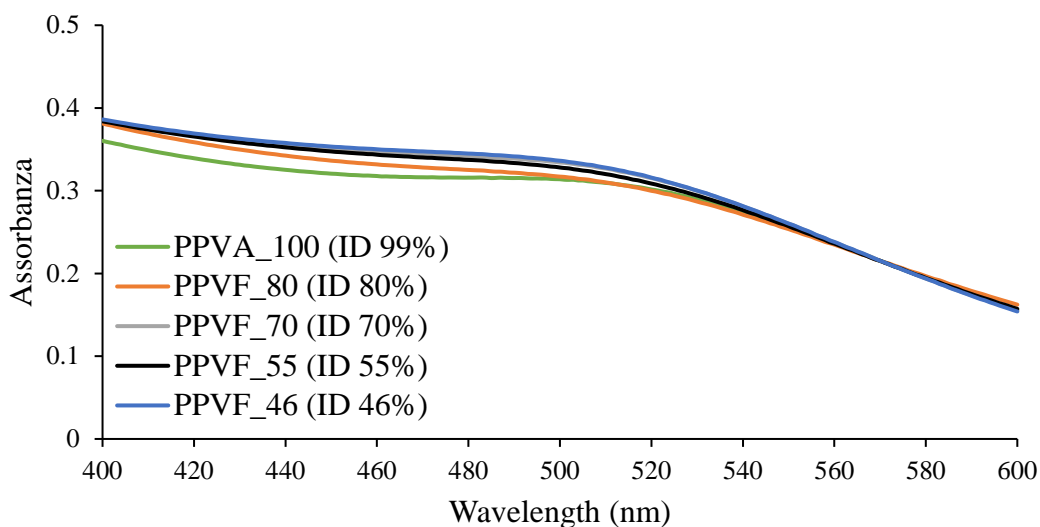


Figura 46- Confronto degli spettri di assorbimento della soluzione colloidale di nanoparticelle di oro al variare del grado di idrolisi dello stabilizzante.

Le nanoparticelle in soluzione acquosa sono state studiate mediante analisi DLS e misure di potenziale ζ , impiegando le metodologie e le apparecchiature descritte nel paragrafo 4.7.7.

Tabella 7- Diametro DLS delle nanoparticelle sintetizzate al variare del grado di idrolisi dello stabilizzante.

	%ID	d_{DLS} (nm)
PPVA_100	99	5,9
PPVF_80	80	5,6
PPVF_70	70	6,0
PPVF_55	55	4,9
PPVF_46	46	5,0

I dati riportati in tabella 7 rispecchiano e confermano l'assenza di variazioni significative nella dimensione dei sistemi precedentemente proposta con l'analisi spettroscopica UV-Vis.

Infatti, il diametro DLS non subisce importanti variazioni, pur ricordando che la misura è influenzata dalla formazione di gusci di solvatazione dovuti alla presenza di funzionalità idrofile, questo porta a modificare il dato relativo al diametro dei *nanocluster* in soluzione acquosa.

I prodotti sono stati caratterizzati anche mediante misure di potenziale ζ al fine di studiarne la stabilità al variare delle proprietà dello stabilizzante impiegato.

I sistemi colloidali sono ritenuti stabili per valori di potenziale ζ superiori ai 20-25 mV, mentre per valori inferiori i sistemi vengono considerati poco stabili con tendenza a dare flocculazione e coagulazione. In figura 47 è riportata la correlazione tra le misure di potenziale ζ e il grado di idrolisi dello stabilizzante.

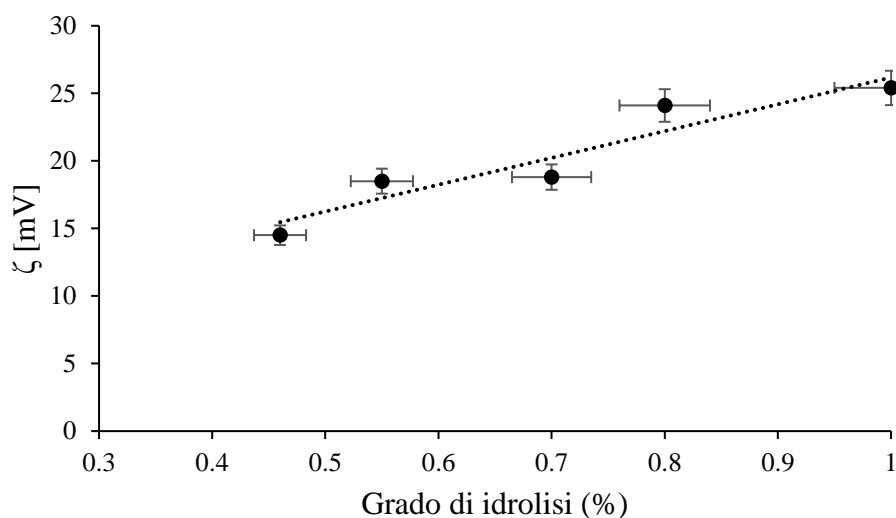


Figura 47- Relazione tra il potenziale ζ ed il grado di idrolisi degli stabilizzanti.

Dalla analisi dei dati è possibile osservare una diretta proporzionalità tra il potenziale ζ ed il grado di idrolisi dello stabilizzante impiegato. Sistemi con elevato grado di idrolisi risultano più stabili rispetto a quelli con una percentuale di gruppi formili maggiore. I gruppi ossidrilici della catena tendono infatti a schermare la carica superficiale della nanoparticella di oro, limitando le forze attrattive che ne causano l'aggregazione.

Al diminuire del grado di idrolisi del sistema, l'effetto competitivo del guscio di solvente diminuisce. Quest'andamento è osservabile passando da un sistema completamente idrolizzato ad un polimero con il 46% di idrolisi, dove la diminuzione dei valori di potenziale ζ è probabilmente dovuta alla minor presenza di funzionalità ossidriliche in grado di instaurare legami deboli con l'acqua. Confrontando i valori ottenuti con l'andamento dei potenziali ζ di catalizzatori di oro stabilizzati da PVA, precedentemente preparati,⁷⁴ è possibile notare un aumento della stabilità del sistema per materiali a minore grado di idrolisi. Questo comportamento è indice del fatto che la presenza del fosforo contribuisce all'effetto stabilizzante del polimero, a causa della formazione di interazioni forti con il metallo.

5.7. Studio dell'attività catalitica

L'efficienza catalitica dei sistemi sintetizzati è stata testata sulla reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo, eseguita secondo la metodica descritta nel paragrafo 4.8.1 per confrontare l'effetto di diversi stabilizzanti sull'attività catalitica. Successivamente il catalizzatore più attivo tra quelli testati, è stato impiegato per studiare l'effetto della quantità di catalizzatore ed il contributo dell'agitazione al fine di ridurre il controllo da parte della componente diffusiva e studiare unicamente la componente cinetica. La metodica seguita per questo studio è riportata nel paragrafo 4.8.2.

5.7.1. Effetto del grado di fosforilazione dello stabilizzante

In questo capitolo verranno riportati i dati cinetici ricavati dall'elaborazione degli spettri di assorbimento acquisiti durante la reazione. Le costanti sono state calcolate considerando un'equazione cinetica di pseudo primo ordine.

Le reazioni condotte utilizzando i catalizzatori sintetizzati aggiungendo fosforo allo stabilizzante mostrano una costante cinetica apparente alta, rispetto a quelle del PVA privo di fosforo,⁷⁴ e valori di conversione superiori al 90% per qualsiasi concentrazione di fosforo. Il PVA vergine presenta invece una costante cinetica inferiore e valori di conversione che non superano il 20%.

