

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Classe LM-71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Ossidazione selettiva
del 5-idrossimetilfurfurale
con catalizzatori Au/Cu supportati su CeO₂**

Tesi di laurea sperimentale

Presentata da

Lorenzo Minelli

Relatore

Dott.ssa Stefania Albonetti

Correlatori

Prof. Fabrizio Cavani

Dott.ssa Alice Lolli

Il sessione

Anno Accademico 2011/2012

Parole chiave

Valorizzazione delle biomasse

Ossidazione catalitica del 5-Idrossimetilfurfurale

Sintesi dell'acido 2,5-furandicarbossilico

Calcinazione

Nanoparticelle Au/Cu supportate

Sommario

SCOPO DELLA TESI.....	1
Capitolo 1	4
1.1 Introduzione.....	4
1.2 Le biomasse nei processi industriali.....	4
1.3 Il concetto di bioraffineria.....	5
1.4 Conversione delle biomasse	7
1.4.1 Polisaccaridi.....	8
1.4.2 Lignina, oli vegetali, zuccheri e glicerolo.....	10
1.4.3 Furani	10
1.5 Idrossimetilfurfurale (HMF)	12
1.5.1 Sintesi.....	12
1.5.2 Applicazioni sintetiche dell’HMF.....	14
Capitolo 2	20
2.1 Introduzione.....	20
2.2 Proprietà dell’oro	21
2.3 Nanoparticelle di oro	22
2.3.1 Supporto.....	23
2.3.2 Effetto dello stabilizzante.....	24
2.4 Sintesi di nanoparticelle	25
2.4.1 Sintesi di nanoparticelle monometalliche.....	26
2.4.2 Sintesi di nanoparticelle bimetalliche	28
2.4.3 Sintesi di nanoparticelle Au-Cu	29
2.5 Preparazione di catalizzatori supportati	31
2.6 Trattamenti termici.....	34
Capitolo 3	41
Parte sperimentale.....	41
3.1 Introduzione.....	41
3.2 Materie prime utilizzate.....	42
3.3 Sintesi delle nanoparticelle	42
3.4 Caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle metalliche	45
3.4.1 DLS (Dynamic Light Scattering)	45

3.5	Preparazione di catalizzatori supportati	49
3.6	Caratterizzazione dei catalizzatori	50
3.6.1	Area superficiale.....	50
3.6.2	XRD (X-Ray Diffraction)	51
3.6.3	Transmission Electron Microscopy (TEM).....	52
3.6.4	TGA/DSC.....	53
3.6.5	TPR.....	54
3.7	Prove catalitiche.....	56
3.7.1	Analisi della miscela di reazione.....	57
Capitolo 4	61
	Risultati e discussioni	61
4.1	Introduzione.....	61
4.2	Sintesi nanoparticelle.....	62
4.2.1	Caratterizzazione nanoparticelle	63
4.3	Preparazione dei catalizzatori supportati	66
4.3.1	Caratterizzazione dei sistemi supportati su CeO ₂	67
4.3.2	Caratterizzazione dei sistemi supportati su TiO ₂	90
4.4	Prove catalitiche.....	95
4.4.1	Attività catalitica dei sistemi Au e AuCu supportati su CeO ₂	99
4.4.2	Attività catalitica dei sistemi Au-TiO ₂	105
4.4.3	Studio della stabilità dei catalizzatori.....	108
CONCLUSIONI	113
RINGRAZIAMENTI	118

SCOPO DELLA TESI

I combustibili fossili forniscono, oggi, oltre il 75% dell'energia mondiale¹. La crescente richiesta di energie non rinnovabili, quali petrolio e carbone, registrata nel XX secolo ne ha causato il progressivo esaurimento; la stima, infatti, prevede che potranno essere utilizzate per produrre energia a sufficienza per i prossimi 40 anni². Inoltre è noto che l'incremento del consumo di queste fonti ha provocato non solo un aumento continuo del prezzo del greggio, ma anche un impatto notevole sull'ambiente, dato il significativo aumento delle emissioni di CO₂ nell'atmosfera³. Questi sono i principali motivi che hanno indotto la ricerca ad orientarsi verso lo studio di fonti di energie e prodotti chimici rinnovabili per ridurre il surriscaldamento del globo, limitando al massimo l'effetto serra. Inoltre, per incrementare e promuovere l'utilizzo di materie prime rinnovabili, sono stati stanziati incentivi dai governi e da varie organizzazioni industriali. L'interesse per tale sfruttamento è particolarmente vivo, in quanto le molecole ottenute risultano già funzionalizzate e questo può portare alla sintesi di prodotti chimici attraverso un limitato numero di stadi, con conseguente riduzione di prodotti di scarto e sottoprodotti⁴. Dalle biomasse si ottengono prodotti con un elevato valore aggiunto, in quanto risultano biodegradabili, biocompatibili e appetibili sul mercato come biologici e naturali, ottenuti a monte da processi catalitici di lavorazione più semplici e a basso impatto.

Tra le varie molecole di base ottenibili dalle biomasse va annoverato il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), un importante composto derivato dalla disidratazione degli zuccheri e dal quale, attraverso un'ossidazione selettiva, si può ottenere l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), identificato tra i dodici composti chimici più importanti degli ultimi anni⁵: questo composto può essere considerato un sostituto dell'acido tereftalico per la produzione del polietilentereftalato (PET)⁶.

L'ossidazione selettiva avviene principalmente mediante catalisi eterogenea, utilizzando catalizzatori a base di oro^{7, 8}. Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato, quindi, lo studio di reattività e stabilità di catalizzatori utilizzati nella reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA.

Nella prima parte del lavoro sono stati preparati tali catalizzatori mediante sintesi di sospensioni metalliche nanoparticellari Au-Cu a diverso rapporto molare e loro successiva impregnazione su ossidi di supporto quali CeO₂ e TiO₂; in particolare, le nanoparticelle sono state ottenute per riduzione dei relativi precursori tramite glucosio in soluzione acquosa in presenza di NaOH e di PVP. Questo metodo di sintesi, ottimizzato nel corso di un lavoro di tesi precedente⁹, risulta essere sicuro e a basso impatto ambientale.

I sistemi così ottenuti sono poi stati calcinati in aria statica a tre diverse temperature: 200°C, 300°C e 400°C. Questi trattamenti termici hanno permesso di modificare l'interazione fase attiva – supporto e la dimensione dei cristalliti componenti la fase attiva, permettendo lo studio dell'effetto di questi parametri sulla reattività.

Il lavoro portato avanti ha avuto come obiettivi principali:

- caratterizzazione dei catalizzatori ottenuti tramite analisi BET, XRD, TEM, TPR e analisi termiche TGA/DSC; è stato così possibile effettuare un confronto tra le varie caratterizzazioni in funzione del contenuto di Cu in fase attiva ed in funzione dell'entità del trattamento termico.
- studio dell'attività catalitica e stabilità dei catalizzatori preparati nell'ossidazione selettiva in fase liquida del 5-drossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). Si è potuto valutare, in questo modo, l'effetto del contenuto di Cu e della temperatura di calcinazione sulla reattività e stabilità dei vari sistemi.

-
- ¹ J.N. Chieda, G.W. Huber and J.A. Dumestic, "Liquid phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7164.
- ² BP Statistical Review of Energy, **2006**.
- ³ M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra, "Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysis", *Green Chem.*, **2011**, 13, 520.
- ⁴ P. Gallezzot, "Process options for the catalytic conversion of renewable into bioproducts" in "Catalysis of renewable: from feedstock to energy production", edited by Gabriele Centi e Ritger A. van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA Weinheim, **2007**, 53.
- ⁵ J.J. Bozell and G.R. Petersen, "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US department of energy's "Top 10" revisited", *Green Chem.*, **2010**, 12, 539.
- ⁶ K. Weissermel and H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, 225.
- ⁷ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *J. Catal.*, **2009**, 265, 109.
- ⁸ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *ChemSusChem.*, **2009**, 2, 1138.
- ⁹ A. Lolli, "Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale", *tesi di laurea specialistica in chimica industriale A.A. 2010-2011*, Università degli studi di Bologna.

Capitolo 1

Biomasse

1.1 Introduzione

I combustibili fossili forniscono, oggi, oltre il 75% dell'energia mondiale¹. La crescente richiesta di energie non rinnovabili, quali petrolio e carbone, registrata nel XX secolo, ne ha causato il progressivo esaurimento; la stima, infatti, prevede che potranno essere utilizzate per produrre energia a sufficienza per i prossimi quarant'anni². Inoltre è noto che l'incremento del consumo di queste fonti di energia ha provocato non solo un aumento continuo del prezzo del greggio³, ma anche un impatto notevole sull'ambiente, dato il significativo aumento delle emissioni di CO₂ nell'atmosfera. Questi sono i principali motivi che hanno indotto la ricerca ad orientarsi verso energie alternative per ridurre il surriscaldamento del globo, limitando al massimo l'effetto serra. L'utilizzo delle biomasse come fonte di combustibili e prodotti chimici risulta essere un obiettivo interessante per diversificare le fonti energetiche, utilizzando processi a basso impatto ambientale.

1.2 Le biomasse nei processi industriali

Per incrementare e promuovere l'utilizzo delle fonti rinnovabili, sono stati stanziati incentivi dai governi e da varie organizzazioni industriali. Lo sfruttamento delle biomasse ha suscitato un notevole interesse in quanto le molecole ottenute risultano già funzionalizzate; questo porta alla sintesi di prodotti chimici attraverso un limitato numero di stadi, con conseguente riduzione di prodotti di scarto e sottoprodotti⁴. Dalle biomasse si ottengono prodotti con un elevato valore aggiunto in quanto questi risultano biodegradabili, biocompatibili e appetibili sul mercato come biologici e naturali, ottenuti a monte da processi catalitici di lavorazione più semplici e a basso impatto ambientale⁵. La

competizione esistente fra produzione di composti chimici e biocombustibili da biomasse e la produzione di cibo è elevata, per cui risulta necessario lo sviluppo di lavorazioni di sottoprodotti dell'agricoltura, scarti e biomasse cellulosiche o alghe da zone marginali sotto sfruttate. Per evitare gli eventuali ostacoli nello sviluppo di processi chimici per lo sfruttamento delle risorse rinnovabili, tra i quali l'approvvigionamento e la composizione delle materie prime rinnovabili, si potrebbe ricorrere a colture geneticamente modificate, prodotte esclusivamente a fini chimici nell'arco dell'intero anno e a composizione idonea allo scopo⁴.

Al giorno d'oggi il principale aspetto negativo delle biomasse per la chimica risulta l'elevato costo di produzione, per la cui riduzione si sta lavorando, che si ripercuote sul costo del prodotto finale, rendendolo meno competitivo rispetto agli equivalenti derivati dai combustibili fossili.

1.3 Il concetto di bioraffineria

La struttura che integra la conversione delle biomasse con gli impianti di produzione di combustibili, energia e prodotti chimici, può essere intesa come bioraffineria¹, di cui uno schema è riportato in Figura 1-1. Parte delle biomasse può essere convertita in combustibili attraverso gassificazione, pirolisi e fermentazione; parte, invece, in specifici building-blocks per la produzione di materiali polimerici, prodotti chimici e biocarburanti, attraverso fasi che prevedono idrolisi, fermentazione e reazioni catalitiche⁴.

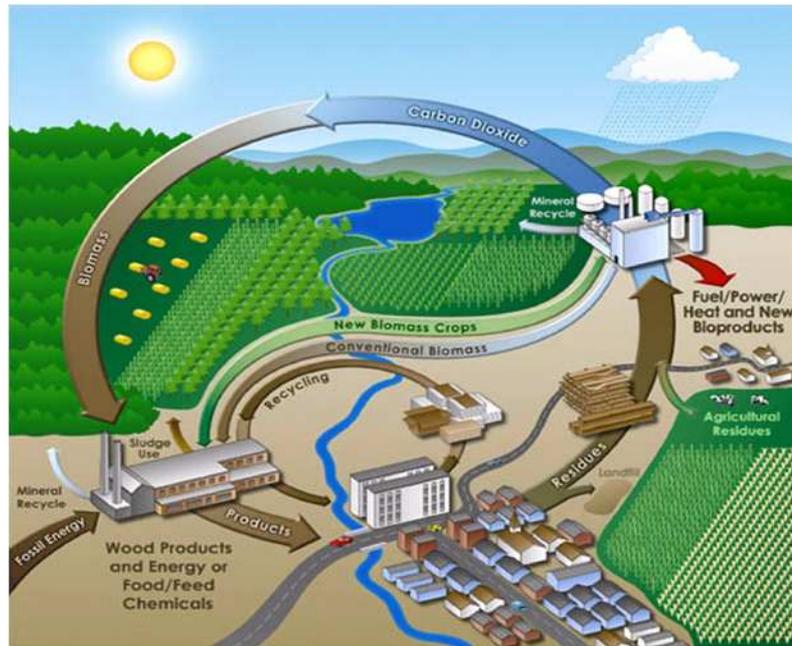


Figura 1-1 Schema di una bioraffineria⁶.

Il processo complessivo risulta più efficiente e a minor impatto sia ambientale che economico e presenta la valorizzazione e l'ottimizzazione sia delle materie prime in entrata che dei prodotti in uscita.

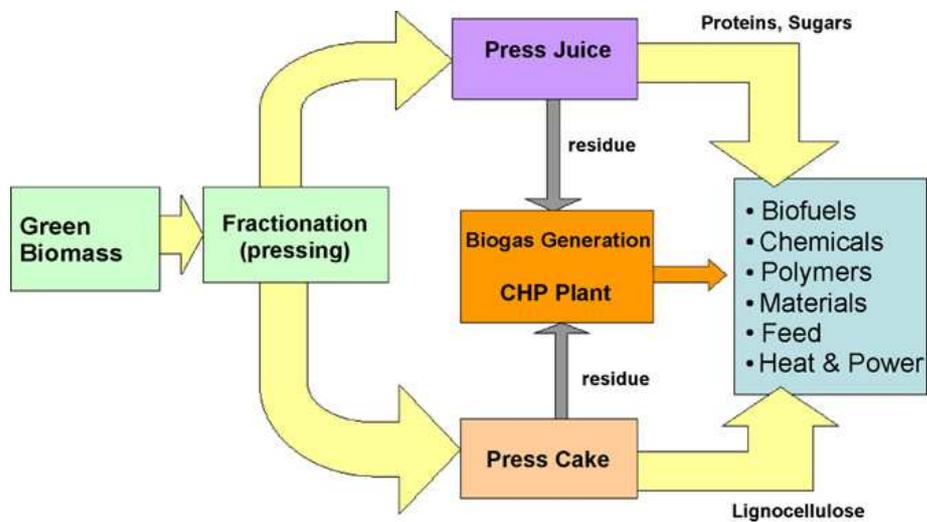


Figura 1-2 Potenzialità di una bioraffineria⁷.

L'ottimizzazione dei processi integrati, sia nell'utilizzo delle risorse che nell'efficienza energetica, porteranno la bioraffineria al futuro successo a condizione che si abbia la totale comprensione delle reazioni di conversione delle materie prime nei costituenti derivati dalle biomasse¹. E' necessaria una

valutazione ad ampio raggio di tutte le tecnologie utilizzabili sia in fase gassosa che in fase liquida, sia a bassa (isomerizzazione carboidrati) che ad alta temperatura (gassificazione delle biomasse).

Sono stati identificati recentemente 12 prodotti chimici ad alto valore aggiunto derivanti da carboidrati e gas di sintesi⁸. Tali composti sono stati scelti secondo criteri ben precisi: in particolare devono essere oggetto di studio in molti articoli di letteratura e devono portare alla sintesi di altre sostanze attraverso processi economici e a basso impatto ambientale. Questi building blocks sono stati riportati di seguito:

- Acidi succinico, fumarico e malico;
- Acido 2,5-furandicarbossilico
- Acido 3-idrossipropionico
- Acido aspartico
- Acido glucarico
- Acido glutammico
- Acido itaconico
- Acido levulinico
- 3-idrossibutirrolattone
- Glicerolo
- Sorbitolo
- Xilitolo, Arabinotolo

1.4 Conversione delle biomasse

Il concetto di produzione di carburanti liquidi e di materiali chimici usando scarti lignocellulosici al posto del petrolio è molto simile al concetto che sta alla base della raffineria petrolchimica⁹. Al giorno d'oggi, i principali svantaggi che rendono le biomasse meno competitive dei combustibili fossili sono due: i processi chimici di trasformazione che, non essendo ancora ottimizzati per quanto riguarda le energie alternative, vanno ad incidere in maniera significativa sul costo finale dei prodotti, e il necessario pretrattamento delle biomasse

stesse. La natura produce biomasse lignocellulosiche come materiali strutturali ad alta resistenza: il pretrattamento è richiesto per rimuovere tali barriere fisiche e chimiche e facilitare, dunque, la trasformazione chimica dei componenti⁹. Tale pretrattamento, effettuato quasi sempre ad alta temperatura, risulta non solo necessario, ma anche molto costoso, influenzando negativamente sul divario di convenienza biomasse-petrolio.

Una volta effettuato il pretrattamento, tre sono i metodi di conversione delle biomasse allo scopo di ottenere fuels o chemicals⁴:

- La degradazione delle biomasse per gassificazione o pirolisi, che porta a combustibili primari piuttosto che prodotti chimici.
- Bioconversione di fonti rinnovabili per ottenere prodotti chimici, tramite conversione catalitica di molecole di base: tale processo, già ampiamente utilizzato, attende un miglioramento dell'efficienza.
- Ricerca di reazioni, basate su un singolo stadio, per limitare in modo drastico l'aspetto economico.

Tramite la bioconversione di fonti rinnovabili si possono ottenere diverse sostanze quali: polisaccaridi, lignina, oli vegetali, zuccheri, glicerolo e furani convertibili in molecole utili per l'industria chimica.

1.4.1 Polisaccaridi

Attraverso complessi procedimenti di sintesi o per via diretta, dall'importante famiglia dei polisaccaridi si può ottenere una grande varietà di composti macromolecolari. Tra le molecole più importanti, facenti parte dei polisaccaridi, spiccano alcuni biopolimeri quali cellulosa, emicellulosa e amido.

La cellulosa (Figura 1-3) è polisaccaride lineare costituito da unità β -D-glucopiranososi collegate attraverso un legame glicosidico di tipo $\beta(1-4)$: i due gruppi terminali di questo polimero non sono chimicamente equivalenti, poiché uno porta il normale gruppo C⁴-OH (estremità non riducente) e l'altro porta il C¹-OH in equilibrio con la funzione aldeidica corrispondente (estremità riducente).

Tutte le peculiarità della cellulosa derivano dalla struttura, che evidenzia un carattere altamente idrofilo, elevata energia superficiale, scarsa resistenza alla temperatura, biodegradabilità ed elevata reattività. Altra peculiarità risulta la capacità di cristallizzare, grazie alla formazione di legami di idrogeno, che porta la struttura a reticolare. L'elevata coesione fra le sue molecole impedisce il passaggio allo stato liquido, dato che il suo punto di fusione è al di sopra del punto di degradazione. In natura la cellulosa ha un ruolo meccanico e di sostegno nelle piante, data la sua natura fibrosa e la presenza al suo interno di lignina ed emicellulosa. Il suo isolamento si effettua nei processi di lavorazione nell'industria cartaria e nei processi caratteristici della bioraffineria integrata.

Al pari della cellulosa, l'amido (Figura 1-3) è uno dei polisaccaridi più diffusi e, a differenza della cellulosa, svolge un ruolo di riserva energetica. L'amido presenta nella sua struttura catene glicosidiche non lineari, che lo rendono più biodegradabile e più digeribile dall'uomo.

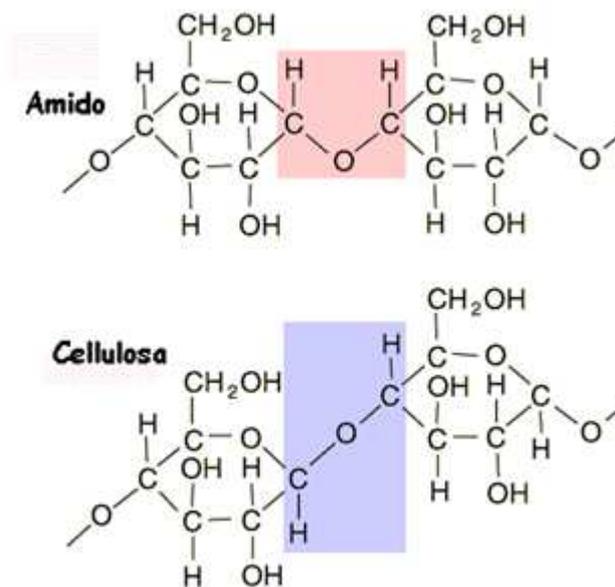


Figura 1-3 Amido e cellulosa.

L'emicellulosa presenta, invece, strutture macromolecolari più disordinate rispetto alle precedenti e questo polimero amorfo circonda le fibre di cellulosa presenti nelle piante conferendo loro, con la lignina, elasticità e flessibilità. L'emicellulosa, polimero formato da molti zuccheri quali glucosio, galattosio, mannosio, xylosio e arabinosio è più idrolizzabile rispetto alla cellulosa per

l'assenza di strutture cristalline e il tempo di idratazione dipende dal monomero presente e aumenta partendo da glucosio, passando da mannosio e arrivando a xylosio. Tramite reazioni di ossidazione, idrogenazione e idrolisi, si possono ottenere prodotti della chimica fine a partire dai polisaccaridi. Tuttavia anche i monosaccaridi (esosi e pentosi), opportunamente trattati, possono originare importanti "molecole piattaforma".

1.4.2 Lignina, oli vegetali, zuccheri e glicerolo

La lignina, biopolimero tipicamente amorfo, è caratterizzato da complesse strutture macromolecolari formate da parti aromatiche ed alifatiche altamente ramificate. Esso si trova principalmente nella parete cellulare e conferisce un'ottima adesione alla parte legnosa della pianta, oltre che un'ottima protezione dall'umidità.

Gli oli vegetali sono prodotti naturali caratterizzati da catene alifatiche di acidi grassi, in cui può variare il numero di atomi di carbonio, di insaturazioni e di gruppi ossidrilici o epossidici. Un olio è generalmente costituito da una miscela di trigliceridi, in cui le strutture predominanti sono al massimo due e comprendono circa il 70-80% della sua composizione. L'80% della produzione mondiale di oli è utilizzato nel settore alimentare, mentre il 20% è dedicato ad applicazioni industriali come sapone, inchiostri, resine e biodiesel¹⁰.

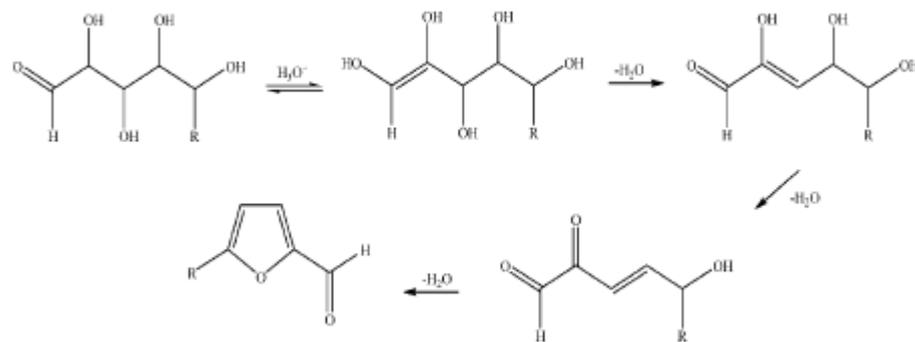
I carboidrati sono una fonte di building blocks molto sfruttata: la presenza di due gruppi ossidrilici permette la sintesi diretta di poliesteri, poliuretani, policarbonati e poliammidi¹⁰.

Il glicerolo, da sempre utilizzato nelle industrie cosmetiche e farmaceutiche, è diventato oggetto, negli ultimi anni, di studi per la sintesi di oligomeri e per la polimerizzazione di monomeri di glicerolo modificati, utilizzati nella produzione di cosmetici, lubrificanti e additivi per cibi.

1.4.3 Furani

La categoria dei furani, insieme a quella dei polisaccaridi, risulta essere la più importante poiché, tramite questi composti, si possono ottenere materiali

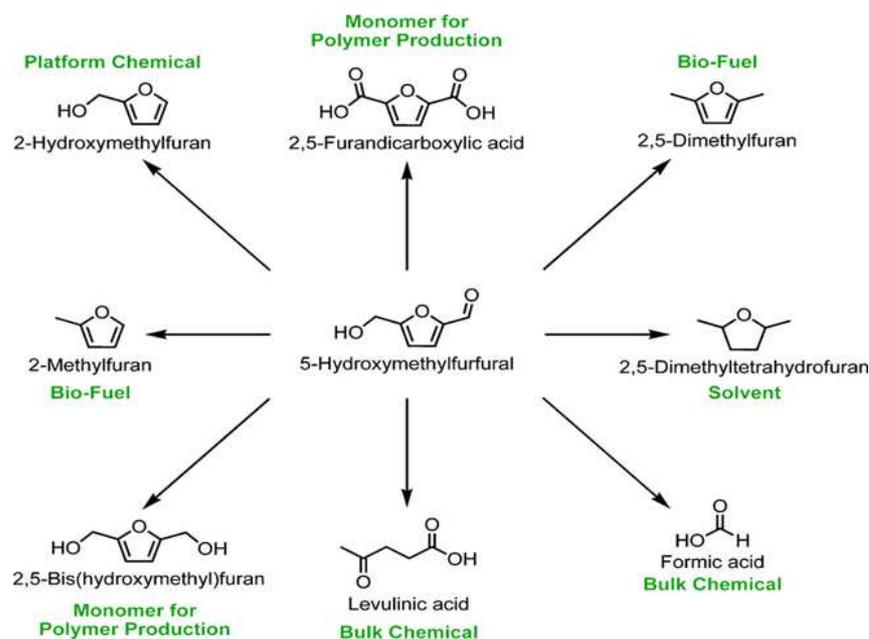
macromolecolari attraverso strategie sintetiche simili a quelle dei derivati del petrolio. La molecola più importante di questa categoria è senza dubbio il furfurale, ottenuto per depolimerizzazione idrolitica dei pentosi catalizzata da acidi. Anche il metilfurfurale, altra importante molecola, può essere ottenuto attraverso lo stesso meccanismo (Schema 1-1).



Schema 1-1 Meccanismo di formazione del furfurale ($\text{R}=\text{H}$) e del metilfurfurale ($\text{R}=\text{CH}_3$)¹⁰.

Il furfurale viene per lo più utilizzato per la sintesi di resine attraverso la formazione di alcol furfurilico come step intermedio.

Altro derivato della famiglia dei furani è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF): viene sintetizzato tramite disidratazione di zuccheri o polisaccaridi a sei atomi di carbonio, nonostante la sua produzione industriale sia stata ritardata a causa di problemi legati al recupero finale del prodotto. L'HMF può essere poi convertito in tanti prodotti estremamente utili per l'industria chimica (Schema 1-2), tra cui il corrispondente diacido (acido 2,5-furandicarbossilico).



Schema 1-2 Principali prodotti derivanti dall'HMF.

1.5 Idrossimetilfurfurale (HMF)

L'HMF è un importante composto derivato dalle biomasse, essendo un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di prodotti chimici e combustibili alternativi¹¹ tra cui l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), identificato tra i dodici composti chimici più importanti degli ultimi anni.

1.5.1 Sintesi

L'HMF è sintetizzato principalmente tramite la disidratazione dei monosaccaridi, attraverso la perdita di tre molecole di acqua; la disidratazione è favorita da catalizzatori acidi. Negli anni si sono succeduti tanti metodi di sintesi, sempre più ottimizzati e sempre più a basso impatto ambientale. Inizialmente si è partiti da fruttosio e glucosio, due monosaccaridi esosi, usando DMSO come agente disidratante: questo metodo favoriva alte rese ad una temperatura di 150°C, tuttavia veniva prodotta un'eccessiva quantità di acqua che favoriva la produzione di sottoprodotti, quali acido levulinico e acido formico¹². Si è poi passati all'utilizzo di acidi minerali come catalizzatori per convertire le biomasse in HMF: ad alte temperatura venivano ottenute rese fino all'80%¹³. Tuttavia il fruttosio, principale reagente di partenza per la sintesi, veniva estratto dalla

frutta. Per evitare di sottrarre risorse utili per i bisogni umani, il fruttosio è stato quindi sostituito da glucosio o altri composti a 6 atomi di carbonio e la sintesi è stata effettuata utilizzando catalizzatori a base di niobio; questa sintesi, però, prevedeva l'utilizzo di acqua come solvente che, alle alte temperature, favoriva la decomposizione dell'HMF appena formato¹⁴. L'utilizzo, poi, di TiO₂ (anatase) come catalizzatore e di acqua calda compressa favoriva una resa discreta in HMF ma provocava la formazione di acido levulinico, acido formico e polimeri insolubili. Inoltre, la presenza di acqua dava origine ad un altro problema: l'estrazione dell'HMF risultava estremamente difficile, essendo sfavorevole il coefficiente di distribuzione tra la fase organica e la fase acquosa¹⁵.

Per risolvere il problema dei sottoprodotti, si è iniziato ad usare, negli ultimi anni, solventi organici ionici, ritenuti non dannosi per l'ambiente e facilmente recuperabili a fine reazione. Il grosso vantaggio di questi solventi sta nella loro capacità di far avvenire la sintesi in condizioni blande, evitando alte temperature che porterebbero alla degradazione dell'HMF con conseguente formazione di sottoprodotti; in particolare, il cloruro di 1-butil-3-metilimidazolo è stato ritenuto il solvente con le caratteristiche migliori per la sintesi in esame¹⁶. Scelto il solvente ideale, sono poi stati fatti innumerevoli studi per la scelta del catalizzatore: CrCl₂, essendo un acido di Lewis, favoriva una buona resa in HMF e una limitata quantità di sottoprodotti. L'utilizzo del cromo risulta, però, svantaggioso in termini di impatto ambientale. Di conseguenza è risultata necessaria la scelta di un altro acido di Lewis: i triflati dei metalli delle terre rare sono stati catalogati come ecologici e meno corrosivi di altre sostanze¹⁶. Il miglior catalizzatore è risultato essere il triflato di itterbio: ecologico, potente acido di Lewis, è in grado di fornire un'ottima selettività in HMF anche a basse temperature. Inoltre, è sufficiente una minima quantità di questo composto per favorire alte rese in HMF e risulta facilmente recuperabile a fine reazione¹⁶.

Per ultimo va detto che negli ultimi anni, parallelamente alla sintesi sopra descritta, sono stati sviluppati nuovi sistemi catalitici per la sintesi di HMF in soluzione acquosa in condizioni supercritiche a 240°C in presenza di fosfato di zirconio; il catalizzatore è risultato stabile e gli unici sottoprodotti ottenuti sono stati polimeri solubili.