In tabella 8 sono riportati i valori dei parametri cinetici calcolati.

Tabella 8- Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-NP con catalizzatori sintetizzati con stabilizzanti al variare del grado di fosforilazione.

	%wt. P	k_{app} (min⁻¹)	X%
PVA	0	$1,8 \cdot 10^{-3} \pm 4,0 \cdot 10^{-4}$	14 ± 1
PPVA_0.5%	0,5	$1,6 \cdot 10^{-1} \pm 4,3 \cdot 10^{-3}$	94 ± 1
PPVA_1.5%	1,4	$1,7 \cdot 10^{-1} \pm 1,7 \cdot 10^{-2}$	95 ± 1
PPVA_2%	2,1	$1,8 \cdot 10^{-1} \pm 7,3 \cdot 10^{-3}$	95 ± 1
PPVA_4.5%	4,4	$1,9 \cdot 10^{-1} \pm 3,6 \cdot 10^{-3}$	95 ± 1
PPVA_7%	7,0	$1,9 \cdot 10^{-1} \pm 7,6 \cdot 10^{-3}$	95 ± 1
PPVA_7.5%	7,8	$2,0 \cdot 10^{-1} \pm 2,5 \cdot 10^{-3}$	95 ± 1

Tutti i catalizzatori impiegati evidenziato una elevata attività catalitica a patto che il fosforo sia presente nello stabilizzante a prescindere dalla sua concentrazione, mentre il PVA completamente idrolizzato non contribuisce a promuovere significativamente il meccanismo catalitico.

La ragione di questi risultati è connessa alla presenza del fosforo che dovrebbe agire da promotore nella reazione di riduzione. Questo fenomeno è legato ad un'interazione tra il fosforo e l'oro, in quanto interagendo direttamente con i siti attivi del catalizzatore, lascerebbe pochi siti disponibili per l'adsorbimento dei reagenti. In figura sono riportati gli andamenti della k_{app} in funzione del grado di fosforilazione dello stabilizzante impiegato.

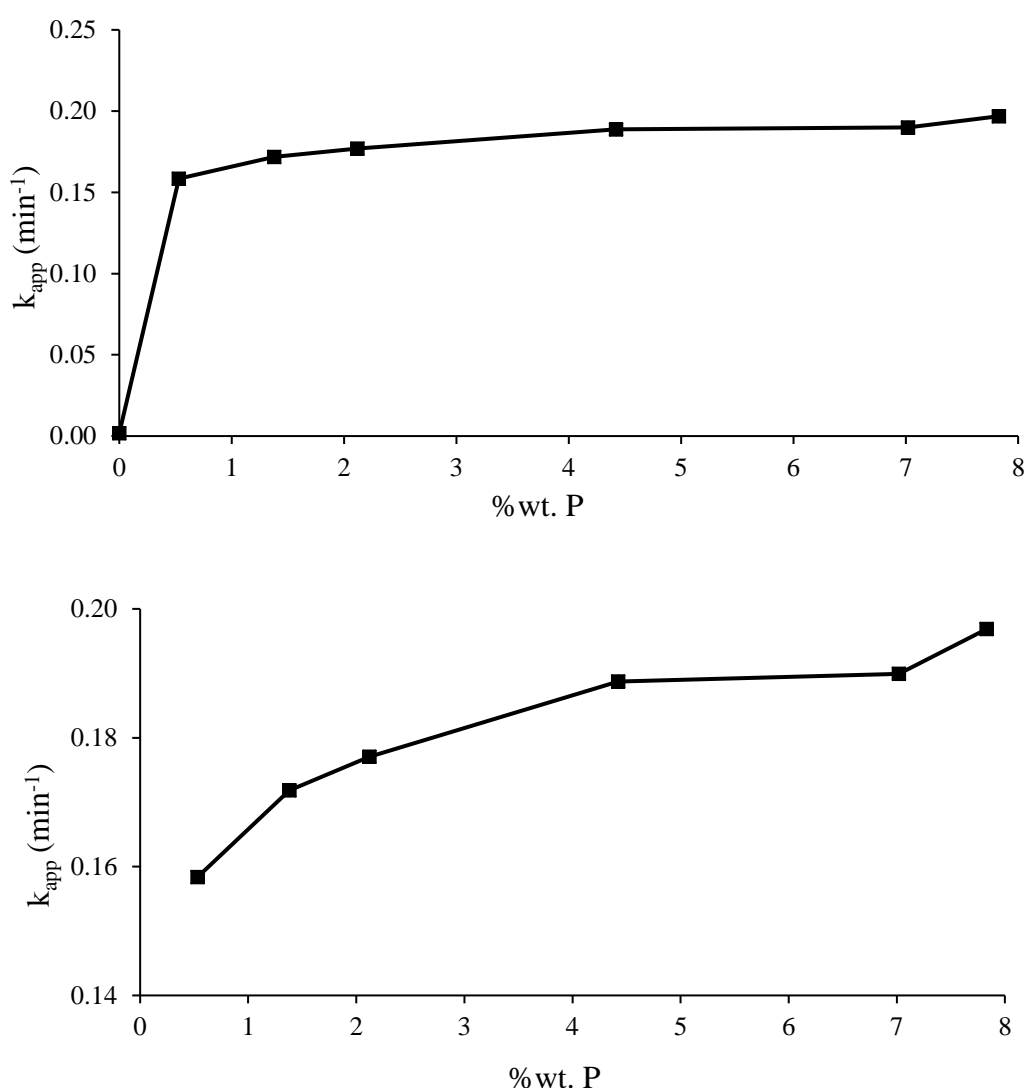


Figura 48- Variazione della costante apparente relativa ai catalizzatori sintetizzati con stabilizzanti a diverso grado di fosforilazione. Sono riportati il confronto tra PVA e PVA-co-PPVA (in alto) e tra i soli campioni sintetizzati con PPVA a diverso grado di fosforo come stabilizzante (in basso).

L'elevata quantità di gruppi ossidrilici sulla catena del PVA, interagendo tra loro e con il solvente, potrebbero schermare la superficie della nanoparticella, impedendo allo ione nitrofenolato di raggiungere il sito attivo catalitico del metallo. Questa ipotesi è supportata dalla struttura elettronica del nitrogruppo che, possedendo doppietti liberi, tende ad avere un effetto repulsivo nei confronti dei gruppi ossidrilici della catena. In tali circostanze la repulsione elettronica impedisce allo ione nitrofenolato di avvicinarsi in maniera efficace alla superficie del catalizzatore limitandone l'attività. L'effetto, invece, è inibito dalla presenza del fosforo in catena polimerica; questo, infatti, pur apportando un maggior numero di gruppi ossidrilici liberi (perché presente in forma di monoestere fosfato) e un ingombro sterico superiore, presenta una grande abilità di promotore chimico, favorendo il flusso di elettroni dal nitro gruppo al metallo. Il basso divario energetico che esiste tra gli orbitali *s* e *d* del fosforo permette agli elettroni di occupare anche il guscio *d*, favorendo i meccanismi di *electron transfer* durante la reazione redox che avviene sulla superficie del metallo.

Per validare queste due ipotesi è stato deciso di diminuire il grado di idrolisi del PVA-co-PPVA, utilizzando acido formico. Esiste la possibilità che l'aggiunta di un acido durante la funzionalizzazione produca l'idrolisi del legame fosfo-estereo; tuttavia, il fattore determinante risulta essere la presenza del fosforo e non la sua quantità. Occorre, chiaramente, che i benefici apportati dalla funzionalizzazione superino gli svantaggi dovuti alla possibile perdita di fosforo.

5.7.2. Effetto del grado di idrolisi dello stabilizzante

In questo capitolo verranno riportati i dati cinetici ricavati dall'elaborazione degli spettri di assorbimento UV-Vis acquisiti durante la reazione. È stato scelto di variare il grado di idrolisi dello stabilizzante al fine di potere comprendere la funzione del fosforo legato al polimero. Le costanti cinetiche sono state calcolate considerando un'equazione di pseudo primo ordine.

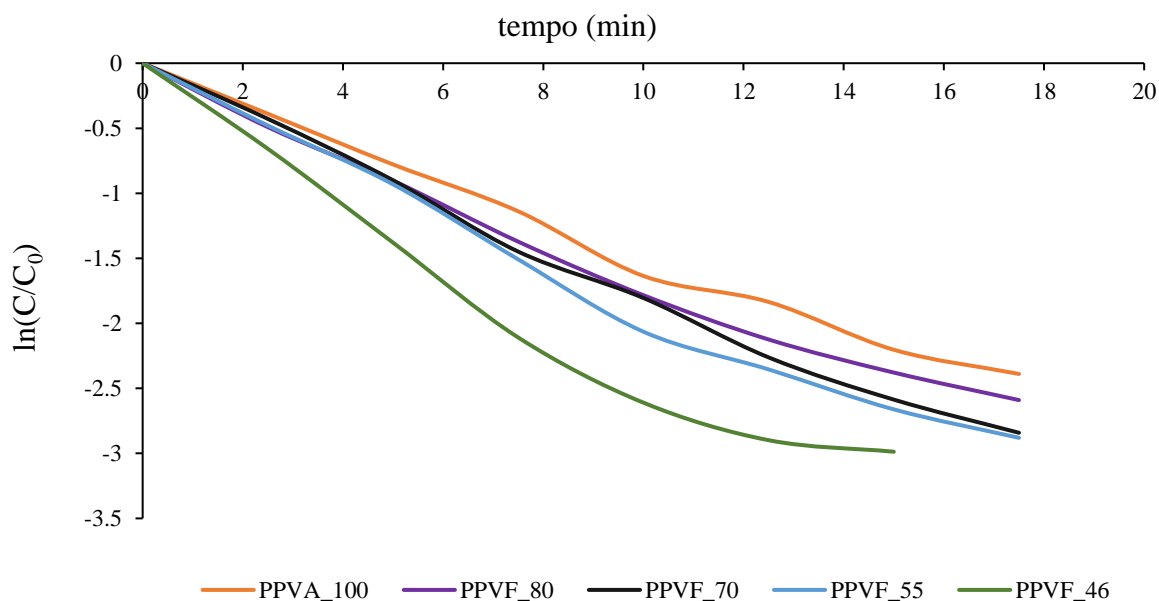


Figura 49 - Andamenti cinetici relativi ai catalizzatori sintetizzati con PPVF a diverso grado di idrolisi come stabilizzante.

In Figura 49 sono riportate le curve cinetiche della reazione di riduzione eseguita impiegando catalizzatori sintetizzati con stabilizzanti contenenti fosforo aventi diverso grado di idrolisi.

Le reazioni condotte con i catalizzatori sintetizzati mostrano tutte un'elevata attività catalitica con conversioni pari o superiori al 95%, il migliore catalizzatore è quello sintetizzato con PPVF_46 come stabilizzante.

I parametri cinetici calcolati sono stati riportati in tabella 9.

Tabella 9 - Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-NP al variare del grado di idrolisi del polimero stabilizzante.

	grado di idrolisi	k_{app}	X%
PPVA_100	99	$1,9 \cdot 10^{-1} \pm 2,4 \cdot 10^{-2}$	95 ± 1
PPVF_80	80	$2,1 \cdot 10^{-1} \pm 3,7 \cdot 10^{-4}$	96 ± 1
PPVF_70	70	$2,2 \cdot 10^{-1} \pm 5,5 \cdot 10^{-2}$	97 ± 1
PPVF_55	55	$2,4 \cdot 10^{-1} \pm 4,9 \cdot 10^{-2}$	97 ± 1
PPVF_46	46	$3,2 \cdot 10^{-1} \pm 1,1 \cdot 10^{-2}$	99 ± 1

Dall'analisi dei dati è possibile osservare una variazione delle k_{app} della reazione. Pertanto, la variazione del grado di idrolisi del polimero risulta un parametro cruciale nel modificare l'attività catalitica dei materiali sintetizzati.

L'uso di PVA completamente idrolizzato, come descritto in precedenza, a causa dell'elevato numero di funzionalità ossidriliche limita la diffusione dei reagenti della fase *bulk* alla superficie del catalizzatore. L'impiego di co-polimeri provoca un aumento nell'attività dei catalizzatori nanostrutturati, con il massimo delle prestazioni ottenute con un grado di idrolisi del 46%. L'effetto del grado di idrolisi unito all'effetto promotore del fosforo, hanno permesso di aumentare di circa 180 volte l'attività catalitica rispetto a quella mostrata utilizzando PVA completamente idrolizzato. Inoltre, la presenza del fosforo contribuisce a non fare accrescere la dimensione delle nanoparticelle, preservando così la loro reattività.

Gli andamenti della k_{app} dei polimeri a diverso grado di idrolisi sono riportati graficamente in Figura 50.

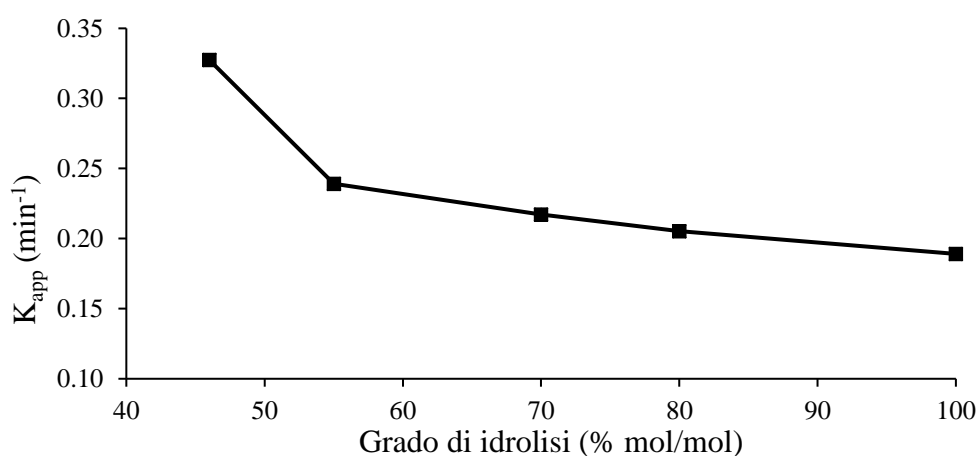


Figura 50- Variazione della costante apparente relativa ai catalizzatori sintetizzati con stabilizzanti a diverso grado di idrolisi.

5.7.3. Effetto della agitazione

In questo capitolo verranno riportati i parametri cinetici ottenuti dagli spettri di assorbimento della reazione di riduzione variando le condizioni di agitazione del sistema. È stato scelto di condurre le prove unicamente con il catalizzatore a base di oro stabilizzato dal polimero PPVF_46, che aveva precedentemente mostrato le migliori performances catalitiche. Allo scopo di determinare parametri cinetici il più accurati possibile, pur studiando una reazione relativamente veloce, si è scelto di variare le condizioni operative riguardo il tempo di acquisizione dello spettro UV-vis. Si è proceduto diminuendo il tempo che intercorre tra ogni scansione per apprezzare meglio le diverse velocità di reazione in funzione dell'agitazione del sistema. Gli andamenti delle k_{app} sono riportati di seguito in Figura 51.