1.5.2 Applicazioni sintetiche dell'HMF

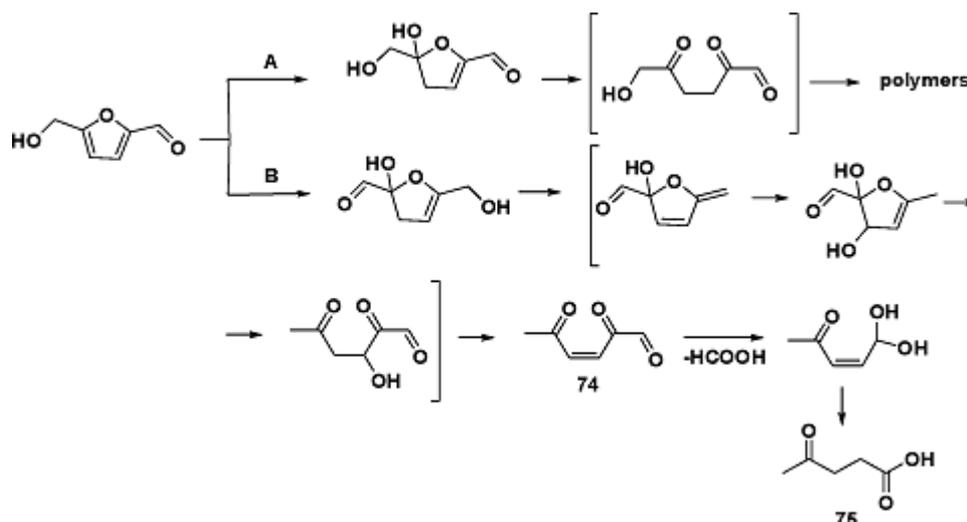
La presenza dell'anello furanico e la natura dei gruppi funzionali nel monosaccaride idrossimetilfurfurale (HMF) condizionano le applicazioni sintetiche dello stesso, quali trasformazioni del gruppo aldeidico, reazioni sul gruppo alcolico, riduzioni e ossidazioni sull'anello furanico.

Trasformazioni del gruppo aldeidico e alcolico

Diverse le possibilità che si presentano: amminazione riduttiva, in presenza di idrogeno gassoso o NH_3 , con un catalizzatore Nichel-Raney¹⁷; condensazione aldolica, che coinvolge il gruppo aldeidico, in presenza di uno o due equivalenti di acetone; sostituzione dell'ossidrile alcolico con un alogeno. Si ottengono così composti fruibili, data la loro reattività, per l'ottenimento di derivati dell'HMF.

Reazioni dell'anello furanico

La degradazione dell'HMF per la formazione dell'acido levulinico è stata ottenuta tramite reazioni con vari tipi di acido, che agevolano l'apertura dell'anello furanico, a diverse concentrazioni e a differenti gamme di temperatura. Questo acido e i suoi derivati sono importanti elementi di base per la produzione di carburanti, suoi additivi e polimeri¹⁸. Con addizione 2,3 di H_2O all'HMF (percorso A) si provoca l'apertura dell'anello al fine della produzione di polimeri, oppure con addizione di H_2O in posizione 4,5 (percorso B) si ha formazione di acido formico e levulinico, come mostrato nello Schema 1-3.



Schema 1-3 Idrolisi dell'HMF con apertura dell'anello furanico¹⁹.

Riduzione

Operando una riduzione selettiva sul gruppo aldeidico dell'HMF tramite sodio boro idruro, oppure con NaOH acquoso e con catalizzatori come nichel, cromito di rame, ossido di cobalto, ossido di molibdeno si giunge alla formazione, con rese elevate, di 2,5- bis (idrossimetilfuran), un elemento di notevole importanza al fine della produzione di polimeri e schiume poliuretaniche²⁰. In presenza di catalizzatori quali Pd/C o Nichel Raney, che favoriscono l'idrogenazione dell'anello, si sviluppa, invece, il 2,5- bis (idrossimetil) tetraidrofuran (Figura 1-4).

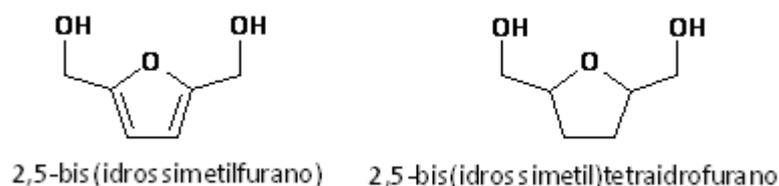


Figura 1-4 Prodotti della reazione di riduzione del gruppo aldeidico.

E' possibile produrre un'altra molecola, il 2,5-dimetilfuran (Figura 1-5), particolarmente interessante per l'alto contenuto energetico e il potenziale utilizzo come biocombustibile, tramite riduzione e del gruppo aldeidico e del gruppo alcolico, in presenza di CuRu/C, valido catalizzatore per questa reazione.

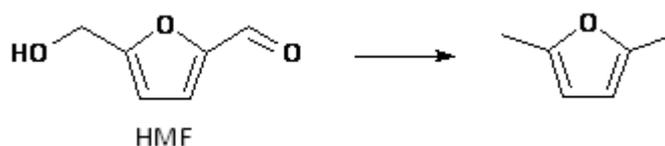
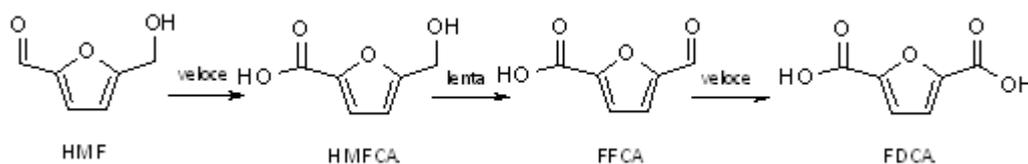


Figura 1-5 2,5-dimetilfurano, ottenuto per riduzione di entrambi i gruppi funzionali.

Ossidazione

Agendo selettivamente sull'HMF si può effettuare ossidazione sul gruppo aldeidico per ottenere l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCa) o sul gruppo ossidrilico per ottenere il 2,5-diformilfurano (DFF); se si agisce contemporaneamente su entrambe si ha formazione di acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). La reazione per la sintesi dell'FDCA manifesta una rapida ossidazione dell'HMF a HMFCa, ottenuto come intermedio di reazione, che viene poi ossidato ad acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA), il quale si converte rapidamente in FDCA (Schema 1-4).



Schema 1-4 Reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA²¹.

I catalizzatori generalmente utilizzati sono a base di Ag_2O o $\text{Ag}_2\text{O-CuO}$ in ambiente basico, ma è stato brevettato di recente un metodo di sintesi dell'FDCA con una conversione del 100% e una selettività del 98% in diacido ricorrendo a catalizzatori Pt/ZrO_2 ²².

Inoltre, dalla letteratura scientifica giungono molti esempi di ossidazione dell'HMF a FDCA con catalizzatori a base di nanoparticelle di Au supportate su CeO_2 e TiO_2 ²³. Tali catalizzatori risultano essere i migliori perché permettono di ottenere una resa in FDCA del 100% in otto ore. Inoltre, utilizzando ceria nanoparticellare come supporto, si è osservato che si dimezza il tempo di reazione necessario ad ottenere una resa in FDCA del 97%²⁴: questo dato mostra la presenza di un effetto sinergico tra le nanoparticelle di oro ed il supporto anch'esso nanoparticellare. Questo supporto è in grado di assorbire

l'ossigeno per la presenza di siti difettivi (Ce^{3+}), favorendo il processo di riossidazione. La presenza di siti insaturi conferisce, infatti, il carattere tipico degli acidi di Lewis, importante per la reazione di ossidazione del gruppo alcolico, più difficile da ossidare rispetto al gruppo aldeidico; l'interazione del Ce^{3+} con gli atomi di oro carichi positivamente ha quindi un effetto stabilizzante, che favorisce lo stadio iniziale della reazione²⁵. Un eventuale pretrattamento riduttivo porterebbe ad un aumento del numero di siti difettivi sulla superficie del catalizzatore, incrementando alcune proprietà come la capacità di adsorbimento ed il potenziale redox.

Valutando, poi, la stabilità dei sistemi tramite prove di riutilizzo è stato osservato che, per i catalizzatori supportati su titania, sebbene non si abbia leaching di oro, si verifica un avvelenamento della fase attiva che porta alla disattivazione del sistema già al terzo utilizzo²⁴. Il catalizzatore supportato su ceria, invece, risulta migliore perché può essere utilizzato fino a quattro volte, mantenendo sempre un'ottima resa in FDCA, a condizione che le prove di riutilizzo siano condotte mantenendo una temperatura di 25°C per le prime quattro ore e poi portando a 130°C per favorire la conversione di HMFCa in FDCA²⁴.

¹ J.N. Chieda, G.W. Huber and J.A. Dumesic, "Liquid phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7164.

² BP Statistical Review of Energy **2006**

http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uuk_English/publications/energy_reviews_2006/STAGING/local_assets/downloads/powerpoint/statistical_review_full_report_slidepak_2006.ppt.

³ M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra, "Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts", *Green Chem.*, **2011**, 13, 520.

⁴ P. Gallezot, "Process options for the catalytic conversion of Renewable into bioproducts" in "Catalysis of renewables: from feedstock to energy production", edited by Gabriele Centi e Ritger A. van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA Weinheim, **2007**, 53.

⁵ P.T. Anastas and J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**, 30.

⁶ "Esempio di una bioraffineria di prima generazione", *www.biorefinery.ws*, **2010**.

⁷ A. Charlton, R. Elias, S. Fish, P. Fowler and J. Gallagher, "The biorefining opportunities in Wales: understanding the scope for building a sustainable, biorenewable economy using plant biomass", *Chem. Eng. Res. And Prac.*, **2009**, 87, 1147.

⁸ J.J.Bozell and G.R. Petersen "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US department of energy's "Top 10" revisited", *Green Chem.*, **2010**, 12, 539.

⁹ J.Y. Zhu and X.S. Zhuang, "Conceptual net energy output for biofuel production from lignocellulosic biomass through biorefining", *Progress in energy and combustion science*, **2012**, 38, 583.

¹⁰ A. Gandini "The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology", *Green Chem.*, **2011**, 13, 1061.

¹¹ A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411.

¹² M.J. Antal, W.S.L. Mok and G.N. Richards, "Mechanism of formation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose", *Carbohydr. Res.*, **1990**, 199, 91.

¹³ K.I. Shimizu, R. Uozumi and A. Satsuma, "Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods", *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 1849.

¹⁴ F. Yang, Q. Liu, X. Bai and Y. Du, "Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalysts", *Bioresour Technol.*, **2011**, 102, 3424.

¹⁵ M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, T.M. Aida, C. Levy and K. Sue, "Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K", *Carbohydr. Res.*, **2005**, 340, 1925.

¹⁶ S.P. Utami and N.S. Amin, "Optimization of glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural using [BMIM]Cl with ytterbium triflate", *Ind. Crops and Prod.*, **2012**, 41, 64.

-
- ¹⁷ R. Villard, F. Robert, I. Blank, G. Bernardinelli, T. Soldo and T. Hofmann, *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, 51, 4040.
- ¹⁸ D.M. Alonso, J.Q. Bond and J.A. Dumesic, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1493.
- ¹⁹ A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade and C.A. Afonso "5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications", *Green Chem.*, **2011**, 13, 754.
- ²⁰ C. Moreau, M.N. Belgacem and A. Gandini, *Top. Catal.*, **2004**, 7, 11.
- ²¹ T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutchings and F. Cavani "Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold-copper nanoparticles", *Green Chem.*, **2011**, 13, 2091.
- ²² M.A. Lilga, M.T. Hallen, J. Hu, J.F. White and M.J.Gray, US Patent 20080103318.
- ²³ Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodley, C.H. Christensen and A. Riisager, "Gold-catalysed aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural in water at ambient temperature", *ChemSusChem*, **2009**, 2, 672.
- ²⁴ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, "Biomass into Chemicals: Aerobic oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with gold nanoparticle catalysts", *ChemSusChem*, **2009**, 2, 1138.
- ²⁵ A. Abad, P. Concepcion, A. Corma, and H. Garcia, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 4134.

Capitolo 2

Catalizzatori a base di nanoparticelle di oro

2.1 Introduzione

Per molti secoli si è pensato che l'oro fosse semplicemente un metallo prezioso senza alcuna proprietà chimica; l'oro, infatti, come materiale bulk non presenta interessante attività e, per questo motivo, è sempre stato considerato un metallo poco interessante dal punto di vista chimico. Il fatto che l'oro, come acquisito negli anni '80, potesse comportarsi da catalizzatore per alcune reazioni, ha aperto nuovi orizzonti di ricerca su catalizzatori attivi per potenziali applicazioni quali ossidazione di CO, sintesi di H₂O₂, sintesi di vinil cloruro e ossidazione di alcoli¹.

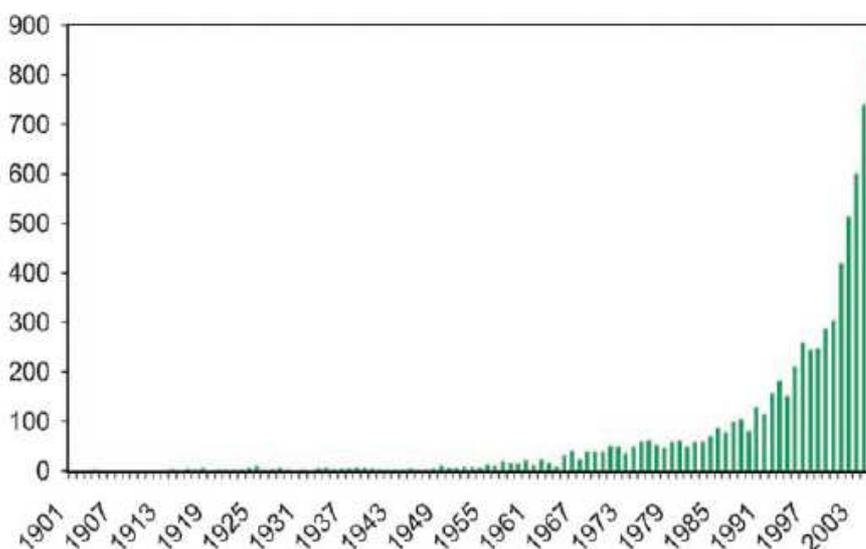


Figura 2-1 Numero di pubblicazioni su catalizzatori eterogenei a base di oro dal 1900 a maggio 2006¹.

2.2 Proprietà dell'oro

L'oro è l'elemento chimico con numero atomico 79 ed è un metallo di transizione tenero, pesante, duttile e malleabile di colore giallo. Tuttavia passando da materiale bulk a materiale nanoparticellare cambiano tante caratteristiche, prima tra tutte il colore. Le dimensioni degli aggregati atomici influenzano l'interazione esistente tra luce e materia; la lunghezza d'onda trasmessa e percepita dall'occhio umano muta al variare della grandezza, determinando così una variazione del colore della sospensione nanoparticellare, come mostrato in Figura 2-2.

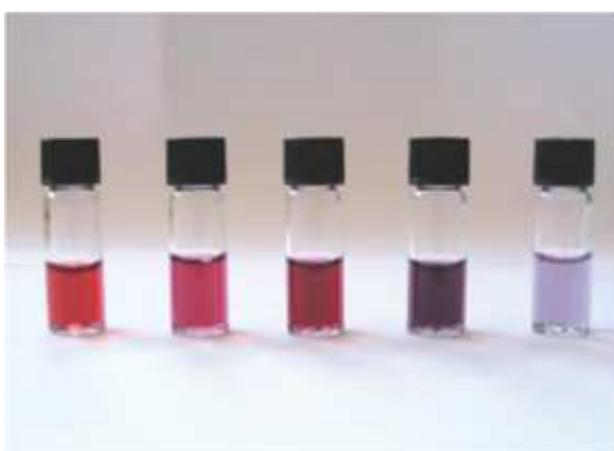


Figura 2-2 Soluzioni colloidali di nano particelle di oro di diverse dimensioni².

Le dimensioni influenzano anche il punto di fusione e la reattività: in presenza di aggregati più piccoli, si verifica un aumento dell'area superficiale disponibile e di conseguenza la reattività mentre diminuisce il punto di fusione. Per questo motivo l'oro risulta chimicamente attivo solo se in forma di nanoparticelle.

Per poter comprendere meglio le proprietà catalitiche dell'oro, è necessario prendere in considerazione la sua struttura elettronica ($5d^{10}6s^1$). Il comportamento chimico, infatti, è strettamente collegato all'elevata energia di ionizzazione: l'oro, infatti, è spinto ad acquistare un elettrone aggiuntivo per completare l'orbitale 6s, piuttosto che perdere l'elettrone presente. Le differenze

tra gli elementi 4d e 5d (Cu e Ag) ed i loro composti possono essere spiegati dalla diversa energia di ionizzazione³.

Inoltre, è necessario tener presente anche gli effetti relativistici: l'oro, infatti, avendo un nucleo molto pesante, presenta una contrazione degli orbitali s e p mentre gli orbitali d e f sono espansi. È per questo motivo che l'orbitale 6s risulta maggiormente contratto e stabilizzato.

Per quanto riguarda l'oro, dunque, la contrazione lantanidea e l'effetto relativistico hanno circa uguale importanza, tuttavia quest'ultimo porta effetti maggiormente selettivi sulle dimensioni e sulle energie dei vari gusci elettronici: qui risiede la spiegazione del comportamento chimico dell'oro, non spiegabile in altro modo³.

2.3 Nanoparticelle di oro

L'interesse nei confronti dei catalizzatori a base di oro ha avuto una crescita significativa: infatti è stato osservato che la bassa attività catalitica dell'oro non è una regola universale ma che, al contrario, in circostanze abbastanza specifiche si dimostra estremamente attivo per esempio nella catalisi di reazioni di ossidazione⁴. Tutto cambiò nel 1973 quando Bond e collaboratori⁵ riportarono l'idrogenazione delle olefine su catalizzatori di oro supportato. Una decina d'anni dopo, Haruta e Hutchings⁶, simultaneamente e indipendentemente l'uno dall'altro, descrissero l'oro come uno straordinario catalizzatore per alcune reazioni: il primo provò tale affermazione tramite ossidazione di CO, mentre il secondo testò il catalizzatore per l'idroclorurazione di etino in vinil cloruro. In entrambi i casi si pensò inizialmente che l'elevata attività catalitica risultasse da un nuovo tipo di ossido composito, ma poi si scoprì, tramite dettagliate analisi al microscopio, che la fase realmente attiva era data da nanoparticelle superficiali di oro con diametro non superiore ai 4 nm⁶. È stato infatti dimostrato che, per quanto riguarda catalizzatori supportati su ossidi, i valori maggiori di attività catalitica sono dati da nanoparticelle di oro di dimensioni minori di 5 nm, con picchi a valori di 2-3 nm in diametro, mentre andando a valori di dimensioni crescenti, l'attività cala drasticamente⁷.

Non sempre, però, l'aumento di dimensioni delle nanoparticelle porta a conseguenze indesiderate: sono state esaminate, a tal proposito, le proprietà catalitiche di oro supportato su SiO₂ per l'ossidazione selettiva di etanolo tramite ossigeno molecolare⁸. Per studiare la dipendenza dall'attività dal diametro medio, sono stati sintetizzati tre catalizzatori con nanoparticelle di diametro rispettivamente di 3,5, 6,3 e 8,2 nm, tutti caricati allo 0,5% in peso. Dal grafico riportato in Figura 2-3 si può notare come le particelle più piccole non esibiscano l'elevata attività catalitica osservata con le particelle a 6,3 nm; inoltre le particelle con diametro di 3,5 nm e di 8,2 nm presentano basse conversioni in etanolo, ma una selettività più elevata in acetaldeide⁸. Dunque, risulta sempre opportuno trovare una dimensione media degli aggregati atomici che fornisca il giusto compromesso tra una buona attività catalitica ed un altrettanto buona selettività nel prodotto desiderato.

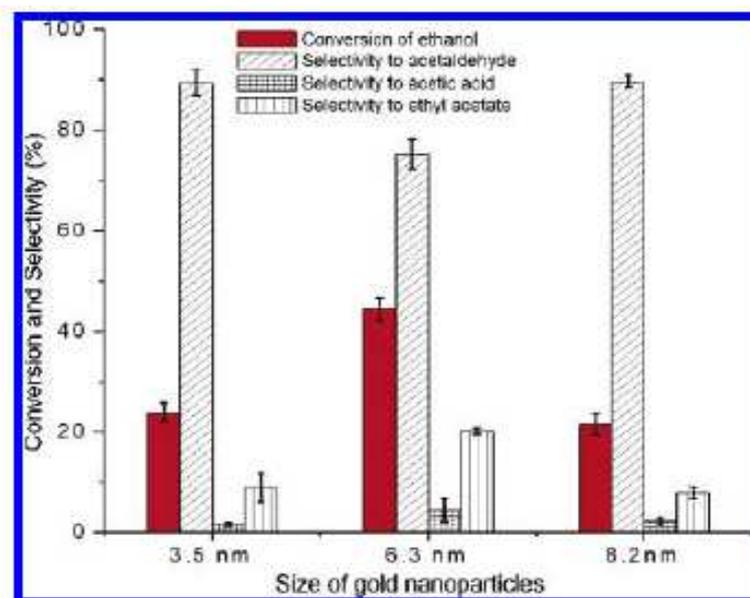


Figura 2-3 Dipendenza dell'attività catalitica dalle dimensioni delle nano particelle nell'ossidazione di etanolo a 200°C tramite O₂⁸.

2.3.1 Supporto

Il metodo principalmente utilizzato nella preparazione di catalizzatori eterogenei supportati è l'incipient wetness impregnation, ovvero impregnazione a umido del supporto. Risulta di fondamentale importanza, come per qualsiasi

metodo utilizzato, favorire una ottimale interazione tra supporto sottostante e le nanoparticelle di metallo depositate sulla superficie, altrimenti il rischio presumibile potrebbe essere una perdita di attività catalitica⁹. E' risultato evidente, infatti, che il sito catalitico dove effettivamente avviene la reazione desiderata sia il punto di contatto tra le piccole particelle di oro ed il supporto sottostante. E' stato notato, infatti, che grandi particelle di oro non supportate risultano scarsamente attive o addirittura inattive, a differenza delle stesse supportate, in uguali condizioni di reazione⁷. Le nanoparticelle presentano un grande numero di insaturazioni, responsabili della specifica attività e selettività chimica. Un'ulteriore promozione dell'attività catalitica potrebbe derivare da eventuali siti di insaturazione presenti proprio sul supporto stesso; sono state fatte diverse prove su svariati ossidi, come TiO_2 e Al_2O_3 , ma le prestazioni migliori le ha offerte CeO_2 ⁹. Infatti, su questo ossido, le insaturazioni possono essere intese come siti difettivi, principalmente vacanze di atomi di ossigeno, che trasformano la formula da una teorica CeO_2 ad una effettiva CeO_{2-x} , essendo x un valore correlato alle vacanze di ossigeno e alla presenza di Ce^{3+} ⁹. Quando particelle metalliche come l'oro vengono depositate sul supporto si osserva, come immediata conseguenza, l'aumento della popolazione dei siti difettivi, che mette in risalto particolari proprietà, quali la capacità di adsorbimento di ossigeno, ed esalta le proprietà redox della coppia $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$. La ceria, infatti, grazie alle vacanze di ossigeno, è in grado di ri-adsorbire ossigeno in condizioni ossidanti e di rilasciarlo in condizioni riducenti¹⁰, il che favorisce un processo di ossidazione parallelo a quello fornito dalla reale fase attiva. In aggiunta, il carattere acido di Lewis degli atomi di cerio non completamente saturati, procura benefici per l'ossidazione di gruppi alcolici. In ultimo, tali siti difettivi favoriscono un'ottimale interazione con l'oro nanoparticellare⁹.

2.3.2 Effetto dello stabilizzante

Un sistema nanoparticellare è un sistema estremamente instabile, dove qualsiasi leggera oscillazione può causare agglomerazione e, di conseguenza, aumento delle dimensioni delle nanoparticelle. Questo fenomeno si verifica

maggiormente con nanoparticelle di piccole dimensioni. La scelta dell'agente stabilizzante risulta essere, quindi, di fondamentale importanza per ottenere aggregati atomici col minor diametro possibile. Gli stabilizzanti utilizzati sono generalmente polimeri organici (es. PVA, PVP), in grado di adsorbirsi sulla superficie degli aggregati e creare ingombro sterico, che mantiene la distanza tra le nano particelle ed evita fenomeni di aggregazione. Uno degli stabilizzanti più utilizzati è il PVP (N-vinil-2-pirrolidone), un polimero organico che funge da stabilizzante permettendo la sintesi di nanoparticelle con sufficiente area superficiale, anche in solventi polari come l'acqua¹¹. Tuttavia, una volta impregnato il supporto solido e ottenuto il catalizzatore eterogeneo, lo strato organico resta e potrebbe fungere da schermo per gli aggregati metallici che, altrimenti, darebbero maggiore contributo all'attività catalitica⁵. Può risultare utile, quindi, effettuare trattamenti termici sui catalizzatori ottenuti, per poter eliminare parte di questo strato organico e aumentare le rese di reazione.

I rapporti PVP/metallo utilizzati sono molto elevati (da 20 a 6000) e si riscontra, all'aumentare della concentrazione di PVP, una diminuzione delle dimensioni particellari, con un incremento della cinetica di reazione. Inoltre si può osservare come l'aumento del rapporto PVP/precursore non determini solo variazioni di dimensioni, ma anche di forma. In presenza di un elevato rapporto PVP/metallo si ha la formazione di particelle sferiche monodisperse, al contrario si ottengono particelle più grandi, polidisperse e anisotrope¹².

Anche la lunghezza della catena di polivinilpirrolidone influisce su forma, dimensioni e colore delle nanoparticelle; generalmente con catene corte si ottengono piccole nanoparticelle sferiche, mentre aumentando il peso molecolare del PVP si ottiene un aumento del diametro medio delle particelle. Questo accade perché la presenza di una catena polimerica più lunga favorisce la crescita delle nanoparticelle su piani cristallografici preferenziali, dando così origine a particelle dalla forma allungata o poligonale¹².

2.4 Sintesi di nanoparticelle

L'interesse, in campo scientifico, nei confronti delle particelle metalliche di dimensioni nanometriche, ha assunto sempre maggiore rilevanza per

l'innovazione tecnologica di campi definiti tradizionali quali materiali ceramici, catalizzatori e settore elettronico.

Le molteplici proprietà delle nanoparticelle, dicasi proprietà ottiche, conduttive, magnetiche e catalitiche, hanno suscitato interesse in campo scientifico ed industriale, per i quali si intravedono diverse possibilità di applicazione, quali sensoristica, supporti magnetici, displays, celle a combustibile, additivi per carburanti, dispositivi di diagnostica per il settore medico e quant'altro.

Tra tutti i sistemi nanometrici conosciuti, le nanoparticelle di oro hanno suscitato enorme interesse grazie alla semplicità dei metodi di sintesi, alla loro stabilità e alle interessanti caratteristiche osservate. L'oro nanoparticellare, infatti, è stato oggetto di numerose ricerche in quanto risulta particolarmente attivo per la catalisi di molte reazioni di ossidazione e di riduzione; per di più, l'oro risulta essere il metallo nobile più stabile in dimensioni nanometriche e tutto ciò, unito alla sua vasta chimica superficiale, ha favorito lo studio e l'ottimizzazione di procedimenti sintetici e di tecniche di caratterizzazione di tale materiale.

La scelta del metodo di sintesi delle nanoparticelle è fondamentale in quanto le principali proprietà, quali forma e dimensioni degli aggregati in sospensione, dipendono da esso. È possibile quindi ottimizzare i vari stadi del procedimento sintetico a seconda delle proprietà che si vogliono conferire al materiale finale controllando i seguenti parametri:

- dimensioni delle particelle
- forma
- distribuzione delle dimensioni
- composizione
- grado di agglomerazione (nel caso siano sistemi colloidali).

2.4.1 Sintesi di nanoparticelle monometalliche

Le principali vie di sintesi dei nanomateriali attualmente studiate sono:

- metodo sol-gel
- microemulsione
- sintesi idrotermale
- reazioni in fase vapore
- sintesi in polioli
- sintesi in acqua

Nonostante la rilevanza storica di tutti i metodi di sintesi sopra elencati, i principi fondamentali della green chemistry hanno portato a sviluppare un procedimento sintetico a basso impatto ambientale, che prevede l'utilizzo di reagenti e solventi economici e non tossici assieme a composti di natura rinnovabile. A tal proposito sono stati messi a punto procedimenti sintetici in fase acquosa, usando glucosio come riducente. La sintesi di nanoparticelle metalliche in acqua prevede la presenza di agenti riducenti e additivi protettivi in grado di prevenire l'aggregazione delle nanoparticelle formate: a seconda dell'additivo introdotto la repulsione generata può essere di tipo sterico o elettrostatico.

Vi sono poi alcuni casi in cui è lo stesso agente riducente, introdotto in largo eccesso, che può fungere anche da protettivo: è possibile effettuare la riduzione di Au^{3+} in ambiente acquoso utilizzando il glucosio nella doppia funzione di riducente e stabilizzante con un meccanismo di protezione di tipo elettrostatico¹³.

Nonostante il β -D-glucosio sia uno zucchero riducente, si utilizza in fase di sintesi una certa quantità di base per aumentare il pH della soluzione contenente il precursore: l'aggiunta di NaOH, di fatto, incrementa notevolmente il potere riducente del glucosio permettendo di ottenere nanoparticelle più piccole. La quantità di riducente è un fattore fondamentale per il controllo delle dimensioni delle nanoparticelle; aumentando la quantità di riducente, infatti, viene favorito il processo di nucleazione a scapito di quello di accrescimento dei cristalli, ottenendo come risultato particelle di dimensioni più piccole ricoperte da glucosio in eccesso, che ne previene l'aggregazione.

Nel seguente schema di reazione lo zucchero è rappresentato in forma aperta, anche se in soluzione acquosa lo si trova in forma ciclica.

formazione di legami metallo-metallo. L'analisi XRD (diffrazione ai raggi X) mette in luce con chiarezza questa differenza: per le strutture eterogenee e per quelle core/shell si possono osservare i riflessi tipici di entrambi i metalli che compongono il sistema, mentre per le leghe si osserva lo spostamento di tali riflessi.

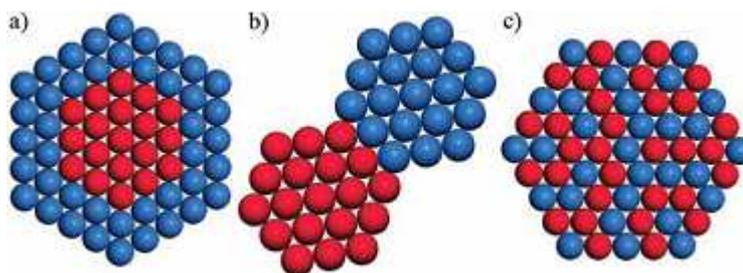


Figura 2-4 Differenti strutture delle particelle bimetalliche: a) core/shell; b) strutture eterogenee; c) struttura intermetallica o lega¹⁴.

Da evitare è la nucleazione separata dei due metalli: favorendo una opportuna separazione tra gli stadi di nucleazione e crescita, è possibile ottenere cristalli monodispersi¹⁵. Bisogna, però, porre particolare attenzione alle condizioni di reazione e all'opportuno dosaggio dei reagenti, in particolare dell'agente riducente: infatti più il riducente è forte, più risulta difficile controllare il processo di riduzione. Tuttavia, anche in questo caso, è possibile modificare le condizioni di reazione e, dunque, ottimizzare i processi di nucleazione e crescita dei cristalli, aggiungendo all'ambiente di reazione un opportuno legante polimerico. In questo modo si possono utilizzare anche riducenti forti, come NaBH_4 , non utilizzabile da solo.