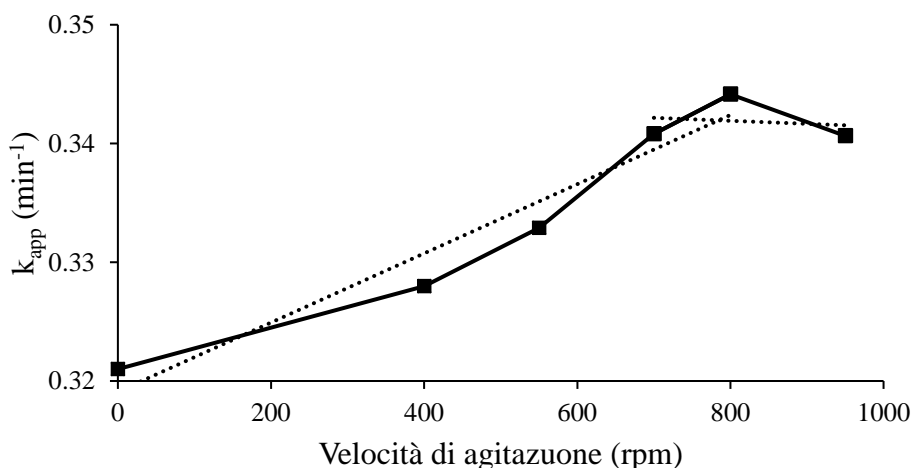


Figura 51- Variazione della costante cinetica apparente al variare della velocità di agitazione del sistema da 0 a 950 rpm (giri al minuto).

L'ottimizzazione della velocità di agitazione assicura che vengano evitate le limitazioni dovute alla diffusione dei reagenti sulla superficie del catalizzatore. L'indagine è stata portata avanti variando la velocità di agitazione del sistema tra 0 e 950 giri al minuto.

Come atteso, la velocità di agitazione influenza il profilo cinetico della reazione. il rapido aumento di costante cinetica tra 0 e 700 rpm (*rounds per minute*) rende implicito che la diffusione dei reagenti gioca un ruolo importante a basse velocità di agitazione. Dopo un valore limite di rpm si osserva un andamento praticamente asintotico della costante cinetica, dove questa risulta essere quasi indipendente dalla velocità di agitazione. La k_{app} smette di aumentare in quanto la velocità di reazione non è più influenzata dalla velocità con cui i reagenti raggiungono la superficie e i siti attivi del catalizzatore, bensì dalla effettiva velocità della reazione chimica. Si passa da avere un controllo diffusivo, ad un sistema in controllo cinetico.

Tabella 10- Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-NP al variare della velocità di agitazione espressa in giri al minuto.

Agitazione (rpm)	k_{app} (min^{-1})
0	$3,2 \cdot 10^{-1} \pm 1,1 \cdot 10^{-2}$
400	$3,3 \cdot 10^{-1} \pm 3,2 \cdot 10^{-2}$
550	$3,3 \cdot 10^{-1} \pm 4,3 \cdot 10^{-2}$
700	$3,4 \cdot 10^{-1} \pm 3,7 \cdot 10^{-2}$
800	$3,4 \cdot 10^{-1} \pm 2,8 \cdot 10^{-2}$
950	$3,4 \cdot 10^{-1} \pm 1,1 \cdot 10^{-2}$

Si è scelto di eseguire tutte le prove successive con un'agitazione pari a 700 rpm, velocità oltre la quale non si osserva un aumento significativo della k_{app} . Nelle prove successive si è scelto di variare la quantità di catalizzatore per individuare la minor quantità necessaria affinché il sistema risulti comunque attivo.

5.7.4. Effetto della variazione del rapporto substrato/metallo

In questo paragrafo verranno riportati i parametri cinetici ottenuti dagli spettri di assorbimento UV-Vis registrati durante la reazione di riduzione del 4-NP al variare della quantità di catalizzatore.

Le prove sono state svolte impiegando il catalizzatore sintetizzato con PPVF_46, che aveva precedentemente mostrato la migliore attività catalitica, mantenendo una agitazione costante a 700 rpm per tutte le prove condotte. Sono state mantenute invariate la concentrazione iniziale di 4-NP e NaBH_4 , mentre è stata variata la quantità di catalizzatore e di conseguenza il rapporto tra il substrato e il metallo.

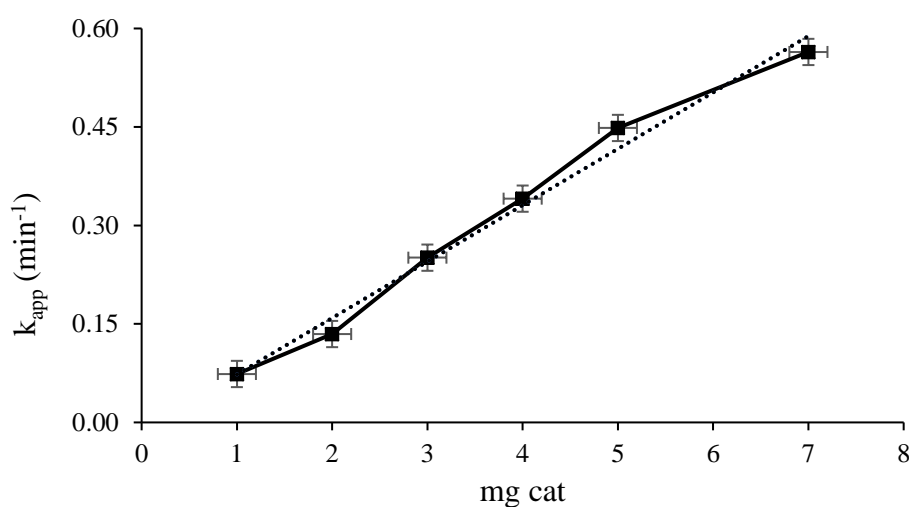


Figura 52- Variazione della costante apparente al variare della massa di catalizzatore .

Come era prevedibile, aumentando il rapporto substrato/metallo diminuendo la quantità di catalizzatore, la reazione rallenta.

È stato riscontrato che anche utilizzando 1 mg di catalizzatore la reazione avviene, seppur lentamente. Minor quantità di catalizzatore equivale ad una minor superficie della fase attiva disponibile per essere occupata dai reagenti. Per questo motivo i fenomeni diffusivi risultano ancora meno accentuati: le molteplici molecole di reagente impiegano meno tempo ad essere adsorbite sopra la superficie del metallo, che risulta in difetto rispetto al substrato.

Inoltre, la stretta deviazione standard della k_{app} permette di confermare che nelle condizioni sperimentali utilizzate per questa prova la reazione è limitata cineticamente.⁸¹

Tabella 11- Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-NP al variare della massa di catalizzatore.

massa cat (mg)	k_{app} (min^{-1})
1	$7,4 \cdot 10^{-2} \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$
2	$1,3 \cdot 10^{-1} \pm 6,5 \cdot 10^{-3}$
3	$2,5 \cdot 10^{-1} \pm 3,8 \cdot 10^{-2}$
4	$3,4 \cdot 10^{-1} \pm 5,5 \cdot 10^{-3}$
5	$4,5 \cdot 10^{-1} \pm 1,9 \cdot 10^{-2}$
7	$5,6 \cdot 10^{-1} \pm 4,2 \cdot 10^{-2}$

Tuttavia, eseguendo prove di velocità di reazione pesando un solo mg di catalizzatore può presentarsi il rischio di aumentare eccessivamente gli errori casuali dovuti alla pesata. È vero che un elevato rapporto substrato/metallo assicura un controllo unicamente cinetico; tuttavia, diminuendo di poco il rapporto non si entra in zona di controllo diffusivo. Si è quindi scelto di portare avanti lo studio cinetico di reazione variando la temperatura utilizzando 2 mg di catalizzatore, una quantità doppia rispetto alla precedente che permette di ridurre l'errore dovuto alla pesata, pur rimanendo nella zona di controllo cinetico della reazione.

5.7.5. Effetto della variazione di temperatura

Per valutare la dipendenza dei parametri di reazione sull'attività catalitica dei nanomateriali sintetizzati è stata variata la temperatura.

In questo paragrafo vengono riportati i parametri cinetici ottenuti dagli spettri di assorbimento registrati effettuando la reazione a quattro temperature differenti: 292, 310, 318 e 328 K. È stato scelto di impiegare il migliore catalizzatore sintetizzato (PPVF_46), impostando un'agitazione di 700 rpm e pesandone 2 mg.

Diminuendo ancora il tempo che intercorre tra ogni acquisizione, è stato possibile monitorare l'andamento delle reazioni a differenti temperature, al fine di ricavare i parametri termodinamici della reazione.

La dipendenza della costante di velocità apparente k_{app} rispetto alla temperatura T può essere espressa tramite l'equazione di Arrhenius:

$$k_{app} = A \cdot e^{-\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right)}$$

dove: A è il fattore pre-esponenziale; E_A l'energia di attivazione apparente; R la costante cinetica universale dei gas e k_{app} è la costante cinetica ad una determinata temperatura T .

Tabella 12 - Valori di k_{app} relativi all'applicazione del solo catalizzatore sintetizzato con lo stabilizzante PPVF_46 al variare della temperatura.

T (K)	k_{app} (min⁻¹)	$1/T$ (K⁻¹)	lnK
292	$1,3 \cdot 10^{-1} \pm 5,2 \cdot 10^{-3}$	0,00342	-2,04
310	$2,3 \cdot 10^{-1} \pm 1,9 \cdot 10^{-2}$	0,00323	-1,43
318	$2,8 \cdot 10^{-1} \pm 1,8 \cdot 10^{-2}$	0,00314	-1,29
328	$3,5 \cdot 10^{-1} \pm 2,0 \cdot 10^{-2}$	0,00305	-1,06

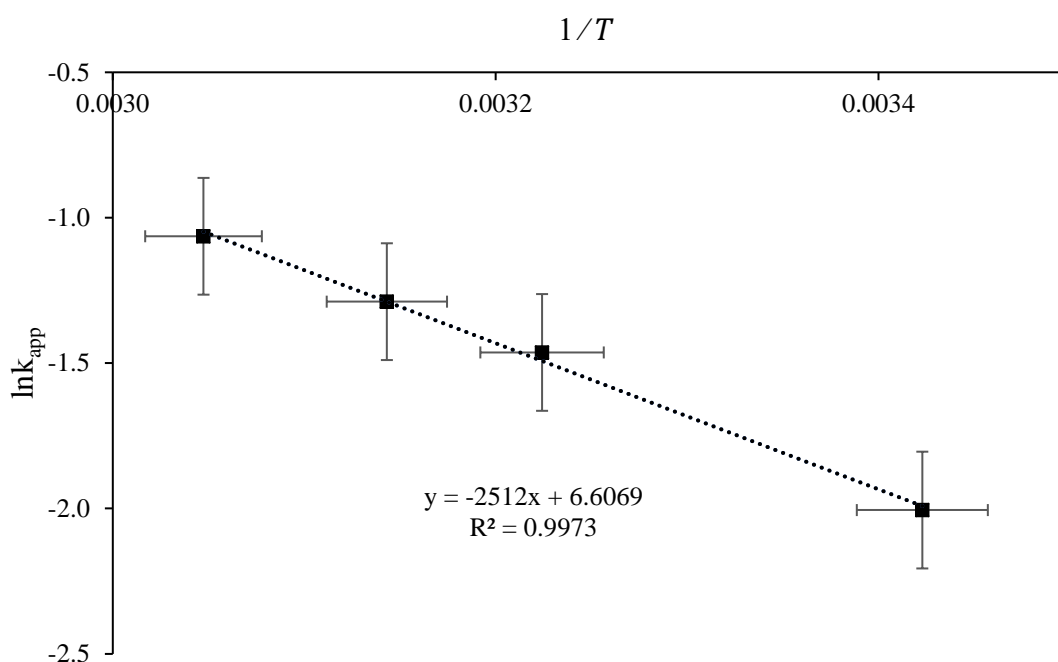


Figura 53- Estrapolazione grafica dei parametri cinetici di reazione applicando il modello di Arrhenius.

Applicando graficamente l'equazione di Arrhenius, ponendo in ascissa il reciproco delle temperature espressa in Kelvin e in ordinata il logaritmo naturale delle costanti cinetiche apparenti, è possibile individuare l'equazione della retta.

$$\ln k_{app} = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right)$$

La pendenza rappresenta il termine E_a/R , mentre l'intercetta è il logaritmo naturale del fattore pre-esponenziale A .⁸²

Il valore di E_a apparente, calcolato dalla pendenza della retta, è risultato essere pari a 21,6 kJ/mol. Un valore di poco inferiore rispetto a quello riportato in letteratura (23,4 kJ/mol).⁸¹

Tuttavia, il dato di maggior interesse, estrapolato da questa analisi, consiste nella stabilità del catalizzatore anche a temperature superiori a quella ambiente. Infatti, polimeri come il PVA utilizzati ad alte temperature tendono a staccarsi dalla superficie della nanoparticella, permettendo a queste di aggregarsi. La presenza del fosforo nel polimero stabilizzante conferisce una maggiore forza di legame tra il metallo e il polimero. In questo modo, anche portando il sistema a temperature maggiori, non si osserva il distacco del polimero dalla nanoparticella.

6. Conclusioni

In questo lavoro sono stati sintetizzati una serie di catalizzatori nanostrutturati a base di nanoparticelle di oro supportate su carbone attivo, mediante la tecnica della *sol immobilization*. È stato variato lo stabilizzante polimerico impiegato nella sintesi al fine di valutarne il contributo sulle dimensioni e sull'attività catalitica, in termini di conversione e disponibilità dei siti attivi. Studi sperimentali quali analisi DLS, XRD e di potenziale ζ hanno confermato l'efficacia del metodo di sintesi dei catalizzatori nanostrutturati con una distribuzione omogenea delle dimensioni. È stato dimostrato come lo stabilizzante polimerico influisca sia sull'attività catalitica, sia sulla stabilità della nanoparticella.

Gli studi precedentemente condotti utilizzando il PVA completamente idrolizzato come polimero stabilizzante hanno evidenziato un buon controllo delle dimensioni solo per basse temperature, una scarsa attività catalitica e bassa conversione.⁷⁴

L'aggiunta del fosforo in catena polimerica, tramite funzionalizzazione del PVA, ha permesso di utilizzare il PVA-co-PPVA come polimero stabilizzante. La presenza del fosforo, indipendentemente dalla sua quantità nel range di concentrazioni utilizzate, aumenta sia la velocità di reazione che la stabilità della nanoparticella anche ad alte temperature. Successivamente è stato variato il grado di idrolisi del polimero, funzionalizzandolo con acido formico al fine di ottenere PVA-co-PPVA-co-PVF, mantenendo invariata la sua capacità stabilizzante pur essendo in difetto delle unità ossidriliche. È stato possibile rilevare un ulteriore aumento dell'attività catalitica a seguito della diminuzione del grado di idrolisi.