Per ultimo va detto che esiste la possibilità di sintetizzare sistemi bimetallici con diverso rapporto molare, semplicemente cambiando il rapporto molare tra i precursori.

2.4.3 Sintesi di nanoparticelle Au-Cu

L'impatto delle nanoparticelle nel mondo scientifico è sempre maggiore, e maggiore è l'interesse man mano che aumenta il numero di componenti¹⁶: sono stati, dunque, testati catalizzatori bimetallici come leghe Au-Ag, ma in particolare

ha suscitato grande interesse il sistema bimetallico Au-Cu, che mostra ottime proprietà in svariati campi, quali catalisi, sensori, produzione di energia e tanto altro ancora¹⁶. I possibili metodi di sintesi sono numerosi: per esempio sono stati preparati tali sistemi bimetallici supportati su silice partendo da $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$; il sale è stato prima sciolto in una miscela di ottadecene, acido oleico e oleilammina; alla soluzione è stato poi aggiunto Au/SiO₂ e il tutto è stato mantenuto sotto agitazione in atmosfera di Ar. La temperatura, inizialmente mantenuta a 120°C per eliminare l'acqua in eccesso, è stata poi alzata a 305°C per un'ora e mezzo; una volta terminato il trattamento termico, il tutto è stato lavato ripetutamente con metanolo ed essiccato all'aria¹⁷. La Figura 2-5 mostra come i successivi trattamenti termici abbiano permesso il passaggio da una struttura eterogenea ad una lega omogenea supportata.



Figura 2-5 Il processo di trasformazione del catalizzatore bimetallico supportato su SiO₂: da sistema eterogeneo a lega attraverso trattamenti termici in serie¹⁷.

Un altro metodo di sintesi, simile al precedente, prevede il mescolamento, a temperatura ambiente e in atmosfera di N₂, di due soluzioni contenenti i precursori; una volta ottenuta una soluzione omogenea (in metanolo), stabilizzata da PVP, viene addizionata una soluzione contenente NaBH₄ come riducente¹⁶: immediatamente, si forma una dispersione omogenea del sistema bimetallico desiderato, con diametri medi al di sotto della soglia critica di 10 nm, soglia al di là della quale viene compromessa l'attività catalitica.

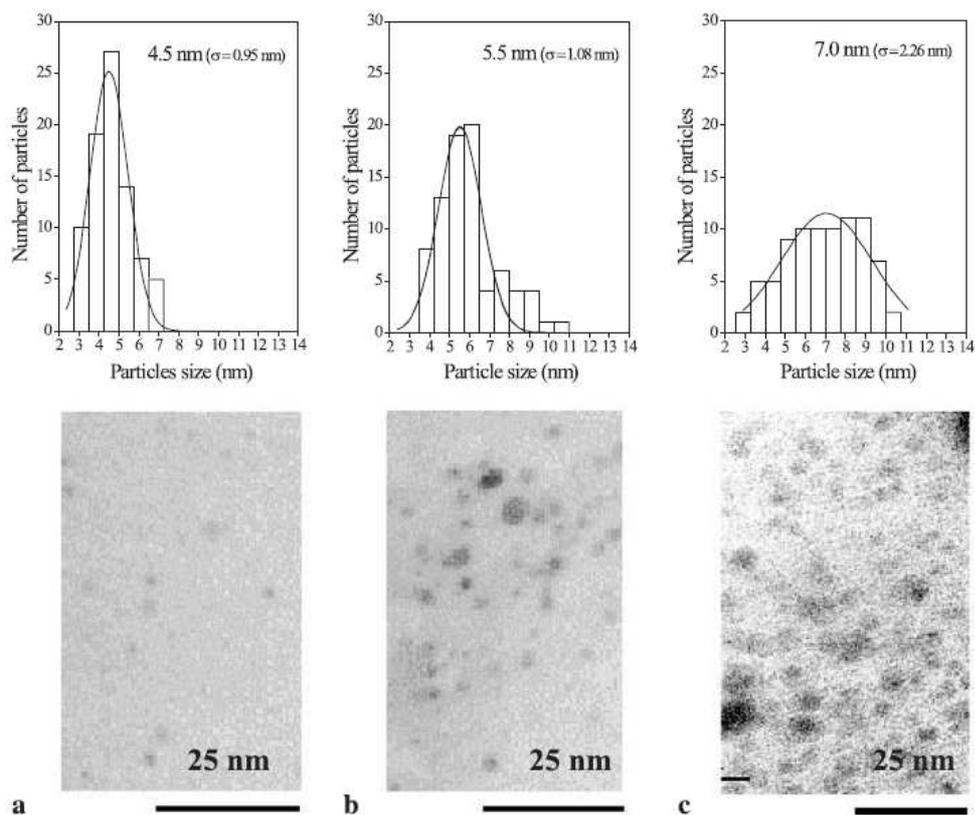


Figura 2-6 immagini TEM e dimensioni delle nano particelle mono e bimetalliche: a) Au; b) Au_3Cu_1 ; c) Au_1Cu_1 ¹⁶.

I sistemi bimetallici oro-rame presentano una struttura in lega con una distribuzione non omogenea dei due metalli: è evidente, infatti, un certo grado di segregazione del rame verso l'interno e dell'oro verso la superficie. La miscelazione atomica e il grado di segregazione sono determinati da molteplici fattori quali la minimizzazione dell'energia superficiale, l'efficienza di impaccamento atomico e la formazione di strutture che possono essere favorite da forti interazioni Au-Au e Au-Cu.

2.5 Preparazione di catalizzatori supportati

Come già detto in precedenza, la natura del supporto ed il metodo di preparazione hanno un ruolo fondamentale sulla attività catalitica. Molti sono i supporti che favoriscono una buona dispersione della fase attiva e, di conseguenza, buoni valori di attività catalitica, ma quelli principalmente studiati risultano essere CeO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 ⁷. Uno dei metodi più utilizzati per la sintesi

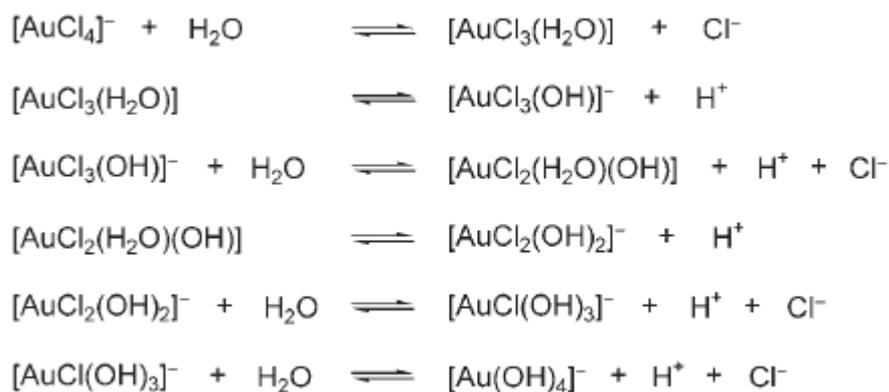
dei catalizzatori supportati è l'impregnazione: qui, il supporto viene impregnato sotto agitazione con una soluzione di precursori. Alla relativa semplicità di tale metodo fa riscontro, tuttavia, un eccessivo diametro medio delle particelle ottenute.

Per ovviare, si è proceduto alla messa a punto di metodi di sintesi più specifici che favoriscano la formazione di aggregati di dimensioni minori: il metodo più impiegato è quello di deposizione e precipitazione, che utilizza una base (NaOH o urea) che favorisca la precipitazione del sale in microcristalli sul supporto.

La preparazione di catalizzatori per deposizione e precipitazione richiede un controllo accurato delle seguenti variabili di processo:

- la concentrazione della soluzione di precursori
- il rapporto tra il volume della soluzione di precursore (e della sua concentrazione) e la massa di supporto
- il tipo di supporto utilizzato (area superficiale, acidità, porosità, fase cristallina)
- la base scelta per neutralizzare la soluzione di precursori
- la temperatura
- il pH, sia al momento dell'aggiunta del supporto, sia nel corso della reazione
- il tempo e la temperatura necessaria alla deposizione
- il metodo di filtrazione, lavaggio ed essiccamento
- le condizioni di calcinazione
- l'eventuale sensibilità dei precursori alla luce

Riferendosi a catalizzatori a base di oro, un fattore critico per questa procedura di preparazione è risultato essere la natura della specie contenente Au al momento della reazione con il supporto. E' importante, quindi, valutare il tipo di specie presenti in soluzione al variare del pH. Per questo motivo sono stati effettuati degli studi sull'idrolisi di AuCl_4^- , che procede attraverso una serie di stadi di equilibrio all'aumentare del pH della soluzione⁶.



Schema 2-2 idrolisi dell'anione $[\text{AuCl}]^-$ all'incremento del valore di pH⁶.

Dallo Schema 2-2 si evince che il pH della soluzione varia all'avanzare della reazione di idrolisi; il valore del pH finale è un parametro fondamentale al fine di ottenere il catalizzatore ricercato. Un meccanismo elettrostatico sta alla base della deposizione dell'oro sul supporto: a bassi valori di pH la superficie dell'ossido di base è carica positivamente mentre le specie in soluzione sono cariche negativamente⁶. In queste condizioni, essendo favorito il processo di crescita a discapito di quello di nucleazione, si arriva alla formazione di particelle di elevate dimensioni, che presentano una bassa attività catalitica. Aumentando il pH risulta rallentato il meccanismo di deposizione che da come esito diametri di dimensioni inferiori e di conseguenza il catalizzatore sarà maggiormente attivo.

È inoltre possibile ottenere catalizzatori a base di oro per deposizione di complessi organometallici e di colloidali. I composti organometallici, come le fosfine, pur dovendo essere sintetizzati in solventi organici, presentano alcuni vantaggi per quanto riguarda il loro utilizzo nella sintesi delle nanoparticelle: tra questi l'assenza di cloro e la facilità di eliminazione del controione presente, avendo cura di rispettare alcune restrizioni, quali supporto anidro, evaporazione finale del solvente e stoccaggio sotto vuoto e in atmosfera controllata del catalizzatore finale.

Completata la procedura si effettua un trattamento termico che origina particelle di grandi dimensioni, mentre utilizzando acetone come solvente nella soluzione dei precursori le particelle ottenute si presentano con dimensioni inferiori. Infatti, durante il trattamento termico, lo ione precursore si decompone

assieme all'idrossido, facilitando l'interazione oro-supporto: questo significa che la specie attiva ha una minore mobilità in fase di riscaldamento ed una minore propensione alla sinterizzazione.

La forma e le dimensioni medie degli aggregati sono, quindi, parametri controllabili ed ottimizzabili. La preparazione prevede pochi e semplici passaggi: immersione del supporto nella sospensione colloidale delle particelle metalliche, seguita da lavaggio ed essiccamento. È necessario controllare numerosi parametri, come ad esempio la natura e la concentrazione dello stabilizzante, il rapporto stabilizzante/oro e la natura del supporto, per evitare che si verifichi un indesiderato aumento nella dimensioni delle particelle metalliche.

2.6 Trattamenti termici

Nella sintesi dei diversi tipi di nanoparticelle viene usata una ben determinata quantità sostanze organiche, derivante dall'utilizzo dell'agente riducente, per ottenere atomi allo stato metallico, e dall'utilizzo dello stabilizzante. In particolare, nel caso di catalizzatori bimetallici, messi a confronto con i corrispondenti monometallici, può aumentare la quantità di sostanze organiche utilizzate, sia perché le particelle su nanoscala devono essere mantenute distanti per favorirne la stabilità, sia perché i metalli possono avere un potenziale di riduzione diverso tra loro. Nel caso, ad esempio, del sistema bimetallico Au-Cu, il rame presenta un potenziale di riduzione più elevato di Au: quindi, a fronte di un aumento di Cu in sospensione, fa riscontro una maggior quantità di riducente per evitare di avere metalli in forma ionica; inoltre le nanoparticelle sono più instabili e richiedono una maggior quantità di stabilizzante per restare in sospensione.

Lo strato organico, rimasto sulle particelle dopo la fase di deposizione sul supporto, potrebbe bloccare il sito attivo, rendendo difficoltoso il contatto con il substrato; è per questo motivo che risulta importante studiare in che modo i trattamenti termici favoriscano l'eliminazione dell'organico residuo.

Lo studio del trattamento termico è finalizzato a trovare il giusto compromesso tra alcuni effetti sinergici che si manifestano contemporaneamente: mentre, da un lato, l'aumento della temperatura di trattamento porta ad una maggiore perdita di componenti organici, con

conseguenti benefici per l'attività catalitica, dall'altro si possono riscontrare svariati problemi, quali sintering di nanoparticelle, formazione di leghe superficiali, segregazione e ossidazione di metalli in superficie. In particolare la sinterizzazione dei metalli è fortemente dipendente dalla temperatura, in quanto l'aumento di quest'ultima porta ad una sempre maggiore coalescenza delle particelle: quest'effetto si ripercuote sull'attività, diminuendola⁷.

Per evitare di effettuare trattamenti in condizioni troppo spinte, è utile fissare una temperatura massima alla quale effettuare le calcinazioni, dettata dalla necessità di evitare fusione di metalli e agglomerati di dimensioni eccessive. Considerando poi trattamenti termici su scala industriale, un ulteriore limite si riscontra dal punto di vista economico: portare i catalizzatori a temperature troppo elevate potrebbe risultare, oltre che inutile, troppo dispendioso e quindi influire negativamente sui costi totali della reazione.

La rimozione dello stabilizzante polimerico e il contemporaneo mantenimento delle caratteristiche quali dispersione, composizione e dimensioni delle nanoparticelle rappresenta, dunque, il principale obiettivo per la formazione e l'utilizzo di questi catalizzatori eterogenei. Tutto ciò consiste nel trovare la temperatura di trattamento più bassa possibile, che permetta una sufficiente rimozione dello strato organico e che, al contempo, mantenga l'integrità della fase attiva⁷.

Nello studio dei trattamenti termici su nanoparticelle di Pt stabilizzate da PVP, per esempio, sono state notate notevoli differenze tra decomposizione dello strato organico puro e, nelle stesse condizioni termiche, dello stesso strato organico in presenza di nanoparticelle: in quest'ultimo caso, la temperatura di inizio decomposizione risulta più bassa e anche la perdita in peso è minore¹¹. Nel dettaglio, è stato effettuato un trattamento termico a 600°C sotto flusso di azoto sia sulle nanoparticelle di Pt stabilizzate da PVP che sul solo polimero, ed è stato notato che la decomposizione dell'organico avviene a temperatura inferiore per il campione Pt-PVP¹¹. Inoltre la perdita in peso del campione contenente le nanoparticelle è inferiore rispetto a quella del solo polimero, come mostrato in Figura 2-7. Inoltre, è stato osservato tramite analisi TEM che le dimensioni delle nanoparticelle raddoppiano a seguito del trattamento termico, rimanendo comunque al di sotto della dimensione massima al di là della quale si ha un calo

dell'attività catalitica. Tutto ciò porta a pensare che l'organico residuo funga, comunque, da stabilizzante e che le nanoparticelle di Pt agiscano da catalizzatori nel processo di decomposizione dello strato organico¹¹.

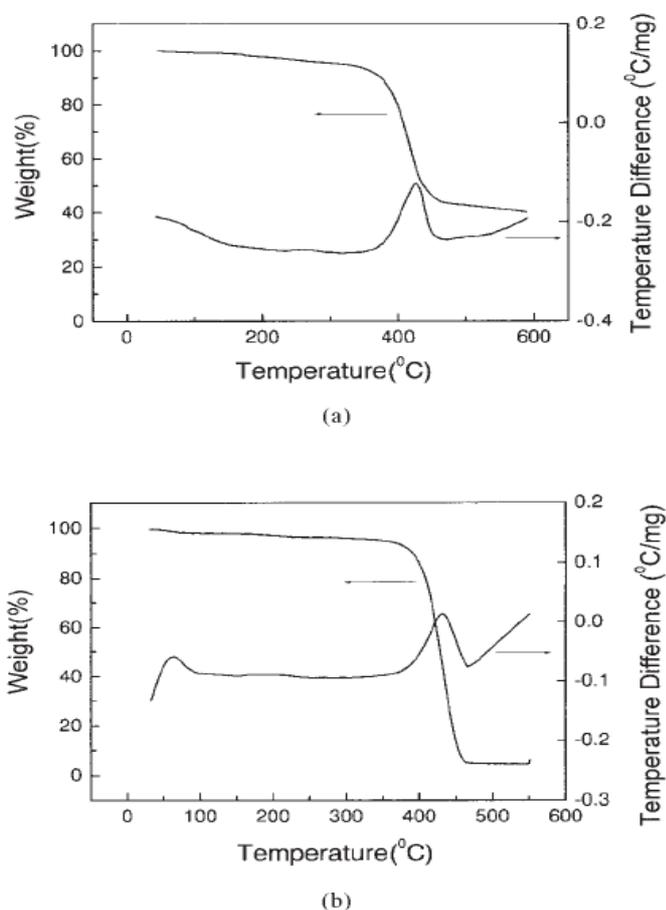


Figura 2-7 a) curve TG-DTA delle nanoparticelle di Pt ricoperte da PVP; b) curve TG-DTA di PVP puro¹¹.

Sono stati inoltre studiati gli effetti dei trattamenti termici su catalizzatori eterogenei composti da nanoparticelle bimetalliche Au-Pd supportate su Al_2O_3 . Questo sistema bimetallico risulta particolarmente problematico da trattare a causa della facile tendenza alla segregazione di questi due metalli quando sono in contatto tra loro¹⁸: è stato notato, infatti, che dopo la calcinazione le particelle mostrano un arricchimento superficiale di Pd, oltre a un parallelo sintering delle particelle di Pd sulla superficie¹⁸. Nel dettaglio sono state effettuate due diverse calcinazioni per osservare l'effetto provocato da differenti trattamenti termici. La prima calcinazione è stata condotta a 500°C per 5 ore in aria; la perdita di organico si attesta intorno al 34%, ma le dimensioni medie degli aggregati

metallici crescono drammaticamente oltre i 10 nm, causando una diminuzione dell'attività catalitica¹⁸. La seconda calcinazione è stata condotta a temperatura inferiore, ovvero 300°C, per lo stesso tempo: la perdita di organico risulta simile al caso precedente, ma l'incremento delle dimensioni risulta inferiore e non vengono riscontrati problemi di segregazione superficiale, effetto invece notato nella prima calcinazione. In sostanza, le particelle trattate a 300°C risultano essere cataliticamente più attive delle corrispondenti non trattate e rimangono invariate struttura e composizione della fase attiva: ciò rende la temperatura di 300°C ideale per l'ottimizzazione del trattamento termico¹⁸.

Altri studi di calcinazione sono stati effettuati su campioni di Au su titania, un ottimo catalizzatore eterogeneo per l'ossidazione in fase liquida del glicerolo. Il campione è stato calcinato in aria a 450°C per ottenere particelle di oro allo stato metallico; tale trattamento termico riduce i siti allo stato ionico, ma provoca il drammatico incremento del diametro medio degli aggregati atomici, che passa da un valore di pochi nm a oltre 25 nm¹⁹. È stato recentemente dimostrato che, per questo tipo di reazione, un progressivo incremento delle dimensioni delle particelle porta a una diminuzione dell'attività, con un contemporaneo aumento della selettività per ottenere glicerato come prodotto¹⁹.

I trattamenti termici molto spesso vengono effettuati anche per incrementare la stabilità dei catalizzatori eterogenei e, dunque, aumentare il numero di possibili riutilizzi. Ad esempio, calcinando a 400°C un catalizzatore a base di nanoparticelle di Au-Pd, utilizzato per la sintesi di acqua ossigenata, si osserva una variazione di struttura: le particelle vicine tra loro tendono a formare una lega Au-Pd e, dunque, la composizione delle particelle diventa dipendente dalla temperatura del trattamento termico²⁰. In generale, più sono piccole le particelle, più la particella stessa si arricchisce in Pd e si impoverisce di Au; non si riscontra la presenza di nanoparticelle di Au puro. Nonostante tali variazioni di struttura, il catalizzatore eterogeneo trattato a 400°C può essere riutilizzato senza perdita di attività catalitica: le analisi rivelano che sul calcinato non si ha perdita di metalli dalla superficie durante l'utilizzo²⁰, come accade per il catalizzatore essiccato.

Lo stesso tipo di fase attiva è stata supportata su Al₂O₃ per studiare i diversi comportamenti tra catalizzatore essiccato e calcinato in termini di stabilità e attività catalitica. Il catalizzatore essiccato si è rivelato essere un sistema molto

complesso consistente di nanoparticelle monometalliche altamente disperse di Pd e Au e, in minima parte, di particelle di dimensioni maggiori composte da una lega omogenea dei due metalli²¹. Dopo la calcinazione, le particelle iniziano ad esibire un arricchimento superficiale in Pd e un' aggregazione delle particelle di Pd disperse sul supporto; entrambi gli effetti diventano più pronunciati man mano che cresce la temperatura alla quale viene effettuato il trattamento termico²¹. I fenomeni di sintering e segregazione superficiale del Pd durante il trattamento termico risultano disastrosi in termini di resa in perossido. Tuttavia, la calcinazione risulta necessaria al fine di produrre un catalizzatore stabile e riutilizzabile in quanto è stato osservato un corposo fenomeno di leaching dei metalli dalla superficie del supporto durante il primo utilizzo del catalizzatore non calcinato, fenomeno da limitare per evitare una troppo rapida disattivazione del catalizzatore stesso²¹.

Esiste un ulteriore motivo per cui si effettuano trattamenti termici, ovvero liberare il catalizzatore da molecole che ne possono inibire l'attività. Il sistema Au-TiO₂, per esempio, utilizzato essiccato per l'ossidazione di monossido di carbonio a CO₂, risulta essere tendenzialmente inattivo, mentre la sua attività cresce in maniera esponenziale se, subito prima della suddetta reazione, viene trattato in flusso di ossigeno puro a 400°C²²: tali risultati indicano che le molecole d'acqua adsorbite sulla superficie del catalizzatore si sostituiscono alle molecole di CO che dovrebbero essere adsorbite, avvelenando la maggior parte dei siti attivi e portando ad una drastica perdita in attività. Il beneficio portato dal trattamento termico comporta, però, la necessità di effettuare il trattamento subito prima della reazione e di non lasciare passare tempo tra il trattamento e la reazione per evitare un ulteriore avvelenamento.

-
- ¹ M. Haruta, "Gold rush", *Nature*, **2005**, 437, 1098.
- ² A. Lolli, "Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale", *tesi di laurea specialistica in chimica industriale A.A. 2010-2011*, Università degli studi di Bologna.
- ³ G.C. Bond, C. Louis and D.T. Thompson, "Catalysis by gold", *Imperial College Press*, **2006**, 22.
- ⁴ G.J. Hutchings, "Gold Bulletin", **1996**, 4, 123.
- ⁵ G.C. Bond, P.A. Sermon, G. Webb, D.A. Buchanan and P.B. Wells, *J.Chem.Soc.Chem.Commun*, **1973**, 444.
- ⁶ A.S.K. Hashmi and G.J. Hutchings, "Gold catalysis", *Angew.Chem.Int.Ed.*, **2006**, 45, 7896.
- ⁷ G.C. Bond and D.T. Thompson, "Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide", *Gold bulletin*, **2000**, 33, 41.
- ⁸ N. Zheng and G.D. Stucky, "A general synthetic strategy for oxide-supported metal nanoparticle catalysts", *J.Am.Chem.Soc*, **2006**, 128, 14278.
- ⁹ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, "Biomass into chemicals: one pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria", *J. Catal.* **2009**, 265, 109.
- ¹⁰ S.Scirè, C.Crisafulli, P.M.Riccobene, G.Patanè and A.Pistone, "Selective oxidation of CO in H₂-rich stream over Au/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts: an insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment", *Applied Catal. A: General* **2012**, 417-418, 66.
- ¹¹ Y.K.Du, P.Yang, Z.G.Mou, N.P.Hua and L.Jiang, "Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles", *J.Appl. Polym. Sc.* **2006**, 99, 23.
- ¹² C.E. Hoppe, M. Lazzari, I. Blanco and M. Quintela "Synthesis of Gold and Silver Hydrosols Using Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a Reducing Agent", *Langmuir*, **2006**, 22, 7027.
- ¹³ J.Liu, G. Qin, P. Raveendran and Y. Ikushima, "Facile "green" synthesis, characterization and catalytic function of β -D-glucose-stabilized Au nanocrystals", *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2131.
- ¹⁴ D. Wang and Y. Li, *Adv. Mater* **2011**, 23, 1044.
- ¹⁵ V.K. LaMer and R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
- ¹⁶ U. Pal, J.F. Sanchez Ramirez, H.B. Liu, A. Medina and J.A. Ascencio, "Synthesis and structure determination of bimetallic Au/Cu nanoparticles", *Appl. Phys. A*, **2004**, 79, 79.
- ¹⁷ J.C. Bauer, D. Mullins, M. Li, Z. Wu, E.A. Payzant, S.H. Overbury and S. Dai, "Synthesis of silica supported AuCu nanoparticle catalysts and the effects of pretreatment conditions for the CO oxidation reaction", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 2571.
- ¹⁸ P. Dash, T. Bond, C. Fowler, W. Hou, N. Coombs and R.W.J. Scott, "Rational design of supported PdAu nanoparticle catalysts from structured nanoparticle precursors", *J. Phys. Chem* **2009**, 113, 12719.
- ¹⁹ N. Dimitratos, A. Villa, C.L. Bianchi, L. Prati and M. Makkee, "Gold on titania: effect of preparation method in the liquid phase oxidation", *Appl. Catal. A: General* **2006**, 311, 185.

²⁰ B.E. Solsona, J.K. Edwards, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely and G.J. Hutchings, "Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using Al₂O₃ supported Au-Pd catalysts", *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2689.

²¹ A.A. Herzing, A.F. Carley, J.K. Edwards, G.J. Hutchings and C.J. Kiely, "Microstructural development and catalytic performance of Au-Pd nanoparticles on Al₂O₃ supports: the effect of heat treatment temperature and atmosphere", *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1492.

²² M. Haruta, "Novel catalysis of gold deposited on metal oxides", *Cat. Surv. J.1*, **1997**, 61.

Capitolo 3

Parte sperimentale

3.1 Introduzione

In questo lavoro di tesi sono state studiate le proprietà e l'attività catalitica di catalizzatori a base di nanoparticelle monometalliche di Au e bimetalliche di Au-Cu supportate su CeO₂ e TiO₂ calcinati a diverse temperature.

La sintesi delle nanoparticelle è stata condotta in ambiente acquoso, mediante l'utilizzo del glucosio come agente riducente e polivinilpirrolidone (PVP) come stabilizzante, in presenza di soda.

I catalizzatori sono stati ottenuti tramite incipient wetness impregnation delle sospensioni metalliche su CeO₂ e TiO₂.

I sistemi così sintetizzati sono stati poi calcinati a tre diverse temperature, ovvero 200°C, 300°C e 400°C, per poter osservare l'influenza del trattamento termico sull'attività e sulle caratteristiche chimico-fisiche dei catalizzatori.

Le tecniche utilizzate per la caratterizzazione delle sospensioni metalliche e dei catalizzatori sono le seguenti:

- DLS (Dynamic Light Scattering) per la misura del diametro idrodinamico delle particelle in sospensione;
- misura dell'area superficiale dei catalizzatori mediante teoria BET;
- XRD (X-Ray Diffraction), sul catalizzatore, per la valutazione del tipo di fasi formate e del diametro medio dei cristalliti metallici;
- TEM (Transmission Electron Microscopy) per la stima delle dimensioni medie delle nanoparticelle e per la valutazione del tipo di fasi presenti;
- Riduzione in programmata di temperatura (TPR) per valutare il comportamento redox del supporto e dei sistemi sintetizzati.

- TGA (Thermogravimetric analysis) e DSC (Differential thermal analysis) per la stima della quantità di materiale organico residuo dalla sintesi dei sol e ancora presente sul catalizzatore alla fine della preparazione;

I catalizzatori così ottenuti sono stati utilizzati per lo studio della reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

3.2 Materie prime utilizzate

La Tabella 3-1 riporta l'elenco dei composti e delle materie prime utilizzate per la sintesi delle sospensioni, per la preparazione dei catalizzatori e per l'esecuzione dei test catalitici.

COMPOSTO	STATO FISICO	PM (g/mol)	PUREZZA (%)	PRODUTTORE
Polivinilpirrolidone (PVP 25K) (C ₆ H ₉ NO) _n	Solido bianco	114,10	/	Sigma-Aldrich
NaOH	Pellets	40,00	99,0	Sigma-Aldrich
HAuCl ₄ *3 H ₂ O	Solido giallo	393,83	99,9	Sigma-Aldrich
CuSO ₄ *5H ₂ O	Solido azzurro	249,68	99,5	Carlo Erba
Glucosio (C ₆ H ₁₂ O ₆)	Solido bianco	180,00	99,9	Fluka
TiO ₂ - DT 51	Solido bianco	/	/	Millennium
CeO ₂ - Ceria 50	Solido bianco	/	/	Evonik
5-idrossimetilfurfurale (HMF)	Solido giallo	126,11	99,0	Sigma-Aldrich

Tabella 3-1 Materie prime utilizzate.

3.3 Sintesi delle nanoparticelle

La sintesi delle sospensioni di nanoparticelle di oro e oro-rame è stata effettuata seguendo una procedura precedentemente ottimizzata¹ che prevede la preparazione di una soluzione acquosa contenente la base e l'agente stabilizzante e il successivo riscaldamento alla temperatura di reazione (95°C).

Raggiunta la temperatura desiderata, si ottiene la rapida nucleazione delle nanoparticelle (il tempo di reazione è infatti di soli 2,5 minuti), aggiungendo al sistema il glucosio (riducente) e, successivamente, una soluzione del precursore del metallo (o di entrambi i precursori nel caso si tratti della sintesi di particelle

bimetalliche): la formazione della fase metallica avviene mediante riduzione da parte del glucosio che vede accentuato il suo potere riducente dalla presenza di NaOH.

Tutte le sintesi sono state effettuate mantenendo costante la concentrazione di metallo totale ($5 \cdot 10^{-3}$ M); i restanti reagenti sono stati inseriti secondo rapporti molari già perfezionati in precedenza, evidenziati in Tabella 3-2.

SOSPENSIONE	%mol $[\text{Au}^{3+}]$	%mol $[\text{Cu}^{2+}]$	[PVP]/ $[\text{Au}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}]$	[NaOH]/ $[\text{Au}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}]$	[glucosio]/ $[\text{Au}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}]$
Au	100	0	2,75	8,00	2,00
Au_3Cu_1	75	25	5,81	10,50	4,50
Au_1Cu_1	50	50	8,88	13,00	7,00

Tabella 3-2 Rapporti molari reagenti/metallo totale.

In Tabella 3-3 vengono riportati i corrispondenti valori in grammi utilizzati per le diverse sospensioni sintetizzate per batch di circa 100 mL.

SOSPENSIONE	HAuCl_4 (g)	CuSO_4 (g)	PVP (g)	NaOH (g)	glucosio (g)
Au	0,1969	0	0,1569	0,1600	0,1800
Au_3Cu_1	0,1477	0,0312	0,3315	0,2100	0,4050
Au_1Cu_1	0,0985	0,0624	0,5066	0,2600	0,6300

Tabella 3-3 Quantità di reagenti utilizzati nelle diverse sintesi (espressa in g).

La reazione è stata condotta in un pallone a tre colli, dotato di termometro, refrigerante e ancoretta magnetica, immerso in bagno di glicole e posizionato su piastra, per portare tutto il sistema di reazione in temperatura (Figura 3-1).

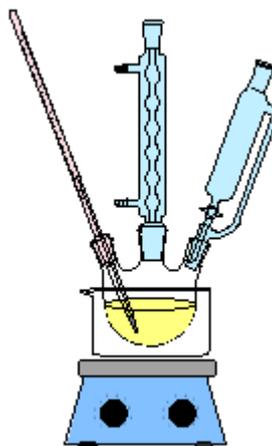


Figura 3-1 Rappresentazione schematica dell'apparato utilizzato per la sintesi delle nanoparticelle.

Procedura sperimentale per la sintesi di Au

- Diluizione del precursore HAuCl_4 in 10 mL di H_2O (soluzione gialla).
- Dissoluzione di PVP e NaOH in 90 mL di H_2O .
- Riscaldamento della soluzione contenente PVP e NaOH fino alla temperatura di reazione di 95°C .
- Aggiunta al sistema di reazione in temperatura di glucosio e della soluzione contenente il precursore.
- Mantenimento della temperatura per il tempo di reazione pari a 2,5 minuti. In questa fase si nota la formazione delle nanoparticelle di oro dal tipico colore rosso.
- Raffreddamento a temperatura ambiente.

La procedura di sintesi per co-nucleazione del sistema Au-Cu è analoga a quella delle sospensioni monometalliche, fatta eccezione per l'immissione, a temperatura di reazione raggiunta, di soluzione una acquosa in cui entrambi i precursori metallici (HAuCl_4 e CuSO_4) sono miscelati nel rapporto desiderato.

I diversi stadi della sintesi possono essere schematizzati come segue (Figura 3-2):

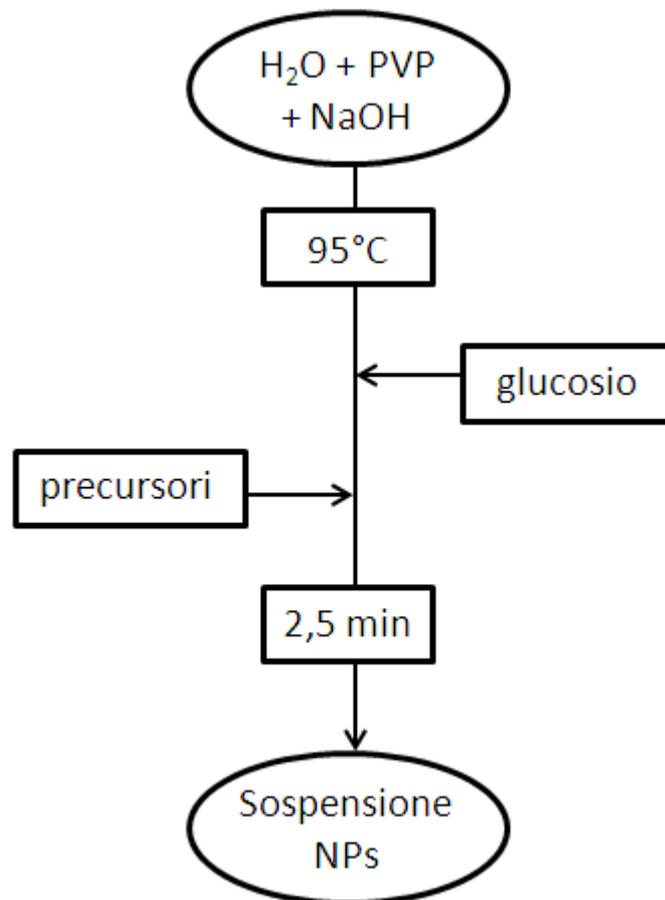


Figura 3-2 Stadi per la sintesi delle nanoparticelle.

3.4 Caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle metalliche

Le sospensioni di nanoparticelle metalliche sono state caratterizzate mediante l'utilizzo della tecnica DLS.

3.4.1 DLS (Dynamic Light Scattering)

L'analisi DLS (Dynamic Light Scattering) è una tecnica non invasiva che permette di valutare le dimensioni delle nanoparticelle in sospensione. Lo strumento utilizzato per le misure è uno Zetasizer Nanoseries (Malvern Instruments). Il campione di sospensione colloidale, in cui le dimensioni delle particelle sono sub-micrometriche (la rilevabilità dello strumento è compresa tra 0,3 nm a 10 μm), viene illuminato da un raggio laser che subisce diffusione: lo

strumento rileva le variazioni d'intensità della luce diffusa, dovute alla maggiore o minore entità del moto browniano delle particelle, che dipende dalle dimensioni.

A parità di temperatura e di viscosità, le particelle piccole si muovono rapidamente creando delle variazioni rapide dell'intensità di diffusione, mentre le particelle più grandi, muovendosi più lentamente, creano variazioni di intensità meno celeri: le dimensioni delle particelle possono essere estrapolate dall'analisi delle fluttuazioni dell'intensità della luce diffusa.

La luce laser rossa, che investe il campione con una lunghezza d'onda di 633 nm, viene diffusa dalle particelle in tutte le direzioni e rilevata solo in una direzione, quella in cui viene posizionato il detector. Nello strumento utilizzato, il detector è posizionato ad un angolo di 173°C rispetto alla direzione del fascio incidente. Le fluttuazioni dell'intensità della luce sono convertite in segnali elettrici, che vengono elaborati da un correlatore digitale che fornisce i dati sulle dimensioni (Figura 3-3).

La luce laser emessa dalla sorgente viene attenuata da una lente per ridurre l'intensità ed evitare sovraccarichi del rilevatore: la mancata attenuazione potrebbe determinare un'eccessiva diffusione e successiva stimolazione del detector con conseguente errore di determinazione.

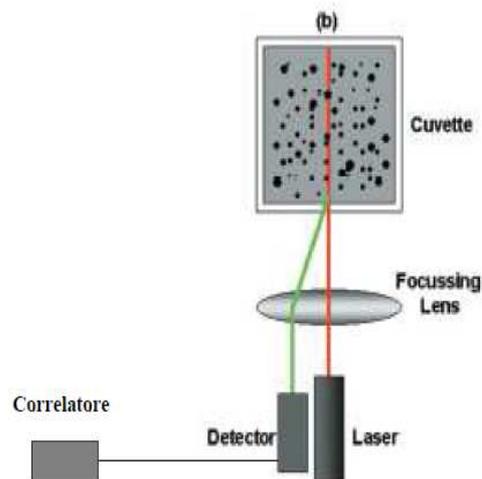


Figura 3-3 Principali componenti del DLS.

Lo strumento misura il diametro dell'unità cinetica in movimento, comprendente la sfera di coordinazione e le eventuali specie adsorbite sulla superficie (per esempio polimeri o tensioattivi), ossia il diametro idrodinamico.

Le dimensioni delle particelle determinano le concentrazioni di solido consigliabili per avere una misura attendibile: per diametri minori di 10 nm, è contemplato solo un limite inferiore di solido ($[conc] > 0,5 \text{ g/L}$), mentre per particelle con diametro compreso tra 10 e 100 nm il range di concentrazione ottimale è compreso tra 0,1 mg/L e il 5% in peso (per densità di 1 g/cm^3), onde evitare fenomeni di interazione particella-particella che, modificando la velocità di diffusione, alterano la stima delle dimensioni.

Una sottostima delle dimensioni può derivare, ad esempio, dalla diffusione multipla, causata dall'alta concentrazione che impedisce alla luce diffusa di raggiungere direttamente il fotorivelatore in quanto nuovamente diffusa da altre particelle. Il fenomeno della diffusione multipla viene ridotto grazie ad un angolo di misura in retrodiffusione a 173° ; tale dispositivo è detto NIBS (*non invasive back scattered*). Lo strumento è anche in grado di scegliere la posizione di misura a seconda della concentrazione del campione: nel caso di campioni poco concentrati, al fine di massimizzare l'effetto di diffusione, il raggio è focalizzato al centro della sospensione, mentre per sospensioni molto concentrate è focalizzato sulle pareti dove la densità delle particelle è minore (Figura 3-4).

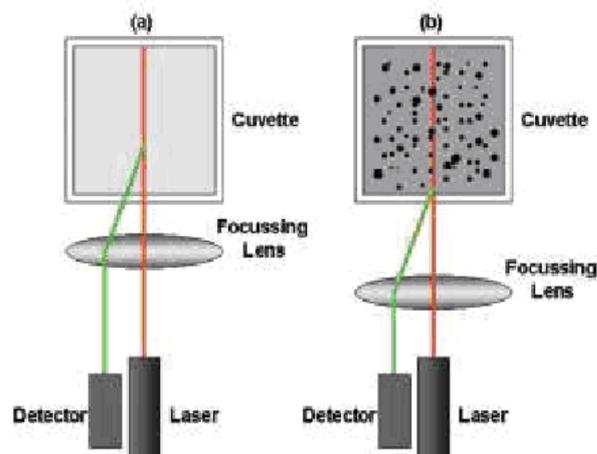


Figura 3-4 Posizioni di misura consigliate per l'analisi: (a) per basse concentrazioni di solido; (b) per alte concentrazioni di solido.

Lo strumento permette di ottenere una distribuzione statistica delle dimensioni, sulla base dell'intensità di diffusione. Dai risultati ottenuti è possibile ricavare tre diverse tipologie di distribuzioni calcolate: la prima fornisce la distribuzione rispetto all'intensità della luce diffusa dalle particelle, la seconda rispetto al volume occupato e la terza rispetto al numero.

Dalla misura si ottengono: una curva di distribuzione granulometrica, un valore di diametro medio e un indice che fornisce informazioni sul grado di polidispersione (PDI) della sospensione. Tale indice è compreso tra 0 e 1: quanto più è vicino a 0 tanto più la sospensione è monodispersa, mentre per indici pari a 1 le sospensioni si considerano totalmente polidisperse. In generale, una sospensione può considerarsi monodispersa per valori di $PDI \leq 0,2$, mediamente polidispersa per $0,2 \leq PDI \leq 0,5$ e polidispersa per valori superiori a 0,6.

Preparazione dei campioni

Il campione viene diluito in acqua distillata (10 gocce di sospensione in 10 mL di H₂O) e la cuvetta, contenente un'aliquota di tale soluzione, viene inserita nell'apposito sito dello strumento. Prima di procedere con l'analisi, è necessario inserire nel software i valori di viscosità del solvente e dell'indice di rifrazione delle particelle da analizzare. Quest'ultimo parametro è noto per i metalli puri, mentre per le sospensioni bimetalliche si è fatto ricorso alla media pesata dei valori degli indici di rifrazione dei metalli puri (R.I. Au = 0,2; R.I. Cu = 0,583).

In Tabella 3-4 si riportano i valori di indice di rifrazione utilizzati per le sospensioni sintetizzate.

SOSPENSIONE	R.I.
Au	0,200
Au ₃ Cu ₁	0,296
Au ₁ Cu ₁	0,392

Tabella 3-4 Indici di rifrazione delle leghe metalliche.

3.5 Preparazione di catalizzatori supportati

L'ossido di cerio (CeO_2) e l'ossido di titanio (TiO_2) come supporti e le sospensioni nanoparticellari ottenute hanno permesso di ottenere, con il metodo dell'incipient wetness impregnation, diversi catalizzatori.

La preparazione di un catalizzatore supportato per impregnazione prevede due fasi: la prima di contatto del supporto con un volume di sospensione nanoparticellare di metalli pari a quello dei pori, e una successiva fase di essiccamento, per rimuovere il liquido di imbibizione. Per supportare tutto il metallo necessario ad ottenere un contenuto dell'1,5% in peso sul supporto, come nel caso del presente lavoro, l'operazione suddetta viene generalmente ripetuta fino a 3-4 volte. Al fine di effettuare un numero sempre costante di impregnazioni, si concentra la sospensione delle nanoparticelle, tramite l'utilizzo di filtri Millipore di cellulosa rigenerata, per ridurre il volume; questo è necessario perché il volume di H_2O assorbibile dai supporti usati è di circa 1 mL per grammo di supporto.

Al termine, il catalizzatore viene essiccato in stufa a 120°C per tutta la notte. Tutti i catalizzatori preparati hanno un contenuto di metallo totale pari all'1,5% in peso.

Si riporta in Tabella 3-5 l'elenco dei catalizzatori ottenuti.

SUPPORTO	FASE ATTIVA	CATALIZZATORE	% wt Au	% wt Cu
CeO_2	Au	Au- CeO_2	1,50	0
	Au_3Cu_1	Au_3Cu_1 - CeO_2	1,34	0,16
	Au_1Cu_1	Au_1Cu_1 - CeO_2	1,14	0,36
TiO_2	Au	Au- TiO_2	1,50	0

Tabella 3-5 Codice e composizione dei catalizzatori preparati.

I sistemi così ottenuti sono poi stati sottoposti a calcinazione a tre diverse temperature: 200°C , 300°C e 400°C . La calcinazione è stata effettuata in aria statica tramite una rampa di temperatura di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e successivo mantenimento del sistema per tre ore alla temperatura desiderata.

E' stato così valutato l'effetto del trattamento termico sul comportamento dei diversi catalizzatori e sono state confrontate le attività catalitiche dei sistemi essiccati e calcinati.

3.6 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori ottenuti sono stati caratterizzati con le seguenti tecniche analitiche: misura dell'area superficiale (teoria BET), XRD (X-Ray Diffraction), TEM, TGA (Thermogravimetric analysis) / DSC (Differential Scan Calorimetry) e TPR.

3.6.1 Area superficiale

La misura dell'area superficiale di un catalizzatore, espressa in m^2/g , è uno dei principali parametri che caratterizzano un materiale dal punto di vista catalitico. Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è un BET Fisons Sorpty 175.

Questa tecnica utilizza la teoria di BET (metodo sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller); la misura della superficie specifica del materiale si effettua tramite la valutazione del volume di gas (N_2) adsorbito sul solido come strato monomolecolare. La differenza di conducibilità termica del gas prima e dopo l'adsorbimento fornisce la misura del volume di gas fisicamente adsorbito sul campione. Questa differenza di conducibilità è data, di fatto, dalla diminuzione di azoto (che viene adsorbito). Le condizioni più favorevoli per l'adsorbimento del gas sulla superficie del solido si verificano alla temperatura dell'azoto liquido (77 K): la misura della superficie specifica avviene pertanto subito dopo il raffreddamento del campione con azoto liquido.

Preparazione del campione

Per eseguire la misura si pesa il campione, lo si inserisce nel portacampione e si effettua un pretrattamento sotto vuoto a 120°C .

3.6.2 XRD (X-Ray Diffraction)

La diffrattometria a raggi-X (XRD) è una delle tecniche più utilizzate per lo studio delle proprietà di massa di un solido. Questa tecnica permette di determinare:

- la cristallinità di un solido o di un componente
- la stima della grandezza dei microcristalli presenti
- il tipo di fasi presenti
- le dimensioni dell'unità di cella

Una misura XRD utilizza una sorgente di radiazione con lunghezza d'onda di poche decine di Å emessa da un elettrodo di rame eccitato dagli elettroni emessi da un filamento di tungsteno per effetto termoionico. La radiazione viene fatta incidere con angolo θ rispetto alla superficie del campione. Il rivelatore, in direzione dell'angolo θ , raccoglierà un picco di intensità della radiazione diffratta dal campione stesso quando è soddisfatta la condizione di Bragg:

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

dove n è un numero intero; λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente; d è la distanza tra gli strati atomici in un cristallo e θ è l'angolo di incidenza.

L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione.

In questo modo si possono stimare sia le distanze reticolari sia il grado di cristallinità del campione.

Per valutare le dimensioni dei cristalliti è stata utilizzata l'equazione di Debye-Scherrer:

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

dove b è la larghezza a metà altezza del riflesso, θ è l'angolo di incidenza, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente e $K \sim 0,9-1$.

Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha, \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Per tutti i campioni sono state effettuate analisi da 20 a $85^\circ 2\theta$, con acquisizioni di 20s ogni $0,05^\circ 2\theta$. Inoltre, per valutare le dimensioni dei cristalli di oro, è stata eseguita una seconda acquisizione di 400s ogni $0,03^\circ 2\theta$ da 36 a $46^\circ 2\theta$.

3.6.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)

La microscopia elettronica in trasmissione (TEM) è una tecnica mediante la quale un fascio di elettroni viene trasmesso attraverso un campione molto sottile (da 5 a 500 nm).

Per l'osservazione del campione, è necessario creare il vuoto all'interno del microscopio ($P = 10^{-4} / 10^{-5} \text{ mbar}$) in modo da ridurre l'interazione tra elettroni e molecole di gas. L'immagine fornita da un microscopio elettronico viene formata in un tubo a raggi catodici sincronizzato con un fascio di particelle cariche, soprattutto elettroni, che operano una scansione sulla superficie dell'oggetto. Gli elettroni vengono generati da una sorgente che emette particelle cariche per effetto termoionico e che è costituita, in generale da un filamento di tungsteno; questi vengono poi accelerati da una differenza di potenziale variabile tra 0.3 e 30 KV . Quindi un sistema di lenti elettromagnetiche fornisce nel piano del campione un'immagine rimpicciolita della sorgente. Gli elettroni passano nel sistema di scansione dove sono deflessi da campi magnetici che permettono una scansione della superficie del campione. Il fascio di elettroni che incide sul campione ha un movimento sincronizzato con il fascio che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo permettendo così di visualizzare l'immagine.

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

Preparazione del campione

I campioni per le analisi di microscopia a trasmissione elettronica in scansione (STEM) sono stati preparati disperdendo il catalizzatore su una griglia di Nylon.

3.6.4 TGA/DSC

L'analisi termica, in generale, è basata sullo studio degli effetti che il calore determina sul campione e procede tramite monitoraggio di eventuali variazioni di proprietà del campione stesso in funzione della temperatura. Un tipo di analisi termica è la termogravimetria (TGA), che permette di analizzare la variazione di massa del campione al variare della temperatura. La calorimetria differenziale a scansione (DSC) permette, invece, di misurare le variazioni di entalpia che si verificano in seguito ad alterazioni delle proprietà fisiche e chimiche in funzione della temperatura o del tempo tra il campione e l'inerte.

Per quanto riguarda l'analisi termogravimetrica, il campione viene situato nell'apposito piattello *B* inserito nel forno, la cui temperatura inizia a crescere secondo un'apposita programmata. Una variazione di massa del campione produce una deflessione del giogo che va ad interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione della corrente del fotodiode viene amplificata e inviata alla bobina *E* situata tra i poli del magnete permanente *F*. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente, amplificata dai fotodiodi, viene misurata e trasformata nella massa o nella perdita di massa tramite il sistema di acquisizione dei dati (Figura 3-5).

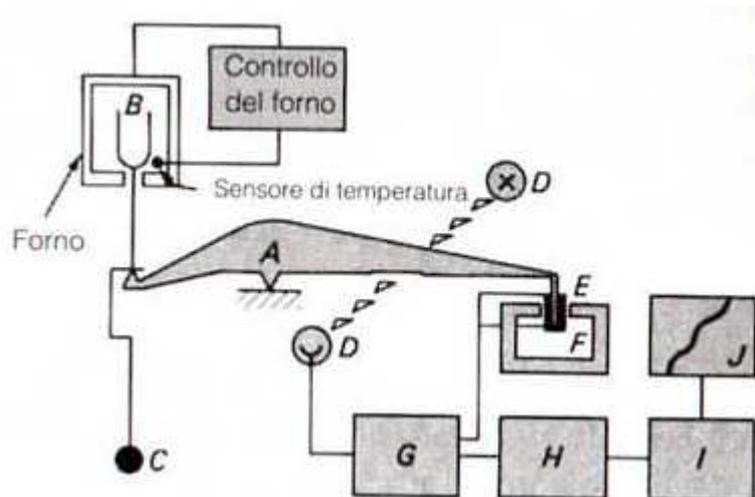


Figura 3-5 Schema di funzionamento di una termobilancia.

Nella DSC, invece, il campione ed un riferimento vengono riscaldati separatamente: in particolare, il campione viene riscaldato attraverso un dispositivo a potenza variabile, in modo da rendere nulla la differenza di temperatura anche quando avvengono processi di tipo esotermico o endotermico. Il segnale analitico misurato è la differenza in potenza elettrica somministrata ai due riscaldatori.

Lo strumento utilizzato per eseguire le analisi TGA è TGA Q500 V20.10 Build 36; le analisi sono state eseguite in aria con una rampa di 10°C/min da 25°C fino a 600°C.

Lo strumento utilizzato per eseguire le analisi DSC è DSC Q2000 V24.10 Build 122; le analisi sono state eseguite in aria con una rampa di 10°C/min da 30°C fino a 500°C.

3.6.5 TPR

La riduzione in programmata di temperatura (TPR) è una tecnica molto utile nella caratterizzazione di catalizzatori utilizzati in processi redox, in quanto consente di ottenere informazioni importanti sullo stato di ossidazione delle specie presenti nel catalizzatore.

In particolar modo, si ricorre alla tecnica TPR quando si vuol determinare:

- la temperatura di riduzione delle specie riducibili presenti;

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

I profili di riduzione dei catalizzatori sono stati ottenuti utilizzando uno strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest. Il campione viene analizzato inviando sulla sua superficie una miscela di gas (H_2 in Ar al 5%) con un incremento di temperatura di $10^\circ C/min$ da $60^\circ C$ a $650^\circ C$ e successivo mantenimento del sistema a $650^\circ C$ per 30 minuti. Terminata la riduzione, il campione viene poi raffreddato fino a $60^\circ C$ in flusso di He.

Il detector utilizzato è il rivelatore a conducibilità termica (TCD): il gas che esce dal reattore fluisce su un filamento caldo di tungsteno-renio; quando H_2 viene consumato dal campione che si riduce, giunge meno idrogeno sul filamento. Di conseguenza la conducibilità del flusso di gas diminuisce, il filamento si riscalda, la sua resistenza elettrica aumenta e il voltaggio ai capi del filamento aumenta. Il rivelatore misura tale variazione di voltaggio. La resistenza del filamento di lavoro viene misurata rispetto a quella del filamento di riferimento.

Preparazione del campione

Le analisi sono state effettuate su campioni di circa 0,1 g, inseriti in reattore posto in un forno, in cui è presente una termocoppia per il controllo della temperatura. Prima di essere analizzato, il campione viene pretrattato; per i catalizzatori supportati su CeO_2 il pretrattamento avviene in atmosfera ossidante (5% O_2/He) per 30 minuti alla temperatura a cui è stato calcinato, raggiunta attraverso una rampa di $10^\circ C/min$ a partire da $60^\circ C$. Queste condizioni ossidanti, infatti, evitano che le specie Ce^{4+} presenti sui campioni si riducano; è noto infatti che il cerio(IV) si riduce facilmente anche in atmosfera inerte. I campioni supportati su TiO_2 , invece, vengono pretrattati in atmosfera inerte (flusso di He) per 30 minuti alla temperatura di $150^\circ C$, raggiunta attraverso una rampa di $10^\circ C/min$ a partire da $60^\circ C$; la titania, infatti, risulta essere un supporto molto meno reattivo della ceria in quanto la specie Ti^{4+} si riduce a Ti^{3+} con molta più difficoltà: per questo motivo non è necessario un pretrattamento ossidante.

3.7 Prove catalitiche

È stata studiata l'attività dei catalizzatori sintetizzati nella reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) al corrispondente diacido, l'acido 2,5 - furandicarbossilico (FDCA). La reazione è stata condotta in fase liquida in un sistema batch in pressione di ossigeno. E' stato necessario purificare con ossigeno l'atmosfera presente all'interno delle linee e dell'autoclave, prima di portare il sistema alla pressione voluta. È stata utilizzata un'autoclave Parr Instruments 5500 da 100 mL, di cui viene riportato uno schema in Figura 3-6.

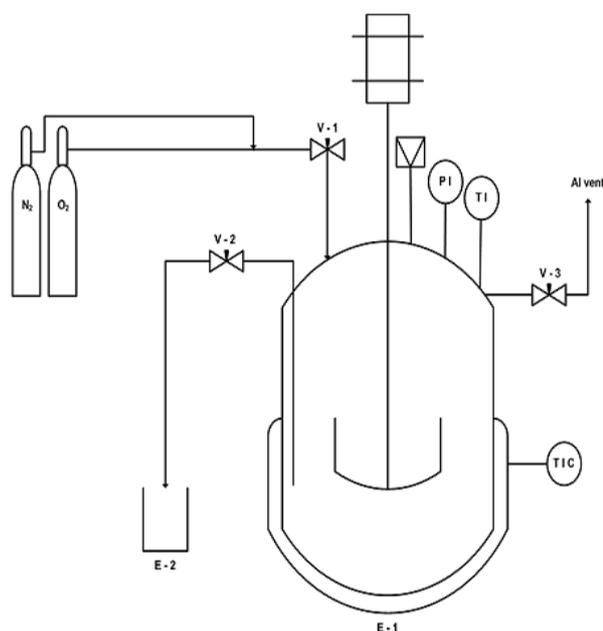


Figura 3-6 Schema dell'autoclave utilizzata per condurre i test catalitici.

Come solvente è stata utilizzata acqua distillata e la reazione è stata condotta in presenza di soda. La base è stata aggiunta all'ambiente di reazione in pellets, come ultimo reagente, dato che l'HMF in ambiente basico tende a degradare.

Ogni prova è stata condotta per quattro ore nelle seguenti condizioni:

- 25,5 mL di H₂O
- 0,25 g HMF

- catalizzatore, HMF:metallo totale rapporto molare 1:0,01
- 4 equivalenti di NaOH
- 10 bar di O₂
- 70°C di temperatura

L'autoclave è dotata di agitatore meccanico, che è stato mantenuto ad una velocità costante di 1000 giri/min per tutte le prove effettuate al fine di mantenere il sistema omogeneo e ottimizzare il trasferimento di materia.

Per portare il sistema in temperatura, l'autoclave viene inserita all'interno dell'apposito mantello riscaldante; la temperatura all'interno del sistema viene monitorata con una termocoppia collegata alla centralina.

Al termine del tempo prestabilito, l'ambiente di reazione viene raffreddato in un bagno di ghiaccio. Il recupero del catalizzatore avviene mediante centrifugazione ed essiccamento a 120°C.

Durante i test catalitici è stata valutata l'influenza della fase attiva e delle diverse temperature di calcinazione dei sistemi sulla resa di reazione, a parità di condizioni operative.

È stata inoltre valutata la stabilità di alcuni sistemi sintetizzati attraverso prove di utilizzi successivi dei catalizzatori. In particolare, tali test sono stati effettuati sulle tre fasi attive, supportate su ceria, calcinate alla temperatura che forniva la maggior resa in FDCA: Au-CeO₂ e Au₁-Cu₁-CeO₂ calcinati a 300°C e Au₃Cu₁-CeO₂ calcinato a 400°C.

3.7.1 Analisi della miscela di reazione

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando uno strumento HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna Biorad AMINEX HPX 87H (300 x 7,8 mm), ideale per la separazione di acidi organici. In Figura 3-7 è riportato un tipico cromatogramma (acquisito a $\lambda=253$ nm) per l'analisi di HMF, FDCA e HMFCA (acido 5-idrossimetil-2-furan carbossilico), primo intermedio che si forma nella reazione di ossidazione. L'analisi viene condotta in eluizione isocratica utilizzando come eluente una soluzione acquosa di H₂SO₄ 0,005 M.

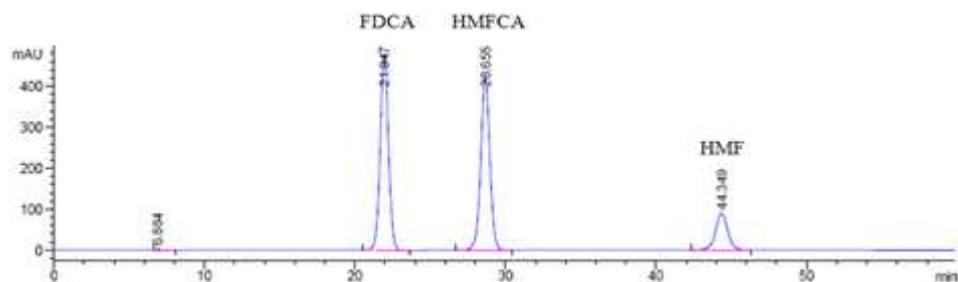


Figura 3-7 Esempio di cromatogramma che riporta i picchi con relativi tempi di ritenzione di HMF, FDCA e HMFCFA.

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

Preparazione del campione

Prima di effettuare l'analisi la miscela di reazione è stata centrifugata e filtrata per separare il catalizzatore; è stata poi diluita in acqua con un rapporto 2/10 e iniettata, mediante auto-campionatore, in HPLC. Si è risaliti alla concentrazione

dei prodotti e dei sottoprodotti grazie alla costruzione di una retta di taratura mediante soluzioni standard a concentrazione nota.

¹ A. Lolli, "Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale", *tesi di laurea specialistica in chimica industriale A.A. 2010-2011*, Università degli studi di Bologna.

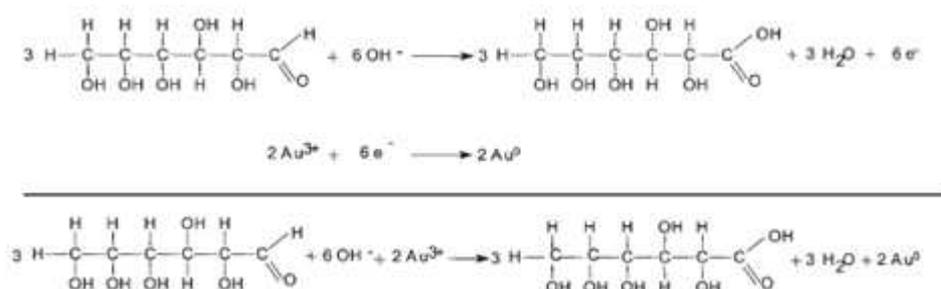
Capitolo 4

Risultati e discussioni

4.1 Introduzione

Questo lavoro di tesi sullo studio di catalizzatori attivi e selettivi nella sintesi di acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) da 5-idrossimetilfurfurale (HMF) è stato sviluppato in due fasi successive. Durante la prima parte del lavoro sono stati preparati i catalizzatori, mentre successivamente si è proceduto alla caratterizzazione e allo studio dell'attività catalitica di tali sistemi. I catalizzatori sono stati ottenuti mediante sintesi di sospensioni metalliche nanoparticellari e loro successiva impregnazione sugli ossidi di supporto; i sistemi così ottenuti sono stati calcinati a diverse temperature.

Le sospensioni sintetizzate, sia monometalliche a base di Au che bimetalliche Au-Cu a diverso rapporto molare, sono state ottenute per riduzione dei relativi precursori (HAuCl_4 e CuSO_4) tramite glucosio in soluzione acquosa in presenza di NaOH e di PVP (polivinilpirrolidone, utilizzato come agente stabilizzante)^{1,2}. La base aumenta il potere riducente del glucosio che si ossida, formando l'acido gluconico: questa ossidazione porta alla riduzione dei cationi metallici. Tale procedura rappresenta un metodo di sintesi a basso impatto ambientale per la produzione di nanosospensioni metalliche.