Utilizzando questi sistemi il guscio di solvatazione promosso dai gruppi ossidrilici viene a mancare e permette ai reagenti di raggiungere più efficacemente la superficie del catalizzatore, dove avviene la reazione. Questa riduzione di ingombro sterico, unita alla capacità del fosforo di legarsi quasi covalentemente alla nanoparticella di oro, hanno portato ad un aumento della costante cinetica apparente rispetto al solo PVA completamente idrolizzato.

Gli stabilizzanti polimerici sintetizzati sono stati ampiamente caratterizzati per via spettroscopica (NMR, IR) e termica (TGA, DSC). È stato possibile determinare quantitativamente, in maniera efficace, sia il livello di fosforilazione che il grado di idrolisi dei polimeri, oltre a valutare l'andamento dei catalizzatori sintetizzati nel loro effetto promotore verso la reazione studiata.

Il catalizzatore più efficace, che risulta essere il PPVF_46, è stato impiegato per valutare l'effetto dell'agitazione o del quantitativo di catalizzatore al fine di minimizzare il contributo diffusivo dovuto alla diffusione dei reagenti sulla superficie del catalizzatore.

Studi cinetici successivi, ottenuti valutando la variazione della k_{app} al mutare della temperatura a cui avviene la reazione, hanno permesso di determinare l'energia di attivazione della reazione, pari a 21,6 kJ/mol. Questa energia di attivazione è comparabile a quelle riportate in letteratura.⁸¹

Le prove al cono calorimetro hanno permesso di studiare e confermare la capacità di inibire la fiamma da parte del fosforo. Si è giunti alla conclusione che la sua presenza, praticamente indipendentemente dalla quantità, permette di ridurre drasticamente i tempi di fiamma. Il processo degradativo del polimero induce l'estinzione della fiamma in tempi brevi, favorendo la formazione di *char* sullo strato di materiale da salvaguardare ed impedendo l'incontro tra comburente (l'ossigeno contenuto nell'aria) e combustibile (il materiale polimerico), evitando quindi che la fiamma si propaghi.

7. Bibliografia

- (1) Weeks, M. E. The Discovery of the Elements. XXI. Supplementary Note on the Discovery of Phosphorus. *J. Chem. Educ.* **1933**, *10* (5), 302.
<https://doi.org/10.1021/ed010p302>.
- (2) Jansen, M.; Moebs, M. Structural Investigations on Solid Tetraphosphorus Hexaoxide. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (26), 4486–4488. <https://doi.org/10.1021/ic00194a017>.
- (3) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Chimica inorganica. Principi, strutture, reattività*; Piccin-Nuova Libreria, 1999.
- (4) Głowińska, A.; Trochimczuk, A. W. Polymer-Supported Phosphoric, Phosphonic and Phosphinic Acids—From Synthesis to Properties and Applications in Separation Processes. *Molecules* **2020**, *25* (18), 4236. <https://doi.org/10.3390/molecules25184236>.
- (5) Maciá, E. The Role of Phosphorus in Chemical Evolution. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (8), 691. <https://doi.org/10.1039/b416855k>.
- (6) Withers, P. J. A.; Elser, J. J.; Hilton, J.; Ohtake, H.; Schipper, W. J.; Dijk, K. C. van. Greening the Global Phosphorus Cycle: How Green Chemistry Can Help Achieve Planetary P Sustainability. *Green Chem.* **2015**, *17* (4), 2087–2099. <https://doi.org/10.1039/C4GC02445A>.
- (7) R. Jupp, A.; Beijer, S.; C. Narain, G.; Schipper, W.; Chris Slootweg, J. Phosphorus Recovery and Recycling – Closing the Loop. *Chemical Society Reviews* **2021**, *50* (1), 87–101. <https://doi.org/10.1039/D0CS01150A>.
- (8) Schoumans, O. F.; Bouraoui, F.; Kabbe, C.; Oenema, O.; van Dijk, K. C. Phosphorus Management in Europe in a Changing World. *AMBIO* **2015**, *44* (S2), 180–192. <https://doi.org/10.1007/s13280-014-0613-9>.
- (9) van Dijk, K. C.; Lesschen, J. P.; Oenema, O. Phosphorus Flows and Balances of the European Union Member States. *Science of The Total Environment* **2016**, *542*, 1078–1093. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.048>.
- (10) Withers, P. J. A.; van Dijk, K. C.; Neset, T.-S. S.; Nesme, T.; Oenema, O.; Rubæk, G. H.; Schoumans, O. F.; Smit, B.; Pellerin, S. Stewardship to Tackle Global Phosphorus Inefficiency: The Case of Europe. *AMBIO* **2015**, *44* (S2), 193–206. <https://doi.org/10.1007/s13280-014-0614-8>.
- (11) Sevrain, C. M.; Berchel, M.; Couthon, H.; Jaffrès, P.-A. Phosphonic Acid: Preparation and Applications. *Beilstein J Org Chem* **2017**, *13*, 2186–2213. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.219>.

- (12) Allcock, H. R. A Perspective of Polyphosphazene Research. *J Inorg Organomet Polym* **2007**, *16* (4), 277–294. <https://doi.org/10.1007/s10904-006-9052-9>.
- (13) An, Y.; Ushida, T.; Susuki, M.; Koyama, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H. Complex Formation of Partially Phosphorylated Poly(Vinyl Alcohol), with Metal Ions in Aqueous Solution. *Polymer* **1996**, *37* (14), 3097–3100. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)89410-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)89410-9).
- (14) Alexandratos, S. D.; Crick, D. W. Polymer-Supported Reagents: Application to Separation Science. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35* (3), 635–644. <https://doi.org/10.1021/ie9503196>.
- (15) Launay, H.; Hansen, C. M.; Almdal, K. Hansen Solubility Parameters for a Carbon Fiber/Epoxy Composite. *Carbon* **2007**, *45* (15), 2859–2865. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.10.011>.
- (16) M. Rubinstein. Polymer Physics http://boulderschool.yale.edu/sites/default/files/files/Polymer_Physics_Lectures2&3_Rubinstein.pdf (accessed 2021 -08 -11).
- (17) M. Aglietto, R. Bongiovanni, A. Mariani. Caratterizzazione dei materiali polimerici https://re.public.polimi.it/retrieve/handle/11311/970206/375044/Termodin_Polimeri_11311-970206_Raffaini.pdf (accessed 2021 -08 -11).
- (18) Ward, M. A.; Georgiou, T. K. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. *Polymers* **2011**, *3* (3), 1215–1242. <https://doi.org/10.3390/polym3031215>.
- (19) Cifra, P.; Teraoka, I. Partitioning of Polymer Chains in Solution with a Square Channel: Lattice Monte Carlo Simulations. *Polymer* **2002**, *43* (8), 2409–2415. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00040-X).
- (20) Gigli, A.; Rosace, G. FINISSAGGI TESSILI RITARDANTI DI FIAMMA. 12.
- (21) Guo, H.; Lyon, R. E.; Safronava, N.; Walters, R. N.; Crowley, S. A Simplified Model on Carbon Monoxide Yield in Burning of Polymeric Solids Containing Flame Retardants. *Fuel* **2018**, *222*, 175–179. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.101>.
- (22) Yen, Y.-Y.; Wang, H.-T.; Guo, W.-J. Synergistic Flame Retardant Effect of Metal Hydroxide and Nanoclay in EVA Composites. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97* (6), 863–869. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.043>.
- (23) Khalturinskii, N. A.; Rudakova, T. A. Physical Aspects of Polymer Combustion and the Inhibition Mechanism. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2008**, *2* (3), 480–490. <https://doi.org/10.1134/S1990793108030238>.
- (24) Joseph, P.; Tretsiakova-Mcnally, S. Reactive Modifications of Some Chain- and Step-Growth Polymers with Phosphorus-Containing Compounds: Effects on Flame Retardance-a