Schema 4-1 Reazione redox per la sintesi delle nano particelle di Au¹.

Le sospensioni ottenute sono state depositate sui supporti CeO_2 e TiO_2 tramite il metodo della incipient wetness impregnation. I catalizzatori così preparati sono stati essiccati a 120°C e calcinati in aria statica a tre diverse temperature (200°C , 300°C , 400°C) per studiare eventuali variazioni dell'attività catalitica in funzione della perdita dell'organico presente sui catalizzatori (residuo dalla sintesi delle nanoparticelle). Questi sistemi sono stati caratterizzati attraverso analisi BET, XRD, TEM, TPR, TGA/DSC e sono stati effettuati test catalitici per la reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

4.2 Sintesi nanoparticelle

La sintesi delle nanoparticelle è stata effettuata in un pallone a tre colli dotato di refrigerante a ricadere, alla temperatura di 95°C , ottenuta mediante riscaldamento tradizionale. Il mantenimento della sospensione sotto vigorosa agitazione è fondamentale per ottenere nanoparticelle di piccole dimensioni: questo favorisce lo stadio di nucleazione a scapito di quello di crescita dei cristalli.

Il solvente utilizzato nella sintesi è l'acqua; si impiegano inoltre glucosio e PVP, rispettivamente come agente riducente e come stabilizzante, in presenza di NaOH. La presenza della base, infatti, aumenta il potere riducente del glucosio, che ha il compito di ridurre i cationi metallici dei sali precursori (HAuCl_4 e CuSO_4), mentre il PVP, grazie ad interazioni di tipo sterico, stabilizza le nanoparticelle e ne evita l'aggregazione³. La quantità dei reagenti da inserire nell'ambiente di reazione è stata ottimizzata nel corso di una tesi precedente⁴ e dipende dalle moli di oro e di rame presenti, secondo i rapporti molari riportati in Tabella 4-1, e varia quindi in base al tipo di sospensione che si vuole sintetizzare. Forma e dimensione delle nanoparticelle sono parametri facilmente influenzabili dalla concentrazione dei reagenti⁵: risulta dunque di fondamentale importanza l'utilizzo dello stabilizzante PVP in opportune concentrazioni.

SOSPENSIONE	PVP/[Au ³⁺] + [Cu ²⁺]		NaOH/[Au ³⁺] + [Cu ²⁺]		glucosio/[Au ³⁺] + [Cu ²⁺]	
	moli	grammi	moli	grammi	moli	grammi
Au	2,75	0,1569	8,00	0,1600	2,00	0,1800
Au ₃ Cu ₁	5,81	0,3315	10,50	0,2100	4,50	0,4050
Au ₁ Cu ₁	8,88	0,5066	13,00	0,2600	7,00	0,6300

Tabella 4-1 Rapporti molari reagenti/metallo totale e relativi valori espressi in grammi.

Le sospensioni ottenute presentano variazioni cromatiche a seconda delle specie metalliche presenti: quelle monometalliche contenenti solo oro sono scure e caratterizzate da riflessi di colore rosso, mentre le sospensioni bimetalliche presentano una colorazione grigia-nera, in quanto la formazione della lega Au-Cu causa lo spostamento della banda plasmonica di assorbimento, tipica dell'oro, in seguito alla variazione della struttura elettronica del sistema⁶.

4.2.1 Caratterizzazione nanoparticelle

Su ogni sospensione sintetizzata è stata effettuata un'analisi DLS (Dynamic Light Scattering). Da questa tecnica si ricava l'entità del diametro idrodinamico medio delle nanoparticelle, che è dato dalle dimensioni dell'intera sfera idrodinamica, costituita dalla nanoparticella e dallo strato organico attorno ad essa. La tecnica fornisce anche il relativo PDI, ovvero l'indice di polidispersità, da cui si acquisisce un'idea di quanto le misure risultanti si discostino dalla media ottenuta; in sostanza, dal PDI si trae una valutazione dell'omogeneità della sospensione. In Tabella 4-2 vengono riportati i valori tipici di dimensioni medie e relativi PDI delle tre sospensioni sintetizzate.

SOSPENSIONE	d _{medio} (nm)	PDI
Au	21	0,20
Au ₃ Cu ₁	19	0,22
Au ₁ Cu ₁	22	0,27

Tabella 4-2 Diametro medio e PDI delle sospensioni sintetizzate. I valori sono espressi in intensità (%).

Come si può osservare dai dati in Tabella 4-2, le nanoparticelle sintetizzate sono di piccole dimensioni e il valore rimane confrontabile anche all'aumentare

del contenuto di rame. Inoltre, i valori di PDI mostrano bassa polidispersità, ovvero i diametri delle nanoparticelle in sospensione si discostano di poco dal valore medio.

A conferma di quanto appena detto, dalle curve riportate in Figura 4-1 si nota che il diametro medio delle sospensioni non varia in modo significativo con l'introduzione del Cu nelle nanoparticelle.

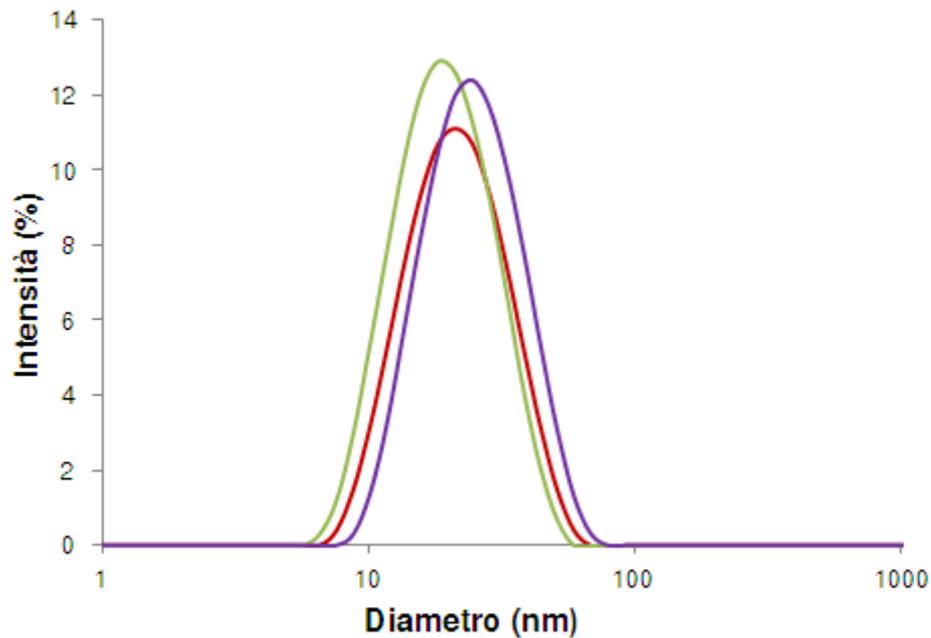


Figura 4-1 Curve DLS relative alle sospensioni sintetizzate. Legenda: (–) Au; (–) Au₃Cu₁; (–) Au₁Cu₁. Le curve sono espresse in intensità (%).

Le stesse sospensioni sono state confrontate anche esprimendo le curve in numero (%): si riportano in Figura 4-2 e in Tabella 4-3 i valori ottenuti.

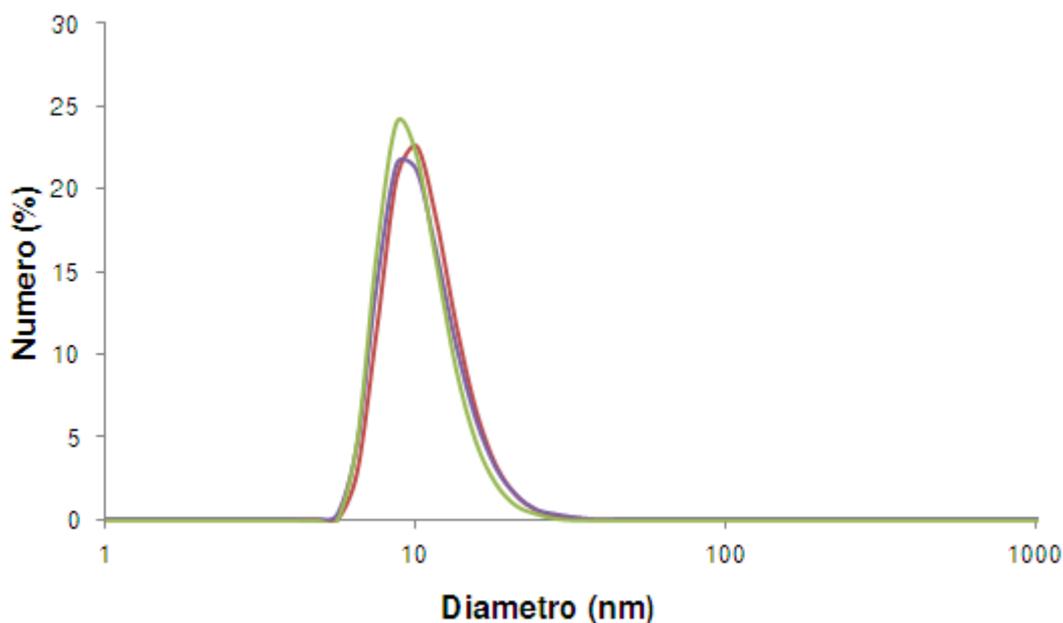


Figura 4-2 Curve DLS relative alle sospensioni sintetizzate. Legenda: (–) Au; (–) Au₃Cu₁; (–) Au₁Cu₁. Le curve sono espresse in numero (%).

SOSPENSIONE	d _{medio} (nm)	PDI
Au	10,2	0,11
Au ₃ Cu ₁	9,7	0,12
Au ₁ Cu ₁	9,9	0,11

Tabella 4-3 Diametro medio e PDI delle sospensioni sintetizzate. I valori sono espressi in numero (%).

Come si può osservare, le curve espresse in intensità (%) forniscono un valore di diametro medio maggiore rispetto a quello fornito dalle curve espresse in numero (%): questo perché le nanoparticelle più grandi diffondono la luce con maggiore intensità, spostando il picco a valori maggiori.

I valori ottimali di diametro, 10 nm e 20 nm rispettivamente per le curve espresse in numero e intensità, sono stati ottenuti per tutte le sospensioni sintetizzate.

L'analisi DLS è stata utilizzata anche per verificare la riproducibilità delle sintesi effettuate. A questo proposito in Figura 4-3 vengono confrontate le curve relative a tre diverse sintesi di nanoparticelle monometalliche di Au. Il grafico evidenzia come le curve risultino sovrapponibili e le sospensioni riproducibili.

Sono state infatti ottenute nanoparticelle aventi lo stesso valore di diametro medio in tutte le sintesi effettuate.

E' stata verificata la stessa riproducibilità anche nel caso delle sospensioni bimetalliche.

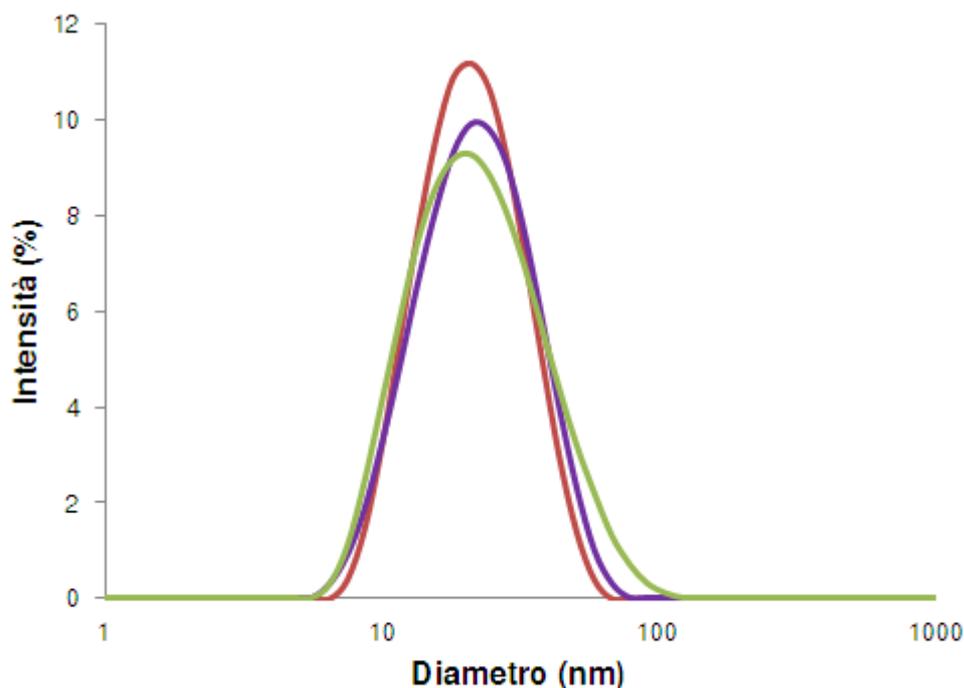


Figura 4-3 Curve DLS per tre diverse sospensioni di Au. Legenda: (–) Au (1); (–) Au (2); (–) Au (3). Le curve sono espresse in intensità %.

4.3 Preparazione dei catalizzatori supportati

Le sospensioni sintetizzate, una volta concentrate attraverso l'utilizzo di appositi filtri Millipore di cellulosa rigenerata, sono state depositate con il metodo della incipient wetness impregnation su supporti quali ossido di cerio (CeO_2) e ossido di titanio (TiO_2) ed essiccati a 120°C . In Tabella 4-4 vengono riportate le caratteristiche dei catalizzatori preparati.

SUPPORTO	FASE ATTIVA	CATALIZZATORE	% wt Au	% wt Cu
CeO ₂	Au	Au-CeO ₂	1,50	0
	Au ₃ Cu ₁	Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂	1,34	0,16
	Au ₁ Cu ₁	Au ₁ Cu ₁ -CeO ₂	1,14	0,36
TiO ₂	Au	Au-TiO ₂	1,50	0

Tabella 4-4 Codice e composizione dei catalizzatori preparati.

La fase attiva è sempre stata caricata con una percentuale dell'1,5% in peso di metallo totale.

I catalizzatori sono stati calcinati in aria statica a tre diverse temperature: 200°C, 300°C e 400°C. Per ogni tipo di fase attiva ottenuta è stato così possibile effettuare confronti, tramite caratterizzazione e test catalitici, tra i catalizzatori essiccati e calcinati alle diverse temperature per poter valutare eventuali variazioni nel comportamento dei sistemi in funzione dell'entità del trattamento termico.

4.3.1 Caratterizzazione dei sistemi supportati su CeO₂

Su tutti i catalizzatori preparati sono state effettuate alcune caratterizzazioni, tra cui misura dell'area superficiale, analisi XRD, TEM, analisi TPR e analisi termiche TGA/DSC.

Misure di area superficiale

Una delle prime caratterizzazioni eseguite sui catalizzatori supportati è la misura dell'area superficiale. Per questi sistemi è importante valutare se la porosità del supporto cambia dopo l'impregnazione delle diverse fasi attive e se il trattamento termico porta ad una variazione della superficie disponibile.

Nella seguente tabella si riportano i valori di area superficiale dei catalizzatori essiccati a 120°C.

CATALIZZATORE	A_{sup} (m ² /g)
CeO ₂	53
Au-CeO ₂	53
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂	44
Au ₁ Cu ₁ -CeO ₂	39

Tabella 4-5 Valori di area superficiale dei catalizzatori essiccati in funzione del contenuto di Cu.

Dai dati in Tabella 4-5 evidenziano come la deposizione dell' Au non cambi la porosità del supporto, mentre si ha un andamento decrescente del valore di area con l'aumentare del contenuto di Cu in fase attiva. Questo fenomeno è probabilmente da imputare al fatto che, ad una maggiore quantità di Cu, fa riscontro una maggiore quantità di organico utilizzato in fase di sintesi che può occludere i pori del supporto.

Successivamente, ci si è focalizzati sull'effetto che la temperatura di calcinazione ha sull'area superficiale del supporto e sull'area dei vari catalizzatori sintetizzati. Nelle tabelle seguenti compaiono i valori relativi a tali analisi.

(a)		(b)	
SUPPORTO	A_{sup} (m ² /g)	CATALIZZATORE	A_{sup} (m ² /g)
CeO ₂	53	Au-CeO ₂	53
CeO ₂ calc. 200°C	64	Au-CeO ₂ calc. 200°C	62
CeO ₂ calc. 300°C	66	Au-CeO ₂ calc. 300°C	60
CeO ₂ calc. 400°C	68	Au-CeO ₂ calc. 400°C	63

(c)		(d)	
CATALIZZATORE	A_{sup} (m ² /g)	CATALIZZATORE	A_{sup} (m ² /g)
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂	44	Au ₁ Cu ₁ -CeO ₂	39
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂ calc. 200°C	59	Au ₁ Cu ₁ -CeO ₂ calc. 200°C	57
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂ calc. 300°C	58	Au ₁ Cu ₁ -CeO ₂ calc. 300°C	57
Au ₃ Cu ₁ -CeO ₂ calc. 400°C	62	Au ₁ Cu ₁ -CeO ₂ calc. 400°C	58

Tabella 4-6 Effetto della temperatura di calcinazione sull'area superficiale; a) supporto CeO₂; b) catalizzatore Au-CeO₂; c) catalizzatore Au₃Cu₁-CeO₂; d) catalizzatore Au₁Cu₁-CeO₂.

Come si può notare dalla Tabella 4-6(a), il supporto tal quale presenta un'area superficiale di 53 m²/g. Si può osservare, inoltre, un notevole incremento di area calcinando il sistema a 200°C, mentre la calcinazione a temperature superiori (300°C e 400°C) provoca una lieve variazione di porosità. Il comportamento dei sistemi mono e bimetallici (Tabella 4-6(b), Tabella 4-6(c), Tabella 4-6(d)), risulta molto simile a quello del supporto: il valore iniziale di area superficiale viene incrementato con la calcinazione a 200°C, mentre temperature di calcinazione superiori non portano grosse modifiche al sistema. L'andamento di tali valori, mostrato in Figura 4-4, è in parte giustificato dall'eliminazione dell'organico in fase di calcinazione. Il maggior contributo all'aumento di area superficiale deriva dal supporto stesso, la cui porosità aumenta in modo considerevole già a 200°C.

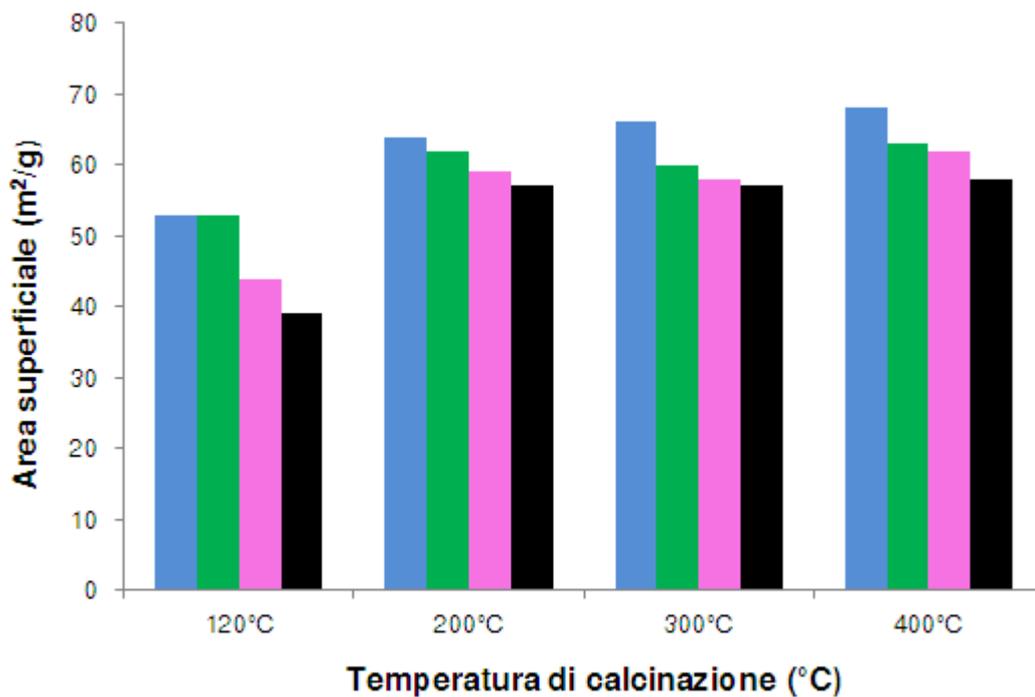


Figura 4-4 Effetto della temperatura di calcinazione sui valori di area superficiale.

Legenda: ■ CeO₂; ■ Au-CeO₂; ■ Au₃Cu₁-CeO₂; ■ Au₁Cu₁-CeO₂.

Analisi mediante Diffrazione ai Raggi X (XRD)

Sui catalizzatori sintetizzati, sia essiccati che trattati termicamente, sono state effettuate analisi XRD, per identificare il tipo di fasi presenti e per determinare la dimensione media dei cristalliti della fase attiva.

Dai diffrattogrammi riportati in Figura 4-5, relativi ai catalizzatori Au-CeO₂, è possibile identificare i riflessi della ceria, mentre i riflessi più intensi appartenenti all'oro (38,2°2θ e 44,3°2θ) non sono facilmente visibili. Questo è dovuto alla piccola dimensione delle nanoparticelle e ad una bassa concentrazione della fase attiva. Per poter calcolare le dimensioni dei cristalliti sono state, quindi, effettuate delle analisi con un maggiore tempo di acquisizione sul riflesso principale dell'Au (111) a 38,2°2θ, come mostrato nel dettaglio. Su questo riflesso, tramite la legge di Debye-Scherrer, sono state calcolate le dimensioni dei cristalliti, riportate in Tabella 4-7.

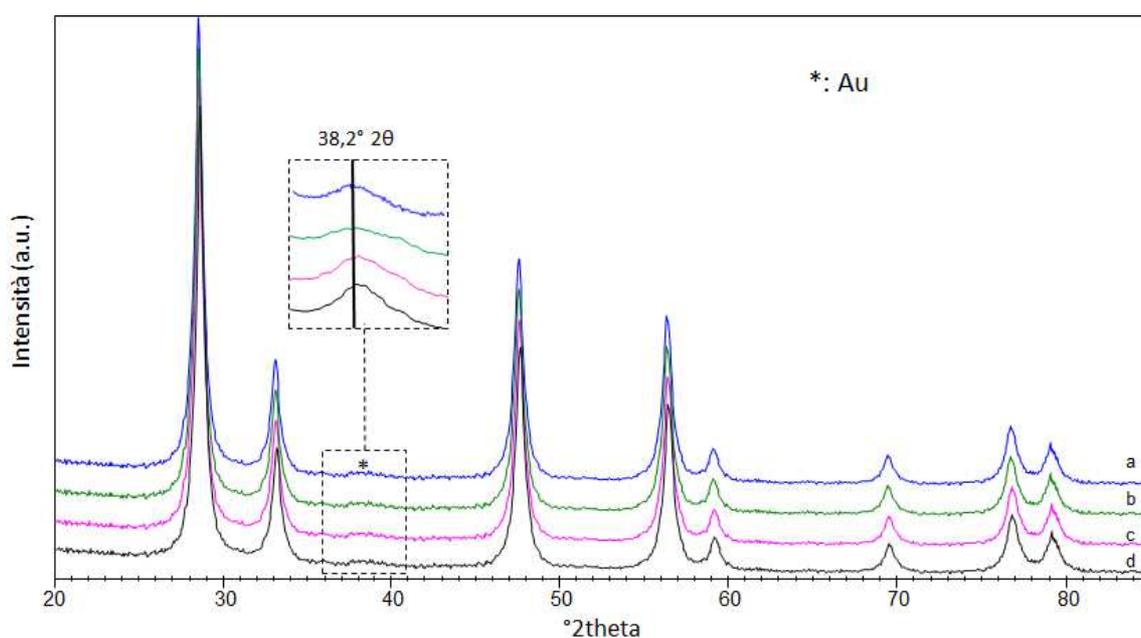


Figura 4-5 Diffrattogrammi dei catalizzatori Au-CeO₂; nel dettaglio, i riflessi dell'oro a 38,2° 2θ. Legenda: (—) Au-CeO₂ essiccato (a); (—) Au-CeO₂ calcinato a 200°C (b); (—) Au-CeO₂ calcinato a 300°C (c); (—) Au-CeO₂ calcinato a 400°C (d).

Nel dettaglio vengono messi in evidenza i riflessi relativi all'oro (38° 2θ): è possibile osservare come tale riflesso cambi leggermente in funzione della

temperatura di calcinazione. I dati sono stati utilizzati per il calcolo delle dimensioni dei cristalliti primari riportati in Tabella 4-7.

CATALIZZATORE	d (nm)
Au-CeO ₂	6
Au-CeO ₂ calc 200°C	6
Au-CeO ₂ calc 300°C	7
Au-CeO ₂ calc 400°C	8

Tabella 4-7 Diametro medio dei cristalliti alle diverse temperature di calcinazione per il catalizzatore Au – CeO₂.

Confrontando questi dati con quelli ricavati da un lavoro di tesi precedente¹⁰, relativi alle analisi XRD delle sospensioni nanoparticellari, si può affermare che si verifica una leggera aggregazione delle nanoparticelle in fase di deposizione sul supporto, in quanto il diametro medio degli aggregati non ancora supportati è risultato inferiore ai 4 nm per tutte le sospensioni.

I valori ottenuti, inoltre, mostrano una minima aggregazione dei cristalliti a partire dalla temperatura di calcinazione di 300°C: tale fenomeno viene leggermente accentuato trattando il campione a 400°C, mentre il trattamento a 200°C non va ad influenzare la dimensione media delle nanoparticelle supportate. Tutto sommato possiamo affermare che le dimensioni delle nanoparticelle di Au non subiscono un forte aumento con la calcinazione.

La stessa analisi è stata effettuata sul catalizzatore bimetallico Au₃Cu₁-CeO₂ per poter osservare come mutano le dimensioni dei cristalliti in funzione della temperatura di calcinazione. La presenza del rame avrebbe la possibilità di variare l'interazione esistente tra fase attiva e supporto; questo fenomeno potrebbe causare una diversa combustione dell'organico in fase di calcinazione, limitando l'aggregazione delle nanoparticelle. E' noto, infatti, che il rame riesce a disperdere l'oro, aumentando la stabilità del sistema. Si riportano in Figura 4-6 i diffrattogrammi dei sistemi trattati alle varie temperature e in Tabella 4-8 le dimensioni dei cristalliti.

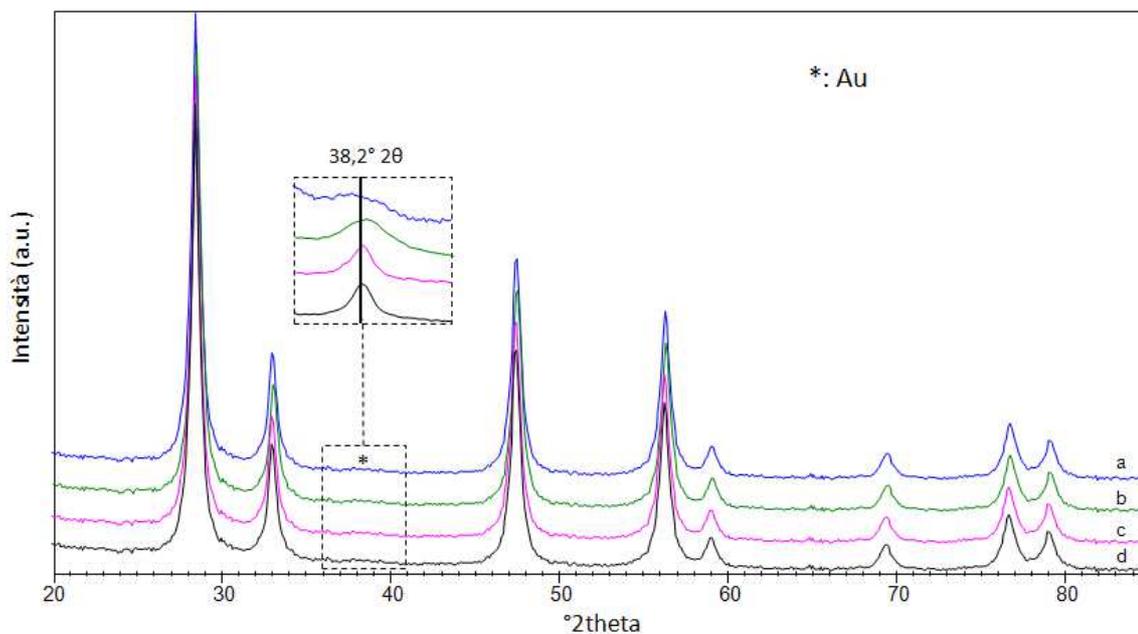


Figura 4-6 Diffratogrammi dei catalizzatori $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$; nel dettaglio, i riflessi dell'oro a $38,2^\circ$. **Legenda:** (–) $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ essiccato (a); (–) $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ calcinato a 200°C (b); (–) $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ calcinato a 300°C (c); (–) $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ calcinato a 400°C (d).

CATALIZZATORE	d (nm)
$\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$	5
$\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ calc 200°C	9
$\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ calc 300°C	17
$\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ calc 400°C	19

Tabella 4-8 Diametro medio dei cristalliti alle diverse temperature di calcinazione per il catalizzatore $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$.

Dai dati in Tabella 4-8 è possibile osservare un fenomeno di aggregazione molto più accentuato rispetto al catalizzatore monometallico: già alla temperatura di 200°C si registra un aumento della dimensione media dei cristalliti; il fenomeno, poi, diventa ancora più evidente alzando la temperatura di calcinazione a 300°C e, successivamente, a 400°C . Probabilmente, il rame presente nella fase attiva, essendo in quantità minima, non riesce ad effettuare nessuna azione di stabilizzazione e la grande quantità di organico presente sul catalizzatore, necessario per la sintesi dei sistemi bimetallici, porta a locali hot-spots nelle vicinanze della fase attiva che favoriscono il fenomeno dell'accrescimento rispetto al sistema monometallico.

Per ultimo, è stato analizzato il catalizzatore bimetallico $Au_1Cu_1-CeO_2$ per poter effettuare il confronto con il sistema bimetallico trattato precedentemente e valutare come varia la dimensione dei cristalliti con l'aumento del contenuto di Cu.

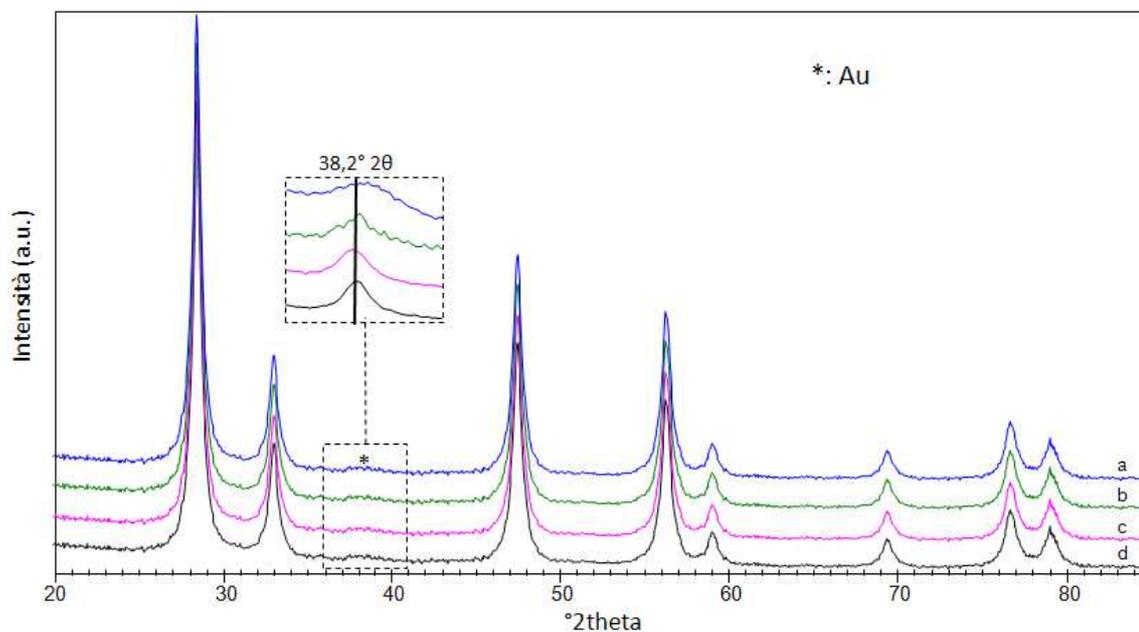


Figura 4-7 Diffratogrammi dei catalizzatori $Au_1Cu_1-CeO_2$; nel dettaglio, i riflessi dell'oro.
Legenda: (–) $Au_1Cu_1-CeO_2$ essiccato (a); (–) $Au_1Cu_1-CeO_2$ calcinato a 200°C (b); (–) $Au_1Cu_1-CeO_2$ calcinato a 300°C (c); (–) $Au_1Cu_1-CeO_2$ calcinato a 400°C (d).

CATALIZZATORE	d (nm)
$Au_1Cu_1-CeO_2$	5
$Au_1Cu_1-CeO_2$ calc 200°C	11
$Au_1Cu_1-CeO_2$ calc 300°C	13
$Au_1Cu_1-CeO_2$ calc 400°C	15

Tabella 4-9 Diametro medio dei cristalliti alle diverse temperature di calcinazione per il catalizzatore $Au_1Cu_1 - CeO_2$.

La Tabella 4-9 mette in evidenza un persistente fenomeno di aggregazione, tuttavia più contenuto rispetto al catalizzatore bimetallico Au_3Cu_1 : probabilmente il rame, essendo in questo caso presente in quantità equimolare rispetto ad Au, non riesce ad evitare il fenomeno di aggregazione dei cristalliti, ma lo limita rispetto al caso precedente. L'andamento del diametro medio appare comunque

crescente con l'aumento della temperatura di calcinazione. I diffrattogrammi presenti in Figura 4-7 testimoniano l'andamento dimensionale appena descritto.

Infine, dalle acquisizioni riportate nei dettagli relative ai sistemi bimetallici, è possibile osservare un progressivo spostamento del riflesso verso angoli 2θ minori all'aumentare della temperatura di calcinazione: questo potrebbe essere dovuto ad un probabile fenomeno di segregazione di Cu che potrebbe spostarsi sulla superficie della particella, ma non è stato possibile verificare la formazione di Cu^0 o CuO_x a causa della scarsa quantità di rame presente nei catalizzatori. Il riflesso, quindi, si sposta verso angoli 2θ minori, ovvero verso quello caratteristico dell'oro.

Successivamente, il riflesso tipico dell'oro a $38,2^\circ 2\theta$, dato dal piano cristallino (111) della tipica cella fcc, è stato confrontato per temperatura di calcinazione, al fine di avere una maggior visibilità degli effetti dovuti all'aumento del contenuto di Cu in fase attiva. Tali confronti compaiono in Figura 4-8 e mostrano, per tutte le temperature di calcinazione, un progressivo spostamento dei riflessi ad angoli 2θ maggiori, man mano che aumenta il contenuto di Cu nella fase attiva. Tale fenomeno è dovuto alla probabile formazione di una lega: il rame, contenuto nel reticolo cristallino dell'oro, avendo un raggio atomico inferiore porta ad una variazione della distanza interatomica e dell'inclinazione dei piani cristallini delle celle.

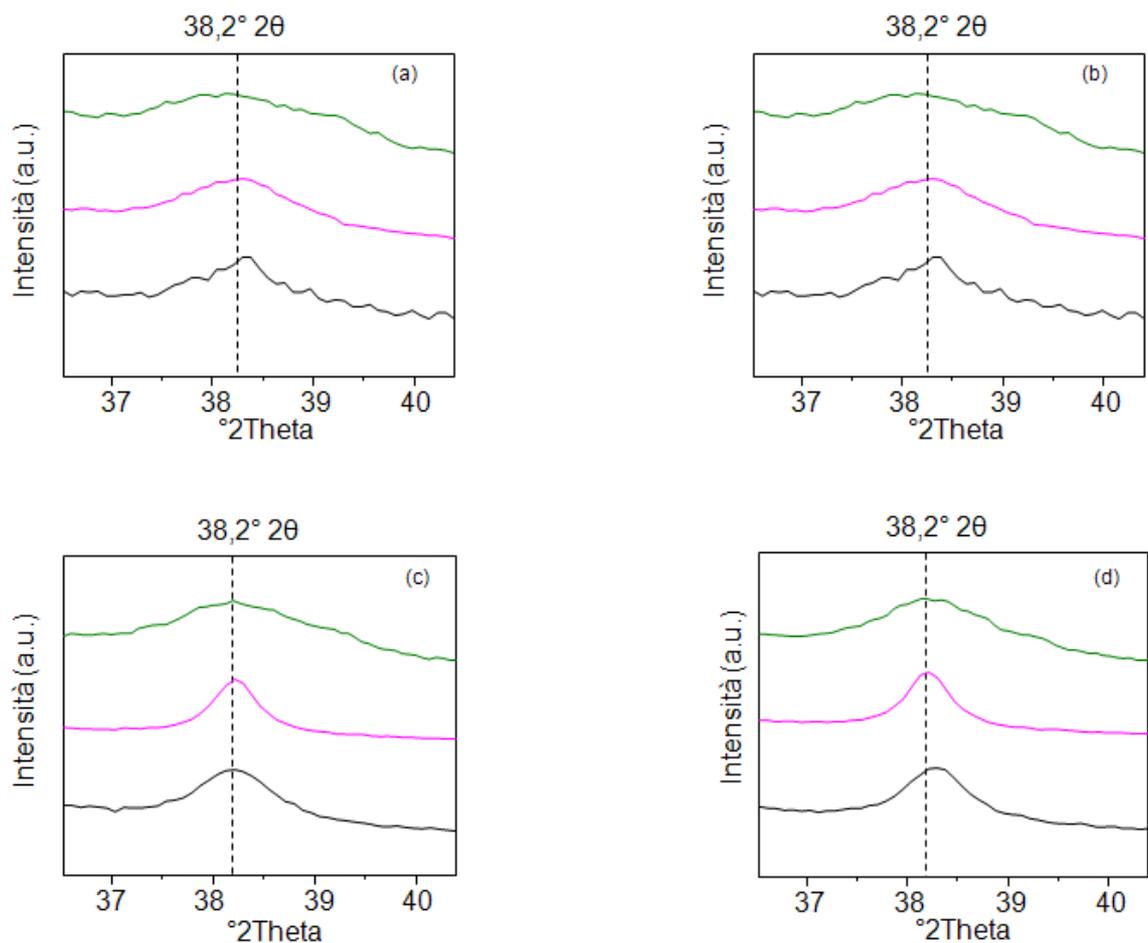


Figura 4-8 Effetto della temperatura di calcinazione sul riflesso principale per Au e Au/Cu. Legenda: (—) Au-CeO₂; (—) Au₃Cu₁-CeO₂; (—) Au₁Cu₁-CeO₂; (a) sistemi essiccati a 120°C; (b) sistemi calcinati a 200°C; (c) sistemi calcinati a 300°C; (d) sistemi calcinati a 400°C.

Analisi mediante microscopia in trasmissione (TEM)

Sono state effettuate analisi TEM sui campioni monometallici supportati su ceria. Per effettuare i confronti sono stati caratterizzati i catalizzatori calcinati a temperatura maggiore e il sistema essiccato. Le analisi al TEM dei campioni Au-CeO₂ essiccato a 120°C e Au-CeO₂ calcinati a 300°C e 400°C confermano i dati ottenuti all'XRD in termini di dimensioni del diametro medio delle particelle di fase attiva; infatti, come si vede dal grafico riportato di seguito, la dimensione media degli aggregati si aggira attorno a 5,5 nm per il campione essiccato (Figura 4-9).

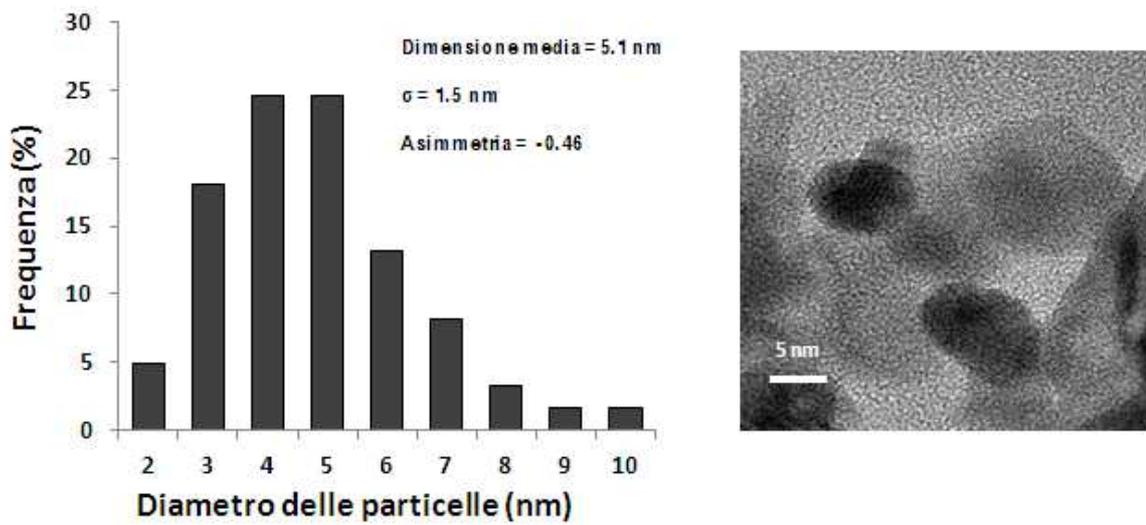


Figura 4-9 Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di Au nel campione Au-CeO₂ essiccato a 120°C e relativa immagine TEM ad alta risoluzione di una nanoparticella di Au.

Per i campioni calcinati a 300°C e 400°C, invece, le dimensioni aumentano, con valori di diametro medio degli aggregati intorno, rispettivamente, ai 7,2 nm e 7,8 nm (Figura 4-10 e Figura 4-11), come già osservato dalle analisi XRD.

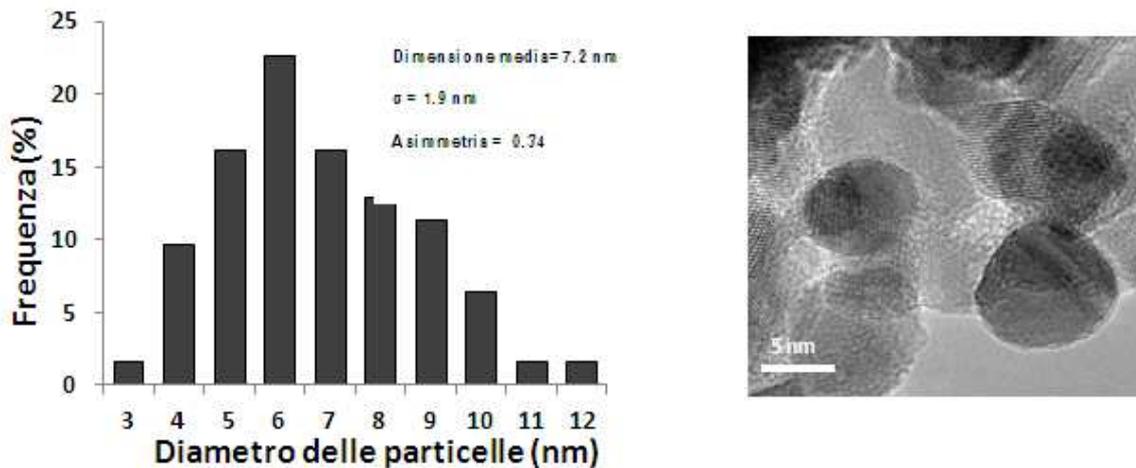


Figura 4-10 Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di Au nel campione Au-CeO₂ calcinato a 300°C e relativa immagine TEM ad alta risoluzione di una nanoparticella di Au.

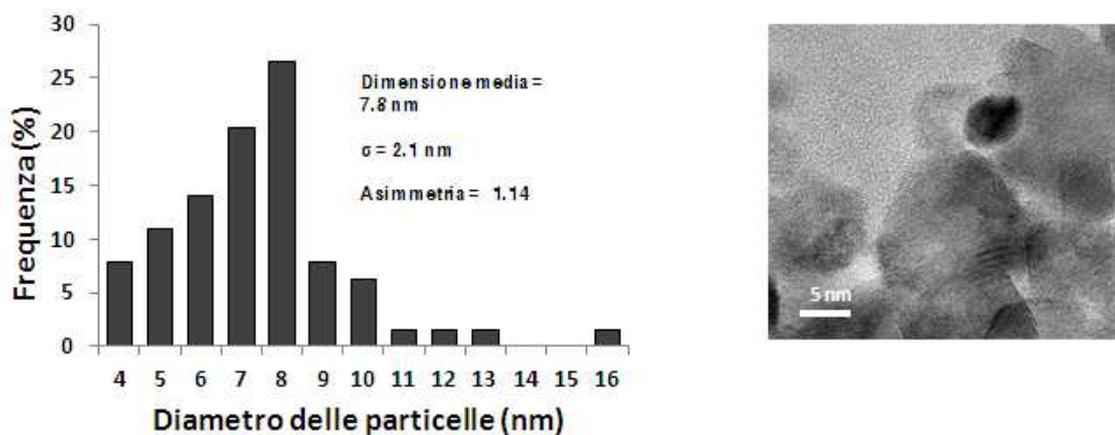


Figura 4-11 Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di Au nel campione Au-CeO₂ calcinato a 400°C e relativa immagine TEM ad alta risoluzione di una nanoparticella di Au.

Analisi TPR

Attraverso l'analisi TPR sono stati acquisiti i profili di riduzione dei catalizzatori sintetizzati. Come prima cosa sono state effettuate alcune prove per ottimizzare le condizioni di pretrattamento dei campioni: sono stati confrontati, dunque, due diversi pretrattamenti, uno in atmosfera inerte (He) e uno in atmosfera ossidante (5% O₂/He), sul catalizzatore monometallico Au-CeO₂ calcinato a 200°C. Le curve in Figura 4-12 riportano i profili di riduzione del catalizzatore in esame dopo i due diversi pretrattamenti.

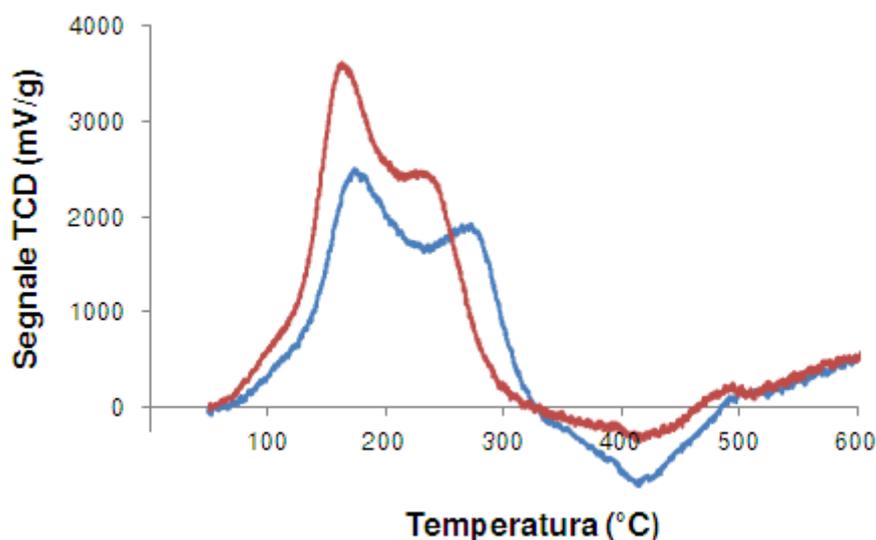


Figura 4-12 Confronto tra profili di riduzione dopo due pretrattamenti diversi. Legenda: (–) Au-CeO₂ calcinato a 200°C pretrattato in atmosfera inerte; (–) Au-CeO₂ calcinato a 200°C pretrattato in atmosfera ossidante.

L'andamento dei profili di riduzione, come si può osservare, risulta diverso a seconda del tipo di pretrattamento effettuato: l'atmosfera ossidante, infatti, porta ad un aumento del consumo di H₂ da parte del campione durante l'analisi TPR, corrispondente ad un incremento del numero delle specie riducibili.

Si è deciso, quindi, di effettuare le analisi TPR a seguito di un pretrattamento condotto in atmosfera ossidante alla temperatura di calcinazione del catalizzatore in esame per permettere, prima dell'analisi, la riossidazione di tutte le specie riducibili presenti nel campione.

Ottimizzate le condizioni di pretrattamento, si è passati all'analisi del supporto. La Figura 4-13 riporta i profili di riduzione di CeO₂ e CeO₂ calcinata a 400°C: come già osservato in letteratura⁷, i profili risultano pressoché identici e le moli di specie Ce⁴⁺ ridotte, in assenza di fase attiva, sono indipendenti dalla temperatura di calcinazione, nonostante l'aumento di porosità evidenziato dalle misure di area superficiale.

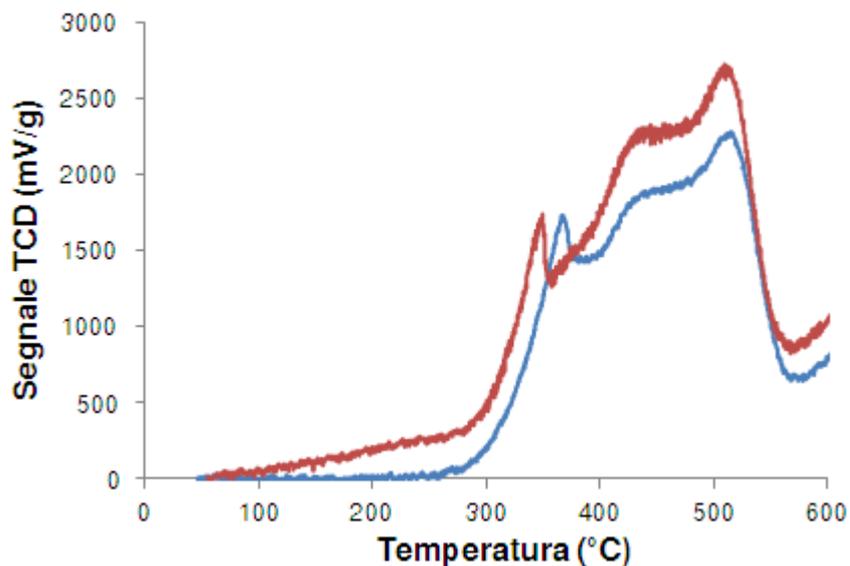
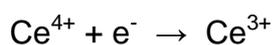


Figura 4-13 Confronto tra profili di riduzione del supporto. Legenda: (—) CeO₂; (—) CeO₂ calcinata a 400°C.

Il calcolo delle moli di Ce⁴⁺ ridotte a Ce³⁺ è stato possibile valutando, dapprima, il consumo di H₂ tramite integrale delle curve ottenute. Attraverso una retta di taratura si è proceduto a quantificare le moli di H₂ consumate e a calcolare le moli di cerio ridotte: infatti, ad ogni mole di H₂ che si ossida ne corrispondono 2 di Ce⁴⁺ che si riducono a Ce³⁺, secondo le reazioni:



Successivamente, si è proseguito con l'analisi dei catalizzatori. In Figura 4-14 sono visibili i profili di riduzione dei primi catalizzatori analizzati, ovvero i monometallici Au-CeO₂ calcinati.

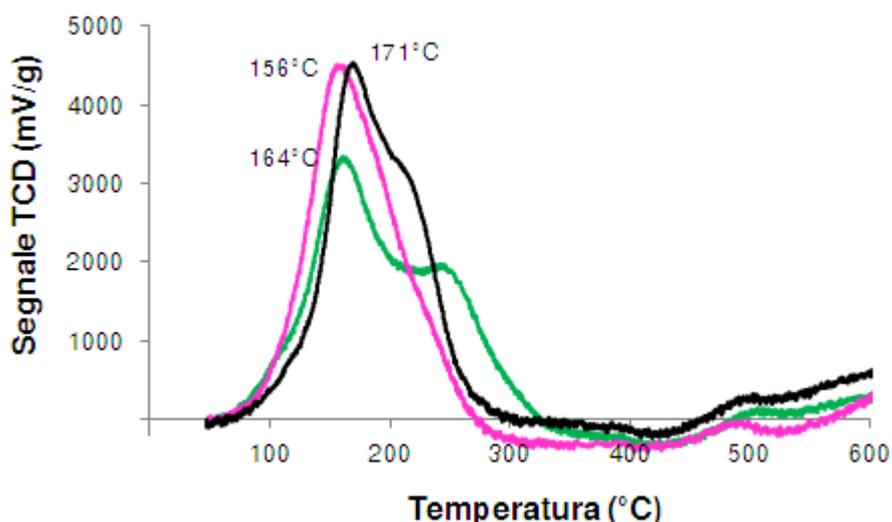


Figura 4-14 Influenza della temperatura di calcinazione sul profilo di riduzione del catalizzatore monometallico Au-CeO₂. Legenda: (—) Au-CeO₂ calcinato 200°C; (—) Au-CeO₂ calcinato 300°C; (—) Au-CeO₂ calcinato 400°C.

La prima cosa che si può notare è la differenza tra i profili di riduzione del supporto e dei catalizzatori: la ceria, in assenza di fase attiva, presenta un massimo di riduzione ad una temperatura molto più elevata rispetto a quella dei catalizzatori. Lo stesso discorso può essere fatto per quanto riguarda la temperatura di inizio della riduzione. E' chiaro, quindi, che la fase attiva facilita la riduzione del cerio, aumentandone il potere redox e abbassando, quindi, le temperature di inizio e massimo di riduzione.

In secondo luogo si può notare come il catalizzatore calcinato a 200°C mostri un andamento diverso rispetto ai calcinati a 300°C e 400°C: questo profilo di riduzione presenta due massimi rispettivamente a 156°C e 235°C. Dal momento che l'oro è allo stato metallico e non può essere ulteriormente ridotto, l'unico contributo al consumo di H₂ è dato dal supporto: l'esistenza di due picchi può essere collegata alla presenza di due specie di ossigeno superficiale del CeO₂ a diversa reattività dovuta, probabilmente, a un differente grado di interazione con l'oro. Infatti, se l'interazione oro-supporto è maggiore, la temperatura di riduzione del cerio diminuisce⁸.

Le curve dei catalizzatori calcinati a temperature superiori, invece, presentano un andamento molto simile tra loro, con un massimo del picco intorno a 165°C. Tali picchi risultano più alti ma più larghi di quelli del calcinato a

200°C. E' stato quindi calcolato l'integrale delle tre curve per valutare il consumo di H₂ nei tre casi: i valori sono risultati uguali tra loro. Si può, quindi, dedurre che il profilo di riduzione non cambia con l'entità del trattamento termico, così come la temperatura del picco rimane più o meno invariata.

La stessa analisi è stata poi effettuata sui sistemi bimetallici Au₃Cu₁-CeO₂ e Au₁Cu₁-CeO₂ per poter osservare la variazione del profilo di riduzione all'aumentare del contenuto di Cu in fase attiva; quest'ultimo, infatti, svolgendo un'azione disperdente nei confronti dell'oro, potrebbe portare ad una diversa interazione oro-supporto, con conseguente variazione del numero di siti Ce⁴⁺ ridotti. La Figura 4-15 mostra i profili di riduzione dei catalizzatori bimetallici Au₃Cu₁-CeO₂ calcinati alle tre temperature.

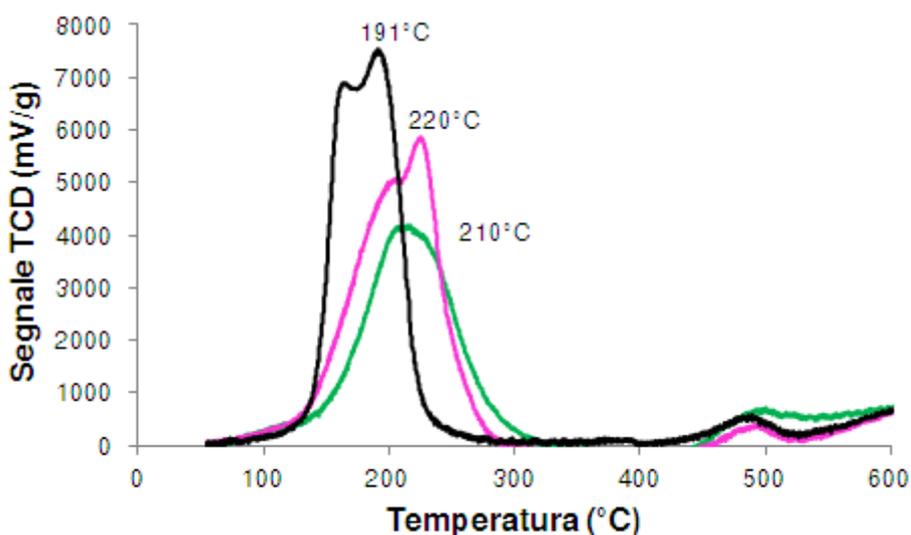


Figura 4-15 Influenza della temperatura di calcinazione sul profilo di riduzione del catalizzatore bimetallico Au₃Cu₁-CeO₂. Legenda: (—) Au₃Cu₁-CeO₂ calcinato 200°C; (---) Au₃Cu₁-CeO₂ calcinato 300°C; (---) Au₃Cu₁-CeO₂ calcinato 400°C.

Il profilo di riduzione per il sistema calcinato a 200°C, come si rileva, risulta monomodale, mentre la bimodalità viene accentuata dall'aumento della temperatura di calcinazione: questo effetto potrebbe essere dovuto ad una variazione della forma delle nanoparticelle depositate sul supporto che, oltre ad aumentare di dimensione, come visibile dai dati XRD in Figura 4-6 e Tabella 4-8, si appiattiscono sulla ceria. L'aumento della superficie di contatto favorisce una maggiore interazione della fase attiva con il supporto, abbassando la

temperatura del massimo di riduzione; questa interazione risulta diversa a seconda delle specie di cerio presenti e favorisce la formazione di due picchi a due diverse temperature.

La diminuzione della temperatura del massimo di riduzione, osservata con l'aumento della temperatura di calcinazione potrebbe anche essere dovuta ad una parziale segregazione del rame che, andando a formare specie Cu^0 o CuO_x , porta ad una maggiore area di contatto tra oro e supporto sottostante, con conseguente spostamento del picco a temperature inferiori. In questo caso, quindi, l'influenza del trattamento termico risulta maggiormente visibile: la bimodalità viene accentuata incrementando la temperatura di calcinazione e la temperatura del massimo diminuisce.

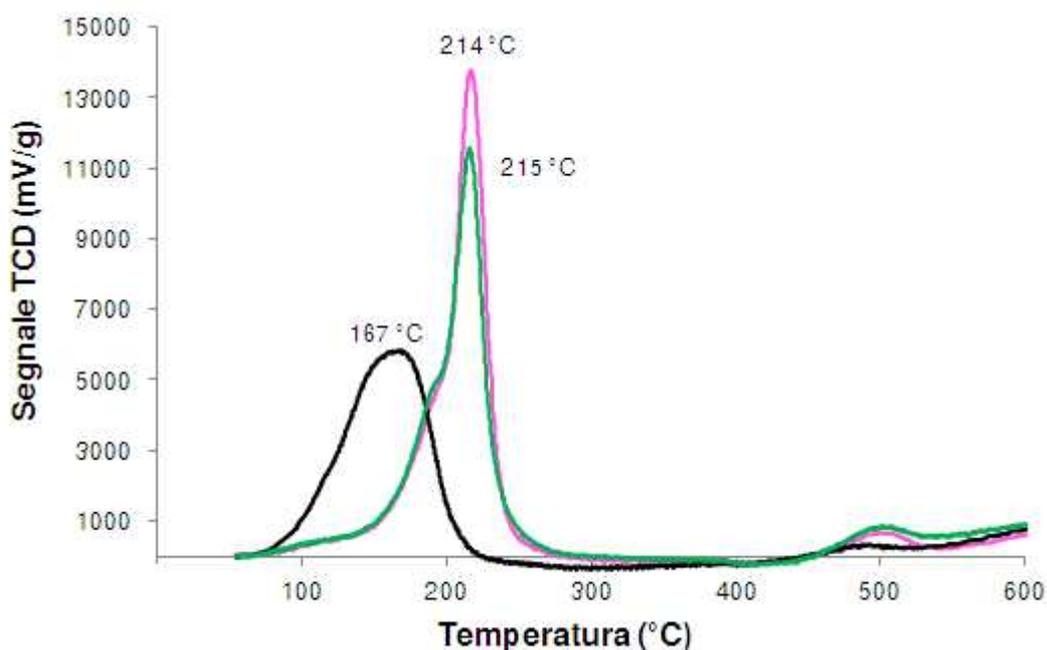


Figura 4-16 Influenza della temperatura di calcinazione sul profilo di riduzione del catalizzatore bimetallico $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$. Legenda: (—) $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ calcinato 200°C ; (—) $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ calcinato 300°C ; (—) $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ calcinato 400°C .

In Figura 4-16 sono riportati i profili di riduzione del secondo sistema bimetallico, ovvero $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$, calcinato a 200°C , 300°C e 400°C . Si denota un andamento simile a quello visto per il caso precedente: i sistemi calcinati a 200°C e 300°C presentano un picco molto stretto alla stessa temperatura (215°C), mentre per il sistema calcinato a 400°C il picco risulta più allargato ed è

caratterizzato da una temperatura di riduzione inferiore (167°C). Il presunto fenomeno della segregazione del rame risulta, in questo caso, più accentuato rispetto a quanto visto per il catalizzatore $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ in quanto la fase attiva ne contiene una maggiore quantità. L'andamento del sistema bimetallico $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ risulta, inoltre, monomodale indipendentemente dalla temperatura di calcinazione.

I profili di riduzione ottenuti sono poi stati raggruppati per temperatura di calcinazione per rendere maggiormente visibile le differenze tra gli andamenti in funzione della quantità di Cu contenuta nelle fasi attive.

Di seguito vengono riportati tali confronti per quanto riguarda i sistemi calcinati a 200°C (Figura 4-17), 300°C (Figura 4-18) e 400°C (Figura 4-19).