- Review: Chemical Modifications of Polymers. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22 (4), 395–406.
<https://doi.org/10.1002/pat.1900>.
- (25) Farrokhi, M.; Abdollahi, M.; Alizadeh, A. An Efficient Method for Straightforward Phosphorylation of Ethylene/Vinyl Alcohol Copolymers Using Trialkyl Phosphite/Iodine. *Polymer* **2019**, 169, 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.02.050>.
- (26) Shen, J.; Zhang, P.; Song, L.; Li, J.; Ji, B.; Li, J.; Chen, L. Polyethylene Glycol Supported by Phosphorylated Polyvinyl Alcohol/Graphene Aerogel as a High Thermal Stability Phase Change Material. *Composites Part B: Engineering* **2019**, 179, 107545. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107545>.
- (27) Mohamed Saat, A.; Johan, M. R. The Surface Structure and Thermal Properties of Novel Polymer Composite Films Based on Partially Phosphorylated Poly(Vinyl Alcohol) with Aluminum Phosphate. *The Scientific World Journal* **2014**, 2014, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/439839>.
- (28) Klabunde, K. J. *Nanoscale Materials in Chemistry*; Wiley-Interscience: New York, 2001.
- (29) Christian, P.; Von der Kammer, F.; Baalousha, M.; Hofmann, Th. Nanoparticles: Structure, Properties, Preparation and Behaviour in Environmental Media. *Ecotoxicology* **2008**, 17 (5), 326–343. <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0213-1>.
- (30) Ramalingam, G.; Kathirgamanathan, P.; Ravi, G.; Elangovan, T.; Arjun kumar, B.; Manivannan, N.; Kasinathan, K. Quantum Confinement Effect of 2D Nanomaterials. In *Quantum Dots - Fundamental and Applications*; Divsar, F., Ed.; IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90140>.
- (31) Sandell, A.; Libuda, J.; Brühwiler, P.; Andersson, S.; Maxwell, A.; Bäumer, M.; Mårtensson, N.; Freund, H.-J. Electron Spectroscopy Studies of Small Deposited Metal Particles. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1995**, 76, 301–306. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(95\)02422-0](https://doi.org/10.1016/0368-2048(95)02422-0).
- (32) Kelly, M. J. Intrinsic Top-down Unmanufacturability. *Nanotechnology* **2011**, 22 (24), 245303. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/24/245303>.
- (33) Noguez, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (10), 3806–3819. <https://doi.org/10.1021/jp066539m>.
- (34) Rivera, V. a. G.; Ferri, F. A.; Jr, E. M. *Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions*; IntechOpen, 2012. <https://doi.org/10.5772/50753>.

- (35) Liz-Marzán, L. M. Nanometals: Formation and Color*. In *Colloidal Synthesis of Plasmonic Nanometals*; Liz-Marzán, L., Ed.; Jenny Stanford Publishing, 2020; pp 1–13. <https://doi.org/10.1201/9780429295188-1>.
- (36) Derjaguin, B.; Landau, L. Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Progress in Surface Science* **1993**, *43* (1–4), 30–59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L).
- (37) Rahme, K.; Chen, L.; Hobbs, R. G.; Morris, M. A.; O’Driscoll, C.; Holmes, J. D. PEGylated Gold Nanoparticles: Polymer Quantification as a Function of PEG Lengths and Nanoparticle Dimensions. *RSC Adv.* **2013**, *3* (17), 6085–6094. <https://doi.org/10.1039/C3RA22739A>.
- (38) Pachón, L. D.; Rothenberg, G. Transition-Metal Nanoparticles: Synthesis, Stability and the Leaching Issue. *Applied Organometallic Chemistry* **2008**, *22* (6), 288–299. <https://doi.org/10.1002/aoc.1382>.
- (39) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11* (0), 55–75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>.
- (40) Al-Johani, H.; Abou-Hamad, E.; Jedidi, A.; Widdifield, C. M.; Viger-Gravel, J.; Sangaru, S. S.; Gajan, D.; Anjum, D. H.; Ould-Chikh, S.; Hedhili, M. N.; Gurinov, A.; Kelly, M. J.; El Eter, M.; Cavallo, L.; Emsley, L.; Basset, J.-M. The Structure and Binding Mode of Citrate in the Stabilization of Gold Nanoparticles. *Nature Chem* **2017**, *9* (9), 890–895. <https://doi.org/10.1038/nchem.2752>.
- (41) Park, J.-W.; Shumaker-Parry, J. S. Structural Study of Citrate Layers on Gold Nanoparticles: Role of Intermolecular Interactions in Stabilizing Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (5), 1907–1921. <https://doi.org/10.1021/ja4097384>.
- (42) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatised Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid–Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *0* (7), 801–802. <https://doi.org/10.1039/C39940000801>.
- (43) Ahmed, M. M.; Mo’men Gameel Abd Elmageed; Metwally, D. E.-S.; Ramadan, H. S. THE EFFECT OF SILVER NANO-PARTICLES WITH ANTIBIOTICS, LASER AND PHOTO-SENSITIZER ON SOME GRAM POSITIVE AND GRAM NEGATIVE BACTERIA. **2014**. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20054.04164>.
- (44) Polte, J.; Ahner, T. T.; Delissen, F.; Sokolov, S.; Emmerling, F.; Thünemann, A. F.; Kraehnert, R. Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis

- Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (4), 1296–1301. <https://doi.org/10.1021/ja906506j>.
- (45) Rossi, L. M.; Fiorio, J. L.; Garcia, M. A. S.; Ferraz, C. P. The Role and Fate of Capping Ligands in Colloidally Prepared Metal Nanoparticle Catalysts. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (17), 5889–5915. <https://doi.org/10.1039/C7DT04728B>.
- (46) Ivanova, S.; Pitchon, V.; Petit, C. Application of the Direct Exchange Method in the Preparation of Gold Catalysts Supported on Different Oxide Materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *256* (1–2), 278–283. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.006>.
- (47) Jia, C.-J.; Schüth, F. Colloidal Metal Nanoparticles as a Component of Designed Catalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (7), 2457. <https://doi.org/10.1039/c0cp02680h>.
- (48) Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C | Chemistry Letters <https://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/cl.1987.405> (accessed 2021 -07 -05).
- (49) Bond, G. C.; Louis, C.; Thompson, D. *Catalysis By Gold*; World Scientific, 2006.
- (50) Haruta, M.; Daté, M. Advances in the Catalysis of Au Nanoparticles. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222* (1–2), 427–437. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00847-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00847-X).
- (51) Haruta, M. When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *The Chemical Record* **2003**, *3* (2), 75–87. <https://doi.org/10.1002/tcr.10053>.
- (52) Liu, Y.; Tsunoyama, H.; Akita, T.; Xie, S.; Tsukuda, T. Aerobic Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Size-Controlled Au Clusters on Hydroxyapatite: Size Effect in the Sub-2 Nm Regime. *ACS Catal.* **2011**, *1* (1), 2–6. <https://doi.org/10.1021/cs100043j>.
- (53) Corma, A. Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds with Supported Gold Catalysts. *Science* **2006**, *313* (5785), 332–334. <https://doi.org/10.1126/science.1128383>.
- (54) Qian, H.; Pretzer, L. A.; Velazquez, J. C.; Zhao, Z.; Wong, M. S. Gold Nanoparticles for Cleaning Contaminated Water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2013**, *88* (5), 735–741. <https://doi.org/10.1002/jctb.4030>.
- (55) Gupta, V. K.; Atar, N.; Yola, M. L.; Üstündağ, Z.; Uzun, L. A Novel Magnetic Fe@Au Core–Shell Nanoparticles Anchored Graphene Oxide Recyclable Nanocatalyst for the Reduction of Nitrophenol Compounds. *Water Research* **2014**, *48*, 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.027>.
- (56) Drinking Water Contaminant Candidate List 3—Draft. *Federal Register* **2008**, *73* (35), 28.