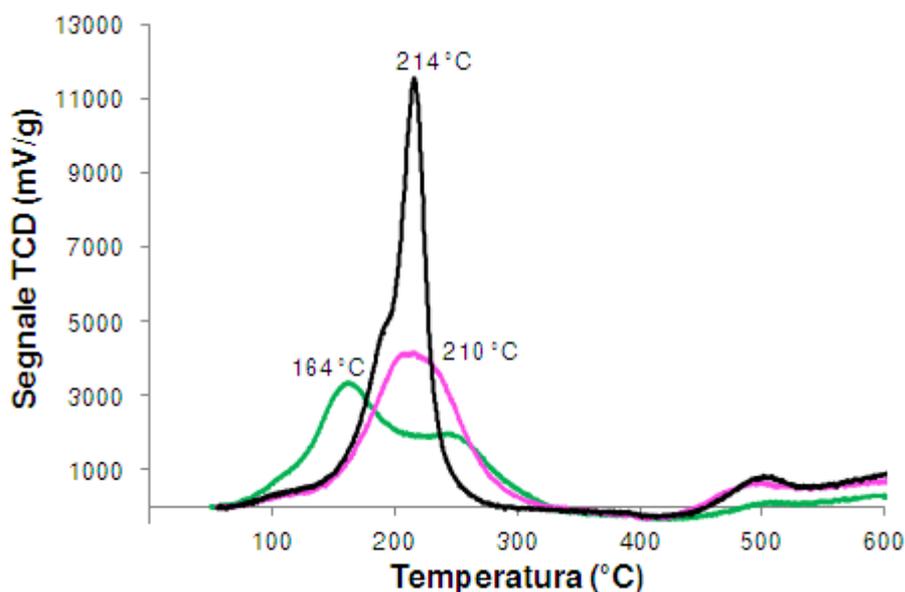


Figura 4-17 Confronto tra profili di riduzione dei sistemi calcinati a 200°C . Legenda: (–) Au-CeO_2 ; (–) $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$; (–) $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$.

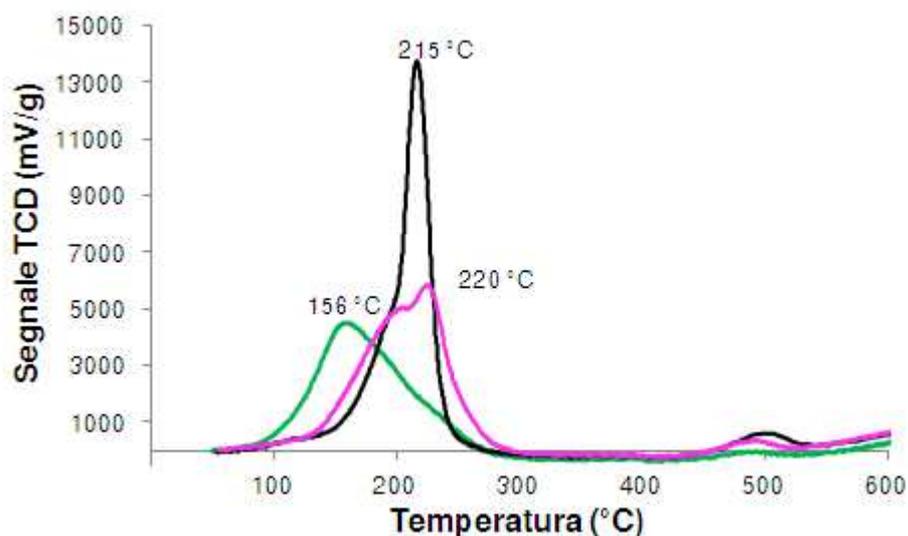


Figura 4-18 Confronto tra profili di riduzione dei sistemi calcinati a 300°C. Legenda: (–)Au-CeO₂; (–) Au₃Cu₁-CeO₂; (–) Au₁Cu₁-CeO₂.

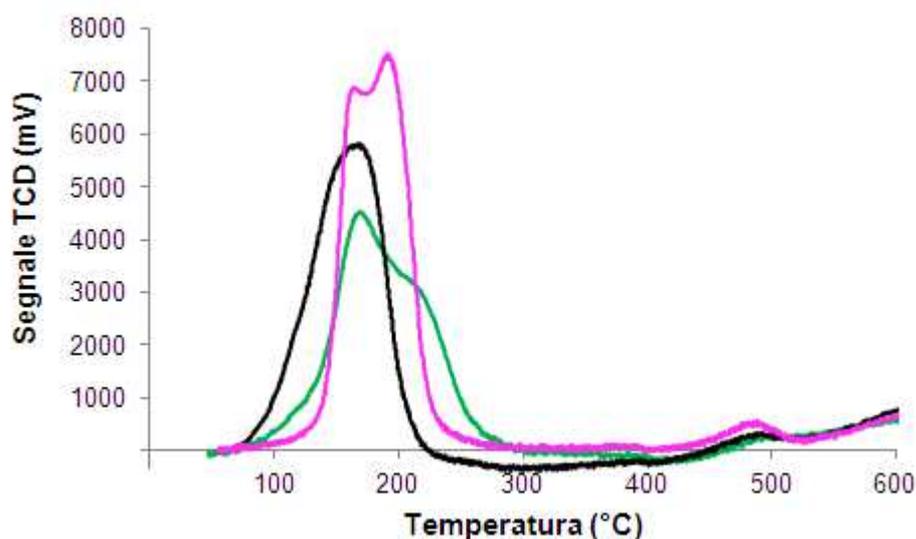


Figura 4-19 Confronto tra profili di riduzione dei sistemi calcinati a 400°C. Legenda: (–)Au-CeO₂; (–) Au₃Cu₁-CeO₂; (–) Au₁Cu₁-CeO₂.

Si può rilevare che il profilo del sistema monometallico non cambia con la temperatura del trattamento termico, e anche la temperatura del picco rimane circa la stessa. L'influenza della calcinazione è più visibile sui profili del sistema bimetallico Au₃Cu₁-CeO₂, la cui bimodalità viene accentuata incrementando la temperatura del trattamento termico. L'andamento del sistema bimetallico Au₁Cu₁-CeO₂ risulta, invece, monomodale indipendentemente dalla temperatura

di calcinazione; si può notare, però, un notevole spostamento verso sinistra del picco calcinando il sistema a 400°C, dovuto ad un probabile fenomeno di segregazione del rame.

Per avere un ulteriore confronto tra le entità delle riduzioni sono state calcolate, per tutti i catalizzatori in esame, le moli di specie Ce^{4+} ridotte a Ce^{3+} : dalla Tabella 4-10, Tabella 4-11 e Tabella 4-12, si può osservare, tuttavia, che i valori risultano estremamente elevati, dal momento che solo il cerio superficiale dovrebbe essere ridotto a tali temperature. Questa sovrastima potrebbe essere dovuta a residui della sintesi industriale presenti nella ceria che, essendo facilmente riducibili, portano ad un eccessivo consumo di H_2 , non consentendo un calcolo preciso relativo alle moli di Ce ridotte.

T di calcinazione	mol H_2 / g	mol Ce^{3+} / g	Ce^{3+} / Ce TOT (%)
200°C	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$2,68 \cdot 10^{-4}$	46%
300°C	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-4}$	47%
400°C	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-4}$	47%

Tabella 4-10 Influenza della temperatura sulle riduzioni dei catalizzatori $Au-CeO_2$ calcinati.

T di calcinazione	mol H_2 / g	mol Ce^{3+} / g	Ce^{3+} / Ce TOT (%)
200°C	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$2,66 \cdot 10^{-4}$	46%
300°C	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-4}$	50%
400°C	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$2,94 \cdot 10^{-4}$	51%

Tabella 4-11 Influenza della temperatura sulle riduzioni dei catalizzatori $Au_3Cu_1-CeO_2$ calcinati.

T di calcinazione	mol H_2 / g	mol Ce^{3+} / g	Ce^{3+} / Ce TOT (%)
200°C	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$2,94 \cdot 10^{-4}$	53%
300°C	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^{-4}$	52%
400°C	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	48%

Tabella 4-12 Influenza della temperatura sulle riduzioni dei catalizzatori $Au_1Cu_1-CeO_2$ calcinati.

Analisi di Termogravimetria e Calorimetria a Scansione Differenziale (TGA/DSC)

Su tutti i catalizzatori essiccati e su quelli calcinati a 200°C sono state eseguite analisi termiche in aria per avere una stima della quantità di organico presente attorno alle nanoparticelle e sul supporto e verificare se il trattamento termico ne facilita la rimozione, dal momento che si ritiene che questo possa abbassare l'attività catalitica del sistema, bloccandone i siti attivi.

Come prima cosa è stato effettuato un confronto tra i catalizzatori essiccati a 120°C.

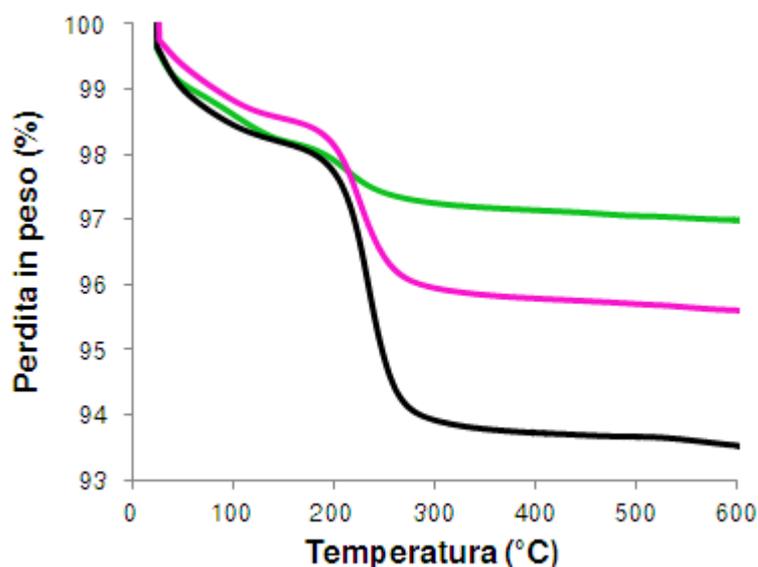


Figura 4-20 Influenza del contenuto di Cu sulle curve TGA dei catalizzatori essiccati.

Legenda: (—) Au-CeO₂; (—) Au₃Cu₁-CeO₂; (—) Au₁Cu₁-CeO₂.

Dalle curve TGA sui catalizzatori essiccati (Figura 4-20) si rileva che per ogni campione si hanno due perdite in peso, ognuna corrispondente ad un flesso nella curva. La prima perdita in peso si verifica intorno ai 100°C ed è data dall'evaporazione dell'acqua adsorbita sulla superficie del catalizzatore; la seconda, di entità maggiore, si presenta intorno ai 230°C ed è data dall'ossidazione dell'organico (PVP e glucosio) residuo dopo l'impregnazione. Quest'ultimo flesso risulta tanto più marcato quanto maggiore è il contenuto di Cu nella fase attiva: aumentando il Cu in sospensione, infatti, aumenta la

quantità di organico utilizzato in fase di sintesi, che rimane sulla superficie del catalizzatore.

Un'ulteriore conferma della crescente quantità di materiale organico presente sul catalizzatore in funzione dell'aumento di Cu contenuto nella fase attiva è fornita dal profilo di ossidazione acquisito per i catalizzatori monometallico Au-CeO₂ e bimetallico Au₁Cu₁-CeO₂, entrambi essiccati a 120°C. In Figura 4-21 si riportano gli andamenti ottenuti.

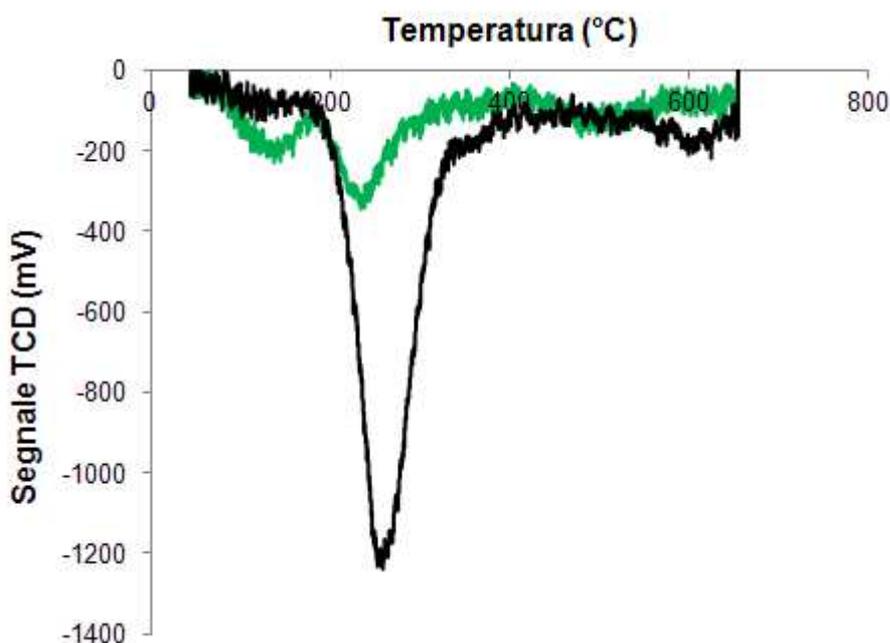


Figura 4-21 Variazione del profilo di ossidazione in funzione della fase attiva presente sul catalizzatore. Legenda: (–) Au-CeO₂; (–) Au₁Cu₁-CeO₂.

Il profilo di ossidazione del catalizzatore Au-CeO₂ mostra due picchi: il primo, di entità minore, è incentrato su una temperatura di circa 120°C ed è relativo al rilascio di CO₂ adsorbita sul sistema al momento dell'analisi. Questo picco non è presente nel profilo relativo al catalizzatore Au₁Cu₁-CeO₂: la maggior quantità di materiale organico presente su quest'ultimo ne va ad occupare la porosità, impedendo all'anidride carbonica di adsorbirsi.

Il secondo picco, presente su entrambi i campioni e incentrato su una temperatura di circa 230°C, è relativo all'ossidazione del materiale organico e dal grafico si evidenzia la notevole differenza di entità a seconda del catalizzatore in

esame: il monometallico presenta un picco di ossidazione molto contenuto, data la scarsa quantità di stabilizzante organico utilizzata durante la sintesi delle nanoparticelle. Il catalizzatore bimetallico Au_1Cu_1 , invece, essendo Cu in quantità equimolare con Au, contiene molto più stabilizzante organico e, quindi, il relativo picco di ossidazione risulta molto più marcato. Tutto ciò conferma quanto già visto con le analisi TGA sulle diverse fasi attive (Figura 4-20): all'aumentare del Cu in sospensione aumentano le moli di stabilizzante organico utilizzato durante la sintesi e aumenta, quindi, la perdita in peso dei campioni quando questi vengono portati ad alte temperature.

Sugli stessi sistemi essiccati a $120^\circ C$ è poi stata effettuata l'analisi DSC per poter valutare l'esotermicità sviluppata nella combustione dell'organico presente sui catalizzatori.

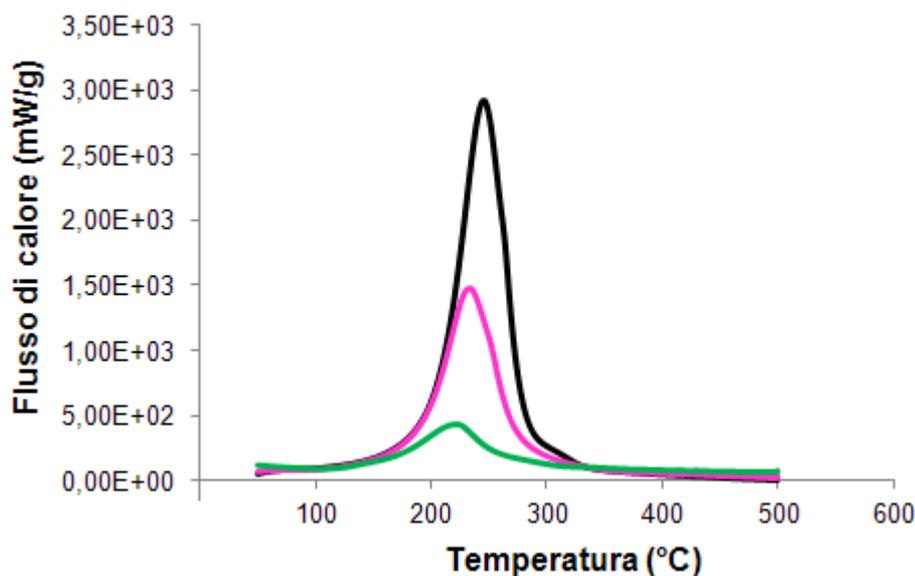


Figura 4-22 Influenza del contenuto di Cu sulle curve DSC dei catalizzatori essiccati.

Legenda: (–) $Au-CeO_2$; (–) $Au_3Cu_1-CeO_2$; (–) $Au_1Cu_1-CeO_2$.

Dalle curve, riportate in Figura 4-22, si ottiene un'ulteriore conferma di quanto già detto in precedenza: l'esotermicità sviluppata, ovvero l'area sottesa alle curve, aumenta all'aumentare del contenuto di Cu in fase attiva in quanto viene bruciata una maggior quantità di materiale organico.

Successivamente, si è passati alle analisi TGA sui catalizzatori calcinati a $200^\circ C$ per poter osservare come cambia la perdita in peso dei sistemi passando

da campioni essiccati a campioni calcinati. I catalizzatori calcinati a 300°C e 400°C non sono stati analizzati in quanto, da 230°C in poi, il peso dei sistemi risulta costante (come visibile dalle curve TGA sui sistemi essiccati): è stato dedotto, quindi, che a 300°C e 400°C l'organico sia già stato rimosso completamente.

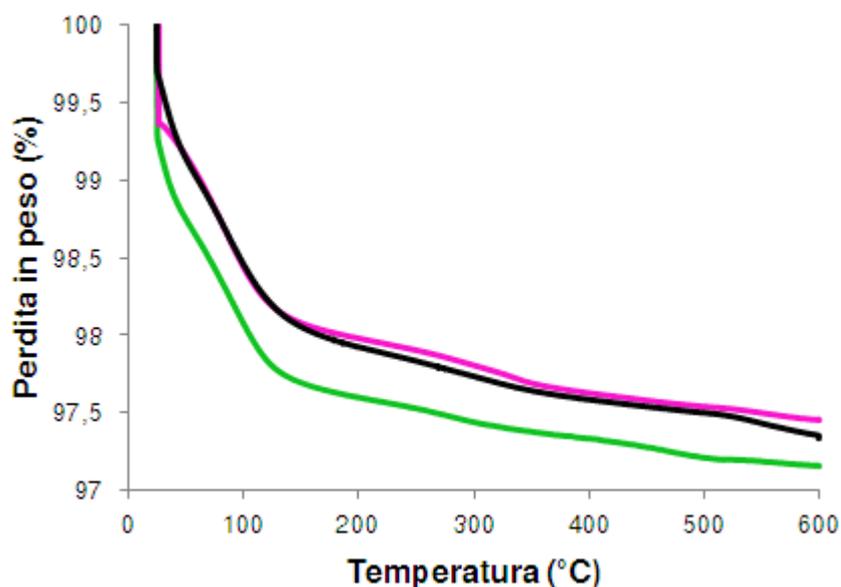


Figura 4-23 Influenza del contenuto di Cu sulle curve TGA dei catalizzatori calcinati a 200°C. Legenda: (—) Au-CeO₂; (—) Au₃Cu₁-CeO₂; (—) Au₁Cu₁-CeO₂.

Dalle curve, riportate in Figura 4-23, si evidenzia, per il catalizzatore monometallico, una perdita in peso uguale alla perdita riscontrata per lo stesso sistema essiccato a 120°C. In questo caso, quindi, la quantità di materiale organico attorno alle nanoparticelle risulta costante indipendentemente dall'entità del trattamento termico. Per i sistemi bimetallici calcinati a 200°C, invece, si riscontra una perdita in peso minore, a testimonianza del fatto che la calcinazione porta alla combustione di una parte del materiale organico residuo dalla sintesi. In particolare, la perdita in peso risulta minore per i sistemi bimetallici: probabilmente, la maggiore quantità di organico utilizzata in sintesi porta, durante la calcinazione, alla formazione di locali hot spot che forniscono un ulteriore contributo alla combustione stessa.

4.3.2 Caratterizzazione dei sistemi supportati su TiO₂

Anche in questo caso, su tutti i catalizzatori preparati sono state effettuate alcune caratterizzazioni, quali la misura dell'area superficiale e l'analisi TPR.

Misure di area superficiale

Dapprima è stato effettuato un confronto tra il supporto tal quale e lo stesso calcinato a 400°C: a differenza dei dati ottenuti su CeO₂, non si è osservata una significativa differenza di area superficiale, come è visibile dai dati riportati in Tabella 4-13 .

SUPPORTO	A _{sup} (m ² /g)
TiO ₂	84
TiO ₂ calc. 400°C	87

Tabella 4-13 Effetto della temperatura di calcinazione sull'area superficiale di TiO₂.

Successivamente è stata poi valutata l'area superficiale del catalizzatore monometallico trattato alle diverse temperature di calcinazione, riportati in Tabella 4-14.

CATALIZZATORE	A _{sup} (m ² /g)
Au-TiO ₂	82
Au-TiO ₂ calc. 200°C	80
Au-TiO ₂ calc. 300°C	85
Au-TiO ₂ calc. 400°C	84

Tabella 4-14 Effetto della temperatura di calcinazione sull'area superficiale.

In questo caso, a differenza dei catalizzatori supportati su CeO₂, la calcinazione non porta a variazioni particolarmente significative del valore dell'area superficiale. Quest'ultima, infatti, resta più o meno costante passando dal sistema essiccato a quello calcinato; inoltre, la temperatura del trattamento termico non influenza particolarmente questo parametro.

Analisi XRD

Sono state effettuate le analisi XRD anche sui catalizzatori monometallici supportati su TiO_2 , sia essiccati che calcinati, per determinare la dimensione media dei cristalliti della fase attiva. Dai diffrattogrammi, riportati in Figura 4-24, è possibile identificare i riflessi della titania, uno dei quali, presente a $38,2^\circ 2\theta$, va a coprire il riflesso principale della cella fcc dell'oro; per questo motivo, le dimensioni sono state calcolate considerando il secondo riflesso dell'oro, a $44,3^\circ 2\theta$, con intensità relativa del 50%. Tale riflesso risulta difficilmente visibile a causa della piccola dimensione delle nanoparticelle e della bassa concentrazione della fase attiva. Per poter calcolare le dimensioni dei cristalliti sono state, quindi, effettuate delle analisi con un maggiore tempo di acquisizione sul riflesso secondario dell'oro (111) a $44,3^\circ 2\theta$, come mostrato nel dettaglio. Su questo riflesso, tramite la legge di Debye-Scherrer, sono state calcolate le dimensioni dei cristalliti, riportate in Tabella 4-15.

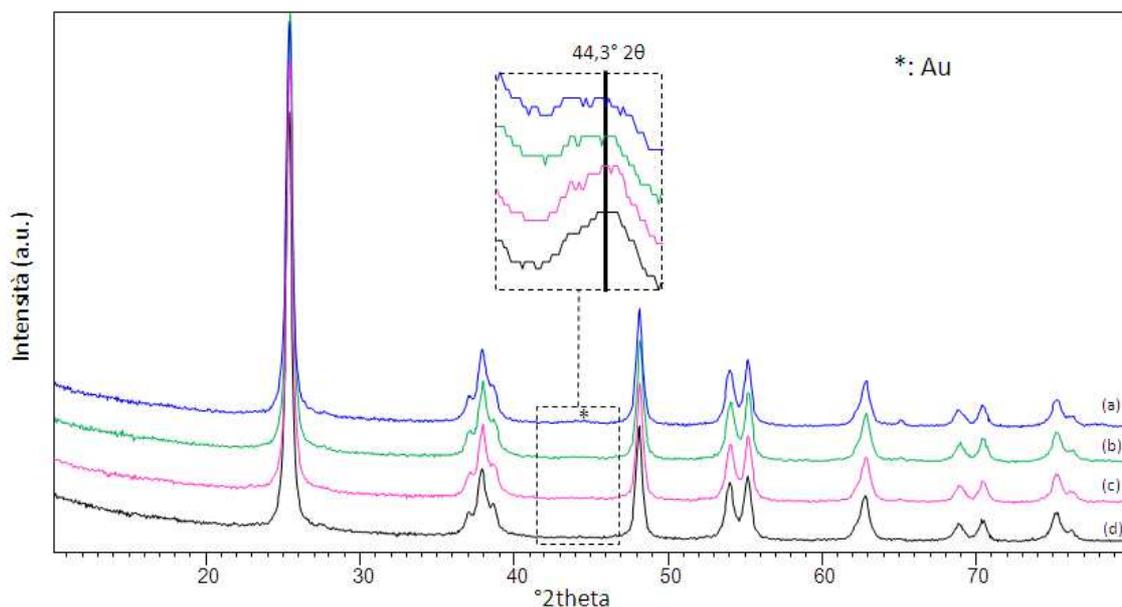


Figura 4-24 Diffrattogrammi dei catalizzatori Au-TiO₂; nel dettaglio, i riflessi dell'oro a $44,3^\circ 2\theta$. Legenda: (–) Au-TiO₂ essiccato (a); (–) Au-TiO₂ calcinato a 200°C (b); (–) Au-TiO₂ calcinato a 300°C (c); (–) Au-TiO₂ calcinato a 400°C (d).

CATALIZZATORE	d (nm)
Au-TiO ₂	6
Au-TiO ₂ calc 200°C	7
Au-TiO ₂ calc 300°C	7
Au-TiO ₂ calc 400°C	9

Tabella 4-15 Diametro medio dei cristalliti alle diverse temperature di calcinazione per il catalizzatore Au – TiO₂.

Dai dati riportati in tabella si può notare un crescente fenomeno di aggregazione all'aumentare della temperatura di calcinazione; tale fenomeno risulta abbastanza contenuto portando il sistema fino a 300°C e leggermente più accentuato arrivando a 400°C di calcinazione.

Analisi TPR

Sono stati acquisiti i profili di riduzione anche dei catalizzatori Au-TiO₂, sia essiccato che calcinati, per poter osservare l'influenza del trattamento termico sull'entità della riduzione dei sistemi in esame.

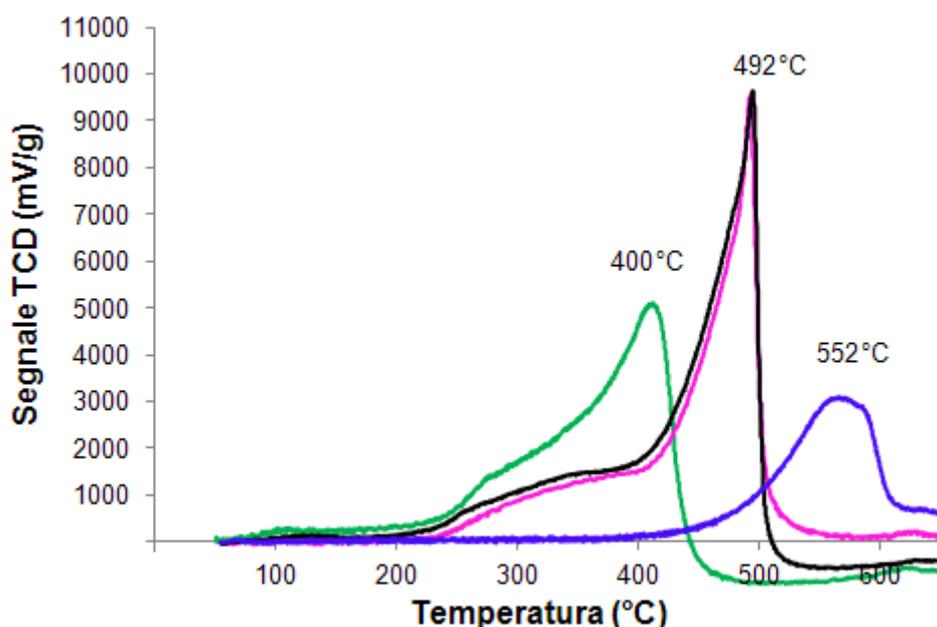
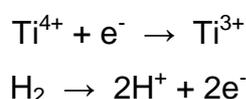


Figura 4-25 Influenza della temperatura di calcinazione sul profilo di riduzione del catalizzatore monometallico Au-TiO₂. Legenda: (–) TiO₂; (–) Au-TiO₂ calcinato 200°C; (–) Au-TiO₂ calcinato 300°C; (–) Au-TiO₂ calcinato 400°C.

Dal confronto riportato in Figura 4-25 si può notare che la temperatura del massimo di riduzione diminuisce in presenza della fase attiva, a testimonianza del fatto che l'oro facilita la riduzione del supporto, come già visto nel caso dei sistemi supportati su ceria. Si osserva, inoltre, che i sistemi calcinati presentano una leggera bimodalità nella curva, a testimonianza del fatto che la fase attiva favorisce la riduzione di diversi tipi di titanio. Inoltre, confrontando i catalizzatori, si nota che il sistema calcinato a 200°C presenta la temperatura del picco più bassa, mentre per i trattamenti termici più consistenti la temperatura risulta essere la medesima (492°C). Probabilmente un simile andamento può essere collegato alla dimensione media dei cristalliti, calcolata attraverso le analisi XRD: tanto più le dimensioni delle nanoparticelle sono piccole, quanto più il picco di riduzione si sposta verso temperature basse.

Al fine di una miglior valutazione dell'entità della riduzione sono state calcolate le moli di Ti^{4+} che vengono ridotte, durante l'analisi, a Ti^{3+} . Il calcolo è il medesimo effettuato per i sistemi supportati su ceria, facendo riferimento alle reazioni:



I dati, riportati in Tabella 4-16, Tabella 4-17 e Tabella 4-18, confermano lo stesso inconveniente già riscontrato per i calcoli relativi ai sistemi supportati su ceria: i valori di moli di supporto ridotte risultano eccessivi, essendo la titania considerata pressoché inerte, a testimonianza del fatto che alcune sostanze residue dalla sintesi industriale del supporto (specialmente composti di S) vanno a ridursi insieme al supporto, non consentendo un calcolo preciso.

CATALIZZATORE	mol H_2 / g	mol Ti^{3+} / g	$Ti^{3+} / Ti\ TOT$ (%)
Au- TiO_2	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-4}$	20%

Tabella 4-16 Moli di Ti^{4+} ridotte a Ti^{3+} per il catalizzatore Au- TiO_2 calcinato a 200°C.

CATALIZZATORE	mol H ₂ /g	mol Ti ³⁺ /g	Ti ³⁺ /Ti TOT (%)
Au-TiO ₂	2,32*10 ⁻⁴	4,64*10 ⁻⁴	38%

Tabella 4-17 Moli di Ti⁴⁺ ridotte a Ti³⁺ per il catalizzatore Au-TiO₂ calcinato a 300°C.

CATALIZZATORE	mol H ₂ /g	mol Ti ³⁺ /g	Ti ³⁺ /Ti TOT (%)
Au-TiO ₂	2,33*10 ⁻³	4,65*10 ⁻⁴	38%

Tabella 4-18 Moli di Ti⁴⁺ ridotte a Ti³⁺ per il catalizzatore Au-TiO₂ calcinato a 400°C.

Per ultimo, è stato effettuato un confronto tra i profili di riduzione dei sistemi Au-CeO₂ e Au-TiO₂ per poter osservare l'influenza dei diversi ossidi di supporto sull'andamento di tali profili.