- (57) Deshpande, Raj. M.; Mahajan, Avinash. N.; Diwakar, Makarand. M.; Ozarde, Prakash. S.; Chaudhari, R. V. Chemoselective Hydrogenation of Substituted Nitroaromatics Using Novel Water-Soluble Iron Complex Catalysts. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (14), 4835–4838. <https://doi.org/10.1021/jo035511t>.
- (58) Panigrahi, S.; Basu, S.; Praharaj, S.; Pande, S.; Jana, S.; Pal, A.; Ghosh, S. K.; Pal, T. Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (12), 4596–4605. <https://doi.org/10.1021/jp067554u>.
- (59) Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T. Silver Nanoparticle Catalyzed Reduction of Aromatic Nitro Compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *196* (2), 247–257. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01040-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01040-8).
- (60) Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D. Basic Concepts and Recent Advances in Nitrophenol Reduction by Gold- and Other Transition Metal Nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *287*, 114–136. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.002>.
- (61) Suhr Kirketerp, M.-B.; Åxman Petersen, M.; Wanko, M.; Andres Espinosa Leal, L.; Zettergren, H.; Raymo, F. M.; Rubio, A.; Brøndsted Nielsen, M.; Brøndsted Nielsen, S. Absorption Spectra of 4-Nitrophenolate Ions Measured *in Vacuo* and in Solution. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (8), 1207–1209. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900174>.
- (62) Fountoulaki, S.; Daikopoulou, V.; Gkizis, P. L.; Tamiolakis, I.; Armatas, G. S.; Lykakis, I. N. Mechanistic Studies of the Reduction of Nitroarenes by NaBH₄ or Hydrosilanes Catalyzed by Supported Gold Nanoparticles. *ACS Catal.* **2014**, *4* (10), 3504–3511. <https://doi.org/10.1021/cs500379u>.
- (63) Wunder, S.; Lu, Y.; Albrecht, M.; Ballauff, M. Catalytic Activity of Faceted Gold Nanoparticles Studied by a Model Reaction: Evidence for Substrate-Induced Surface Restructuring. *ACS Catal.* **2011**, *1* (8), 908–916. <https://doi.org/10.1021/cs200208a>.
- (64) László, K.; Podkościelny, P.; Dąbrowski, A. Heterogeneity of Polymer-Based Active Carbons in Adsorption of Aqueous Solutions of Phenol and 2,3,4-Trichlorophenol. *Langmuir* **2003**, *19* (13), 5287–5294. <https://doi.org/10.1021/la026761s>.
- (65) Fedorczyk, A.; Ratajczak, J.; Kuzmych, O.; Skompska, M. Kinetic Studies of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol with NaBH₄ by Means of Au Nanoparticles Dispersed in a Conducting Polymer Matrix. *J Solid State Electrochem* **2015**, *19* (9), 2849–2858. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2933-5>.

- (66) Lopez-Sanchez, J. A.; Dimitratos, N.; Hammond, C.; Brett, G. L.; Kesavan, L.; White, S.; Miedziak, P.; Tiruvalam, R.; Jenkins, R. L.; Carley, A. F.; Knight, D.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Facile Removal of Stabilizer-Ligands from Supported Gold Nanoparticles. *Nature Chem* **2011**, *3* (7), 551–556. <https://doi.org/10.1038/nchem.1066>.
- (67) Li, Y.; El-Sayed, M. A. The Effect of Stabilizers on the Catalytic Activity and Stability of Pd Colloidal Nanoparticles in the Suzuki Reactions in Aqueous Solution †. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (37), 8938–8943. <https://doi.org/10.1021/jp010904m>.
- (68) Ansar, S. M.; Kitchens, C. L. Impact of Gold Nanoparticle Stabilizing Ligands on the Colloidal Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *ACS Catal.* **2016**, *6* (8), 5553–5560. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00635>.
- (69) Jin, L.; Liu, B.; Duay, S.; He, J. Engineering Surface Ligands of Noble Metal Nanocatalysts in Tuning the Product Selectivity. *Catalysts* **2017**, *7* (12), 44. <https://doi.org/10.3390/catal7020044>.
- (70) Campisi, S.; Ferri, D.; Villa, A.; Wang, W.; Wang, D.; Kröcher, O.; Prati, L. Selectivity Control in Palladium-Catalyzed Alcohol Oxidation through Selective Blocking of Active Sites. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (26), 14027–14033. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01549>.
- (71) The periodic table of the elements by WebElements <https://www.webelements.com/> (accessed 2021 -07 -09).
- (72) Häkkinen, H. The Gold–Sulfur Interface at the Nanoscale. *Nature Chem* **2012**, *4* (6), 443–455. <https://doi.org/10.1038/nchem.1352>.
- (73) Stewart, B.; Harriman, A.; Higham, L. J. Predicting the Air Stability of Phosphines. *Organometallics* **2011**, *30* (20), 5338–5343. <https://doi.org/10.1021/om200070a>.
- (74) Scurti, S.; Monti, E.; Rodríguez-Aguado, E.; Caretti, D.; Cecilia, J. A.; Dimitratos, N. Effect of Polyvinyl Alcohol Ligands on Supported Gold Nano-Catalysts: Morphological and Kinetics Studies. *Nanomaterials* **2021**, *11* (4), 879. <https://doi.org/10.3390/nano11040879>.
- (75) Banks, M.; Ebdon, J. R.; Johnson, M. Influence of Covalently Bound Phosphorus-Containing Groups on the Flammability of Poly(Vinyl Alcohol), Poly(Ethylene-Co-Vinyl Alcohol) and Low-Density Polyethylene. *Polymer* **1993**, *34* (21), 4547–4556. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90163-5).
- (76) Oshakov, N.; Kononovt, A. S Y N T H E S I S OF ESTERS OF POLYVINYL ALCOHOL. 6.

- (77) Wu, T. K. Nuclear Magnetic Resonance Studies on Microstructure of Ethylene Copolymers. I. Sequence Distribution in Ethylene-Vinyl Formate Copolymers. *J. Phys. Chem.* **1969**, 73 (6), 1801–1805. <https://doi.org/10.1021/j100726a028>.
- (78) Cademenun, B. Characterizing Phosphorus in Environmental and Agricultural Samples by ³¹P Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Talanta* **2005**, 66 (2), 359–371. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.024>.
- (79) (nome). Phosphorylated Polyvinyl Alcohol Membranes for Redox Fe³⁺/H₂ Flow Cells. *Journal of Power Sources* **2013**, 228, 300–307. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.080>.
- (80) Ushakov, S. N.; Ivanov, S. S. Copolymerization of Butadiene with Vinyl Formate. *Russ Chem Bull* **1958**, 6 (12), 1486–1492. <https://doi.org/10.1007/BF01169753>.
- (81) Motta, D. Preformed Au Colloidal Nanoparticles Immobilised on NiO as Highly Efficient Heterogeneous Catalysts for Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, 11.
- (82) Kumar, A.; Belwal, M.; Maurya, R. R.; Mohan, V.; Vishwanathan, V. Heterogeneous Catalytic Reduction of Anthropogenic Pollutant, 4-Nitrophenol by Au/AC Nanocatalysts. *Materials Science for Energy Technologies* **2019**, 2 (3), 526–531. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.05.007>.