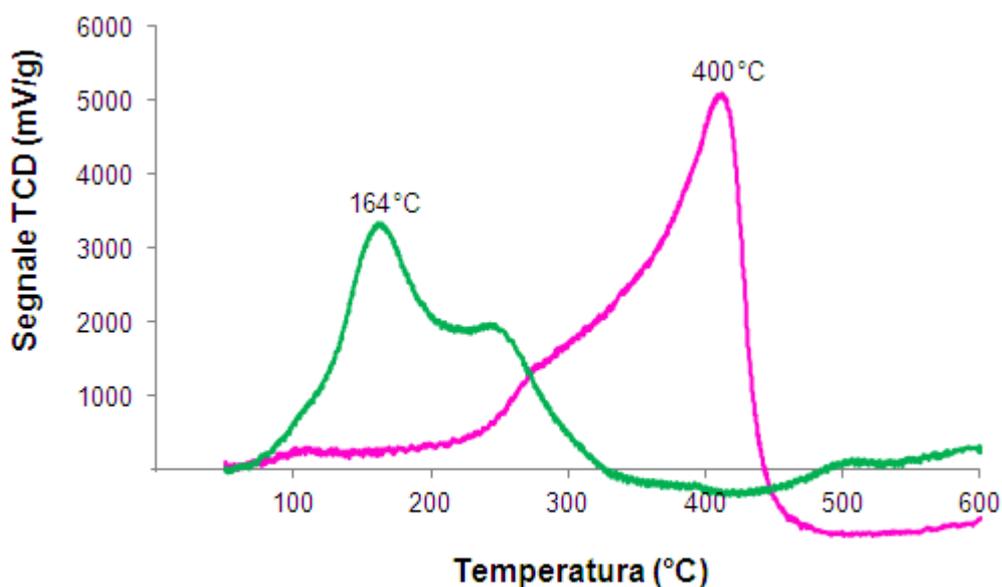


Figura 4-26 Confronto tra profili di riduzione. Legenda: (—) Au-CeO₂ calcinato a 200°C; (—) Au-TiO₂ calcinato a 200°C.

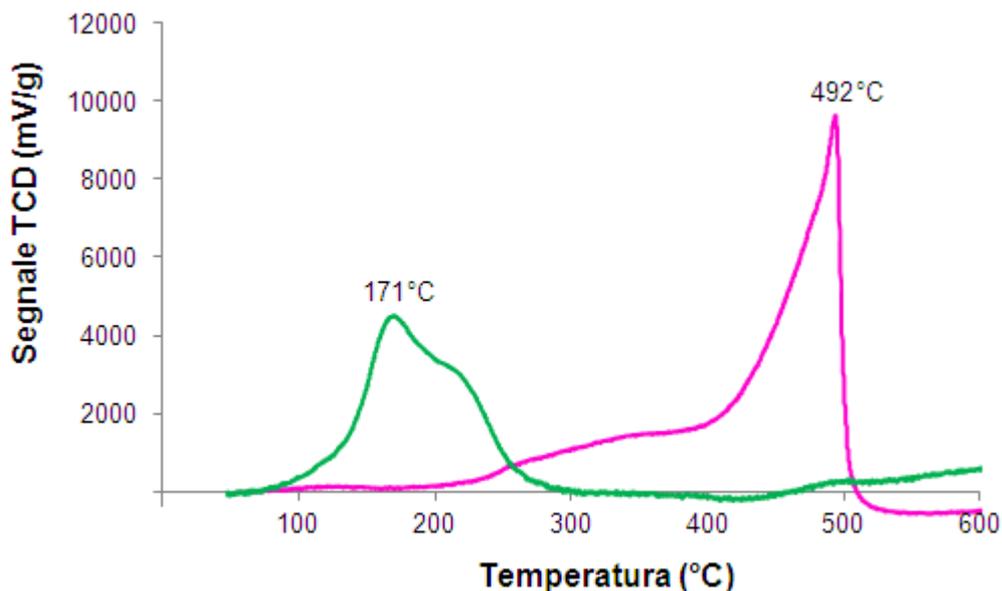
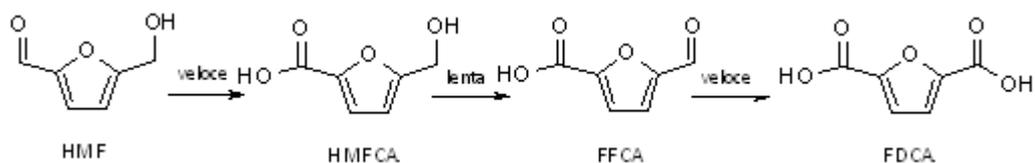


Figura 4-27 Confronto tra profili di riduzione. Legenda: (–) Au-CeO₂ calcinato a 400°C; (–) Au-TiO₂ calcinato a 400°C.

Gli andamenti, riportati in Figura 4-26 e Figura 4-27, sottolineano come la ceria venga ridotta a temperature molto più basse della titania, indipendentemente dalla calcinazione effettuata. La ceria, infatti, presenta un potenziale redox molto più elevato della titania, mentre quest'ultima, essendo considerata quasi inerte, fatica a essere ridotta anche in presenza della fase attiva.

4.4 Prove catalitiche

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per la reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA); di seguito viene riportato lo schema della reazione che generalmente viene proposto in letteratura (Schema 4-2).



Schema 4-2 Reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA⁹.

In questo schema, l'ossidazione avviene attraverso la formazione di due intermedi: l'acido 5-idrossimetil-2-furan carbossilico (HMFCFA) e l'acido 5-formil-2-furan carbossilico (FFCA). La velocità di reazione per la formazione del primo intermedio è elevata mentre lo stadio limitante del processo sembra essere la sintesi del secondo intermedio, che poi velocemente si converte a FDCA.

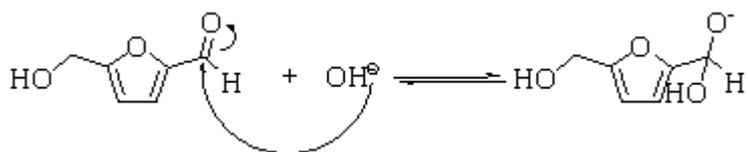
Ogni prova è stata condotta per quattro ore con le seguenti quantità di reagenti:

- 25,5 mL di H₂O
- 0,25 g HMF
- catalizzatore, HMF:metallo totale in rapporto molare 1:0,01
- 4 equivalenti di NaOH
- 10 bar di O₂
- 70°C di temperatura

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

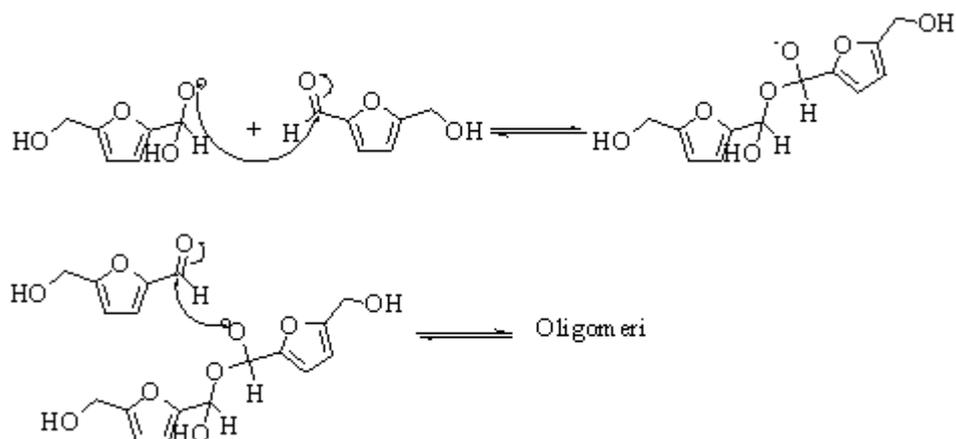
Le condizioni di reazione riportate sono state ottimizzate durante un lavoro precedente di tesi¹⁰: in questo caso l'attenzione era stata focalizzata anche sulla messa a punto di alcuni parametri, quali tempo di reazione, temperatura e concentrazione di base per poter estrapolare le condizioni ideali al fine di studiare meglio il meccanismo di reazione e il comportamento del catalizzatore, senza favorire la degradazione del substrato.

In assenza di catalizzatore, anche a bassi tempi di reazione si verifica una parziale conversione dell'HMF poiché, probabilmente, la base effettua un attacco nucleofilo sul carbonile aldeidico del substrato con formazione del rispettivo alcolato (Schema 4-3).



Schema 4-3 Attacco nucleofilo della soda al carbonile dell'HMF.

All'aumentare del tempo di reazione si riscontra un incremento nella conversione dell'HMF; è possibile infatti che il substrato non reagisca soltanto con la base, ma subisca anche l'attacco nucleofilo dell'alcolato appena formato. L'atomo di ossigeno del dimero prodotto, carico negativamente, potrebbe quindi reagire con il carbonile di un'altra molecola di HMF, formando alcune specie oligomeriche (Schema 4-4).



Schema 4-4 Attacco nucleofilo dell'alcolato al carbonile dell'HMF, con formazione di oligomeri.

La colorazione della soluzione, che diventa più scura ed opaca per la presenza di strutture con diversi doppi legami, testimonia la formazione di tali oligomeri.



Figura 4-28 Campioni prelevati a diverso tempo di reazione. Prova in bianco a pressione atmosferica, temperatura 70°C, rapporto molare HMF:NaOH 1:4.

E' chiaro, quindi, che il substrato della nostra reazione catalitica non è stabile in soluzione basica ed è pertanto necessario l'utilizzo di un catalizzatore attivo per evitare che l'HMF subisca una degradazione, portando alla formazione dei suddetti sottoprodotti. Tuttavia la base ricopre un ruolo di fondamentale importanza nella reazione di ossidazione degli alcoli con il catalizzatore a base di Au, come noto anche in letteratura; è stato quindi necessario ottimizzare la quantità di NaOH da inserire nell'ambiente di reazione. E' stato notato che, utilizzando rapporti molari NaOH: HMF superiori a 4, i valori di resa in FDCA non cambiano in maniera significativa; è stato dunque valutato uguale a 4 il rapporto molare NaOH: HMF ideale per lo studio della reazione in esame¹¹.

Successivamente è stato analizzato l'effetto della pressione di ossigeno: il discorso risulta simile a quello già affrontato per la soda. All'aumentare della pressione di O₂ nell'ambiente di reazione, si ha una maggiore conversione del substrato al prodotto desiderato fino a 10 bar¹², ma al di sopra di questa pressione non si riscontra alcun incremento nella resa del prodotto desiderato. E' stata scelta, quindi, una pressione pari a 10 bar per effettuare le prove su scala di laboratorio.

Infine sono state effettuate prove a temperature diverse (60°C, 70°C, 80°C, 95°C) per studiarne l'influenza sull'ambiente di reazione ed è stato osservato un incremento della resa del prodotto voluto all'aumentare della temperatura di esercizio. Utilizzando la temperatura di 95°C è stata ottenuta una resa in FDCA del 100%. E' stata scelta la temperatura di 70°C poiché, mantenendo temperature sufficientemente basse come questa, si evita che il contributo della

temperatura stessa possa coprire quello del catalizzatore. Risulta, così, possibile effettuare uno studio approfondito sul comportamento del catalizzatore, senza che condizioni troppo spinte intervengano in maniera determinante sulla reazione stessa.

4.4.1 Attività catalitica dei sistemi Au e AuCu supportati su CeO₂

In questa parte del lavoro di tesi è stata studiata l'attività catalitica dei sistemi supportati su ceria in funzione del contenuto di rame e della temperatura di calcinazione alla quale è stato sottoposto il catalizzatore. Tramite prove di riutilizzo, è stata anche valutata la stabilità di ogni sistema studiato.

Come prima cosa è stata effettuata una prova catalitica sul supporto per poterne valutare l'eventuale attività in assenza di fase attiva. La ceria, grazie alle sue note proprietà redox, potrebbe essere in grado, infatti, di donare ossigeno superficiale, favorendo l'ossidazione del substrato, anche in assenza di nanoparticelle metalliche supportate in superficie. La stessa prova è stata effettuata anche sul supporto calcinato a 300°C: è stato riscontrato dalle analisi BET che la calcinazione porta ad un aumento di porosità (Tabella 4-6(a)) e da questo potrebbe conseguire un aumento di reattività. I dati, riportati in Tabella 4-19, mostrano una resa nulla in FDCA in entrambi i casi, ma una formazione, seppur minima, di HMFCA. Il gruppo aldeidico dell'HMF risulta più facilmente ossidabile a gruppo acido rispetto all'ossidrilico alcolico e la ceria, grazie alle sue proprietà redox, favorisce in minima parte questa ossidazione. L'attività catalitica del supporto risulta, tuttavia, trascurabile in mancanza di fase attiva. Non si registra, inoltre, una variazione di reattività all'aumentare della porosità del sistema.

SUPPORTO	Resa FDCA (mol%)	Resa HMFCA (mol%)	Sottoprodotti (mol%)
CeO ₂	0	18	82
CeO ₂ calcinata 300°C	0	17	83

Tabella 4-19 Attività catalitica per CeO₂ e CeO₂ calcinata a 300°C.

Effetto della temperatura di calcinazione e del contenuto di rame

I grafici riportati di seguito testimoniano l'andamento della resa in FDCA in funzione del contenuto di Cu e della temperatura di calcinazione dei vari catalizzatori. Il primo catalizzatore sul quale sono stati effettuati i test catalitici è il monometallico Au-CeO₂, il cui comportamento è stato riportato tramite grafici in Figura 4-29.

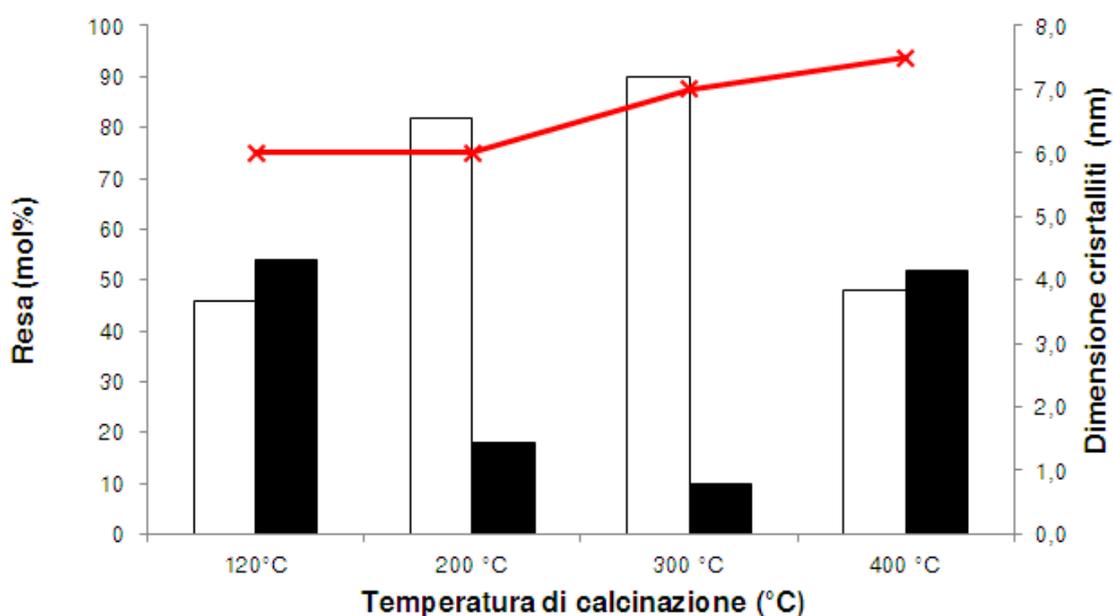


Figura 4-29 Effetto della temperatura di calcinazione sulla resa di reazione per il catalizzatore Au-CeO₂. Le rese molari sono espresse in condizione di conversione totale dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°C, 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF:metallo totale:NaOH in rapporto molare 1:0.01:4. Legenda: □ FDCA; ■ HMFCa.

Tutti i catalizzatori mostrano, a 4 ore di reazione, conversione totale dell'HMF. I prodotti formati sono FDCA e HMFCa.

Il catalizzatore monometallico Au-CeO₂ essiccato presenta una resa di poco inferiore al 50% in diacido che viene incrementata notevolmente calcinando lo stesso dapprima a 200°C e poi a 300°C. Successivamente, calcinando il catalizzatore a 400°C, la resa si abbassa, tornando ai livelli dell'essiccato. Due sono gli effetti dovuti alla calcinazione: da un lato viene bruciato lo strato organico residuo dalla sintesi delle nanoparticelle liberando la fase attiva e favorendo il contatto tra Au e CeO₂; dall'altro si può verificare un crescente

fenomeno di aggregazione dei cristalliti della fase attiva all'aumentare della temperatura del trattamento termico, come mostrato dalle analisi XRD e TEM. I dati di resa ottenuti sono frutto, dunque, dell'unione di questi due effetti.

Come è stato dimostrato dalla caratterizzazione, per quanto riguarda il catalizzatore monometallico, calcinando a 200°C non si nota aggregazione e l'organico presente non viene eliminato con questo trattamento termico a bassa temperatura; a 300°C, invece, si ha un leggero aumento delle dimensioni medie dei cristalliti e la perdita di tutto l'organico residuo dalla sintesi delle nanoparticelle. Dalle TGA si nota come l'organico si decomponga a 230°C ed è pertanto possibile affermare che il PVP non sia più presente attorno alle nanoparticelle quando si calcina il catalizzatore a 300°C: probabilmente, l'aumento di attività è dovuto alla liberazione della fase attiva dallo strato di organico presente attorno ad essa. A 400°C si nota un ulteriore ingrandimento delle nanoparticelle, ma questa volta si ha un drastico calo di resa: probabilmente questo aumento di dimensioni crea una diversa interazione fase attiva - supporto, sfavorendo la reazione.

Gli stessi test catalitici, nelle medesime condizioni di reazione, sono stati effettuati anche sul catalizzatore bimetallico $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ per poter studiare l'effetto dell'aggiunta di Cu sulla capacità ossidativa del catalizzatore, e come questa varia calcinando il sistema a diverse temperature. L'andamento, in funzione della temperatura di calcinazione, viene riportato di seguito (Figura 4-30).

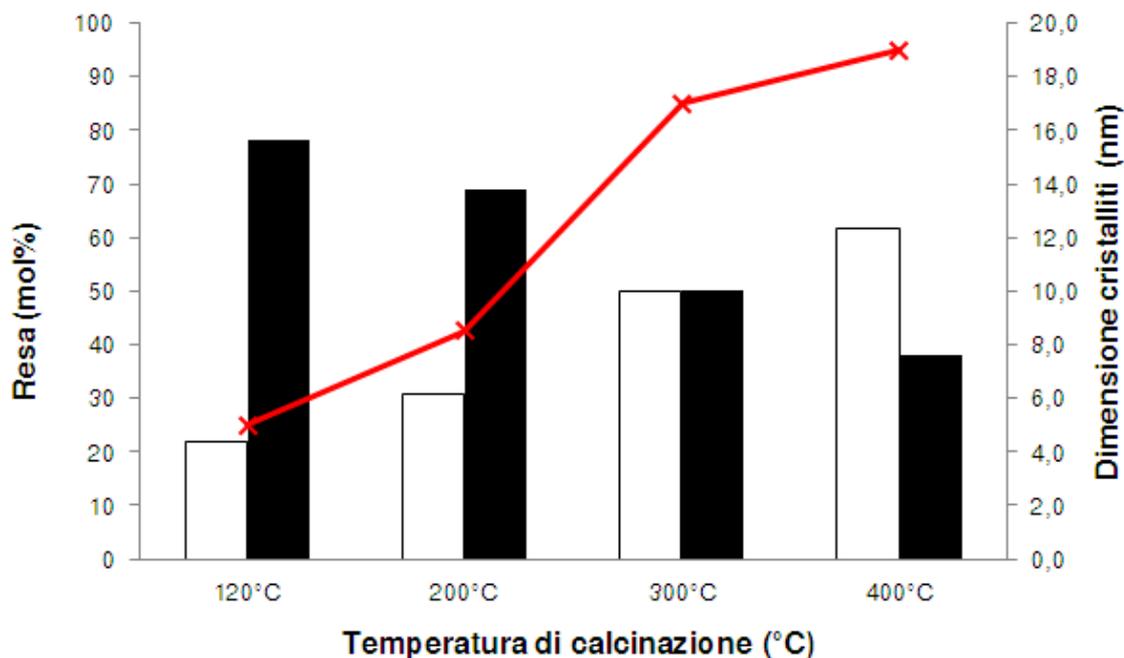


Figura 4-30 Effetto della temperatura di calcinazione sulla resa di reazione per il catalizzatore $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$. Le rese molarie sono espresse in condizione di conversione totale dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°C, 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF:metallo totale:NaOH in rapporto molare 1:0.01:4. Legenda: □ FDCA; ■ HMFA.

Anche in questo caso il grafico mostra un andamento crescente della resa in diacido con la temperatura di calcinazione. A differenza del catalizzatore monometallico, però, la resa aumenta anche calcinando il campione a 400°C. Questo dato risulta in parte sorprendente in quanto, dai grafici XRD riportati precedentemente, è stato possibile osservare un consistente fenomeno di aggregazione dei cristalliti della fase attiva all'aumentare della temperatura di calcinazione e generalmente con questi sistemi, ad un aumento delle dimensioni degli aggregati della fase attiva, corrisponde una minore reattività¹³. Probabilmente la tendenza osservata con i nostri catalizzatori deriva da diversi fattori: la calcinazione porta ad una consistente eliminazione dell'organico residuo dalla sintesi già a partire da una temperatura di 200°C (andamento visibile dalle analisi TGA), aumentando l'interazione tra la fase attiva e il supporto e favorendo la sinergia tra i due. L'incremento della resa in FDCA, riscontrato con l'aumento della temperatura di calcinazione fino a 400°C, potrebbe anche essere dovuto al miglioramento delle proprietà redox del sistema, come osservato dalle analisi TPR. Inoltre, come è stato dimostrato

precedentemente da Davis e al. nella reazione di ossidazione del glicerolo in fase liquida¹⁴, anche nanoparticelle di dimensioni elevate risultano attive a pH superiori a 10 e la loro attività è paragonabile a quella dei cristalliti considerati piccoli ($d \leq 5\text{ nm}$). Data l'elevata quantità di NaOH immessa in soluzione nelle prove catalitiche, si può presumere di essere nelle condizioni descritte da Davis in cui OH^- e H_2O entrano nel meccanismo di reazione, modificando l'effetto del diametro della fase attiva.

Per ultimo si è passati allo studio del comportamento in ambiente di reazione del catalizzatore bimetallico $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ per potere avere un confronto di comportamento catalitico con il bimetallico Au_3Cu_1 e per poter, quindi, valutare come una diversa quantità di Cu possa influenzare l'attività catalitica. In Figura 4-31 si riportano i dati di resa ottenuti.

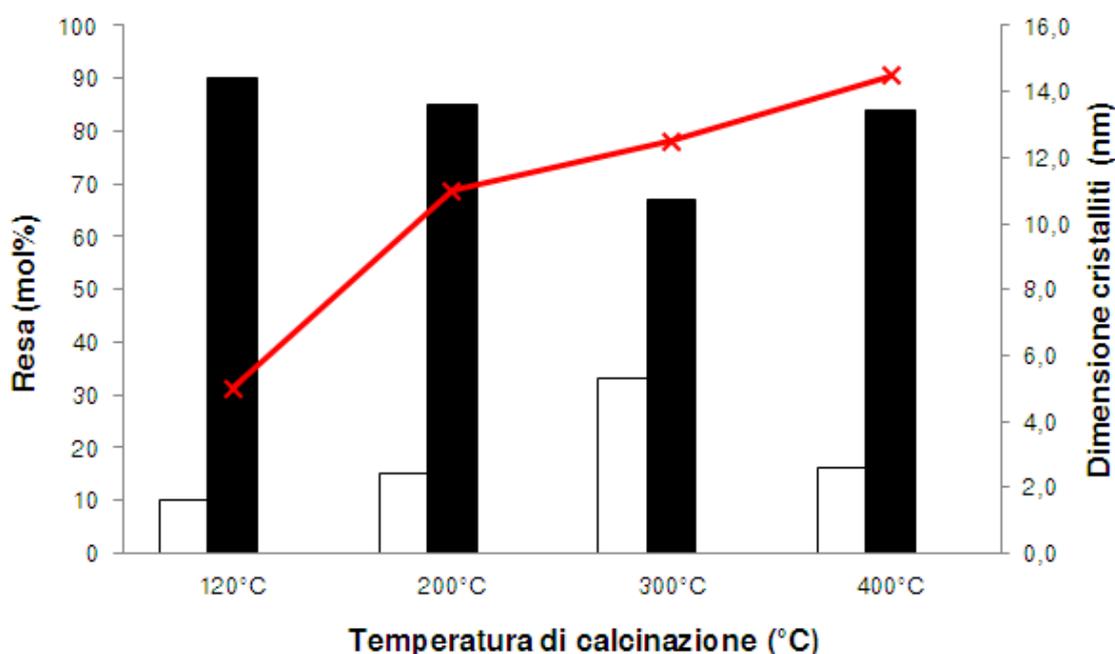


Figura 4-31 Effetto della temperatura di calcinazione sulla resa di reazione per il catalizzatore $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$. Le rese molari sono espresse in condizione di conversione totale dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°C, 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF:metallo totale:NaOH in rapporto molare 1:0.01:4. Legenda: □ FDCA; ■ HMFCA.

L'andamento di resa è simile a quello osservato per il catalizzatore monometallico: le calcinazioni a 200°C e 300°C portano ad un aumento della resa di reazione, mentre si evidenzia un calo portando il sistema a 400°C.

Probabilmente a 200°C il fenomeno di aggregazione viene compensato dalla quasi completa combustione del materiale organico presente attorno alle nanoparticelle; si osserva dalle analisi TGA, infatti, che, calcinando a 200°C, il sistema in esame è quello che fornisce la maggior perdita in peso. Nei sistemi calcinati a 300°C si nota un aumento delle dimensioni medie, nonostante si osservi un ulteriore incremento di resa. In questo caso l'aumento delle dimensioni potrebbe portare ad una diversa interazione della fase attiva col supporto, aumentando la resa di reazione. Arrivando a 400°C di temperatura, nonostante dalle analisi XRD emerga che il fenomeno di sintering è più contenuto rispetto al catalizzatore bimetallico Au_3Cu_1 (Figura 4-7 e Tabella 4-9), le rese in FDCA risultano più contenute.

In Figura 4-32 sono poi stati raggruppati per temperatura di calcinazione i valori di resa in FDCA di tutti i catalizzatori, per rendere maggiormente visibile gli andamenti ottenuti con le diverse fasi attive in funzione del trattamento termico effettuato. Da questo confronto si osserva una crescita di resa in FDCA aumentando la temperatura del trattamento da 120°C a 300°C per tutte e tre le fasi attive: nonostante i dati XRD e TEM mostrino una continua crescita del diametro medio dei cristalliti della fase attiva, questi probabilmente vanno ad appiattirsi sul supporto sottostante, aumentando la sinergia supporto-fase attiva e favorendo, quindi, la formazione del prodotto finale. Si può, inoltre, notare che la resa diminuisce aumentando la quantità di Cu in fase attiva: questo va a testimonianza del fatto che l'oro risulta essere il metallo attivo nell'ossidazione selettiva dell'HMF. A 400°C, invece, si rileva un calo di resa, eccezion fatta per il catalizzatore bimetallico $Au_3Cu_1-CeO_2$, la cui attività aumenta con la temperatura di calcinazione. Gli effetti portati da tale temperatura sui catalizzatori, probabilmente, si combinano in maniera da rendere ininfluenti, in termini di resa, le grandi dimensioni riscontrate per i cristalliti dei sistemi bimetallici.

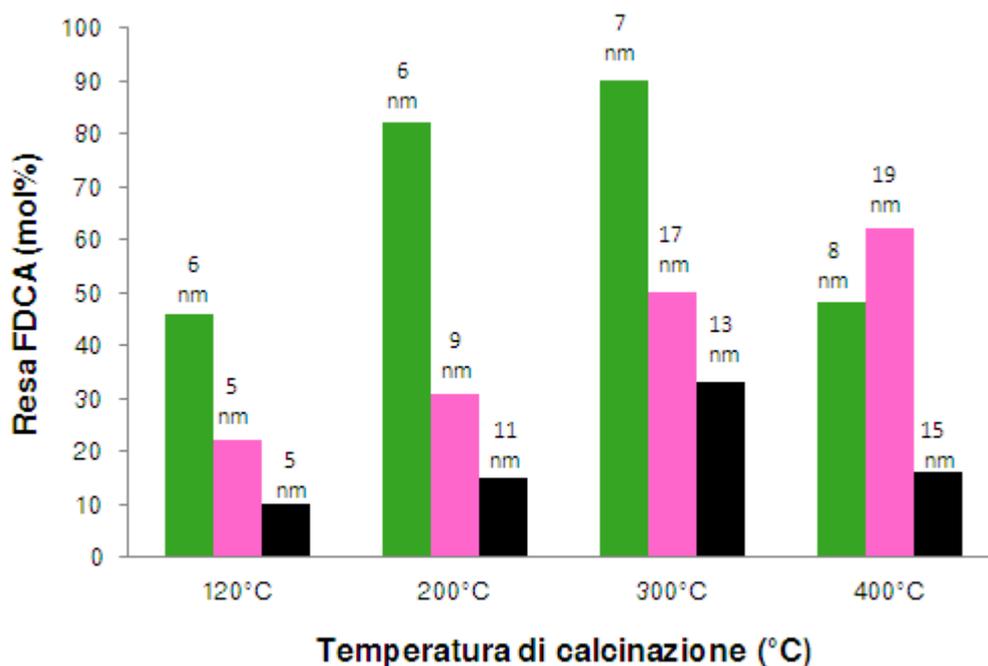


Figura 4-32 Effetto della temperatura di calcinazione sui valori di resa in FDCA. Legenda: ■ Au-CeO₂; ■ Au₃Cu₁-CeO₂; ■ Au₁Cu₁-CeO₂. Vengono anche riportate le dimensioni dei cristalliti (esprese in nm).

4.4.2 Attività catalitica dei sistemi Au-TiO₂

Per meglio comprendere l'effetto del supporto è stata studiata l'attività catalitica del sistema monometallico Au supportato su titania. I test catalitici sono stati condotti nelle stesse condizioni di quelli effettuati sui catalizzatori a base di ceria, in modo da poter confrontare le prestazioni catalitiche dei catalizzatori supportati su due diversi ossidi. Poiché i catalizzatori sono stati preparati utilizzando la stessa sospensione di nanoparticelle di Au, eventuali differenze nell'attività catalitica dovrebbero essere imputabili ad una partecipazione del supporto stesso alla reazione, o alle modifiche che avvengono sulla fase attiva nel corso della calcinazione su supporti diversi.

Effetto della temperatura di calcinazione

Di seguito vengono riportati i dati di resa in FDCA e HMFCa, ottenuti per il sistema monometallico Au-TiO₂, relativi al catalizzatore sia essiccato a 120°C

che calcinato a 200°C, 300°C e 400°C (Figura 4-33). Anche in questo caso la conversione dell'HMF per un tempo di reazione di 4 ore è sempre totale, ma oltre a FDCA e HMFCa, in alcuni casi, si è osservata la formazione di oligomeri e polimeri.

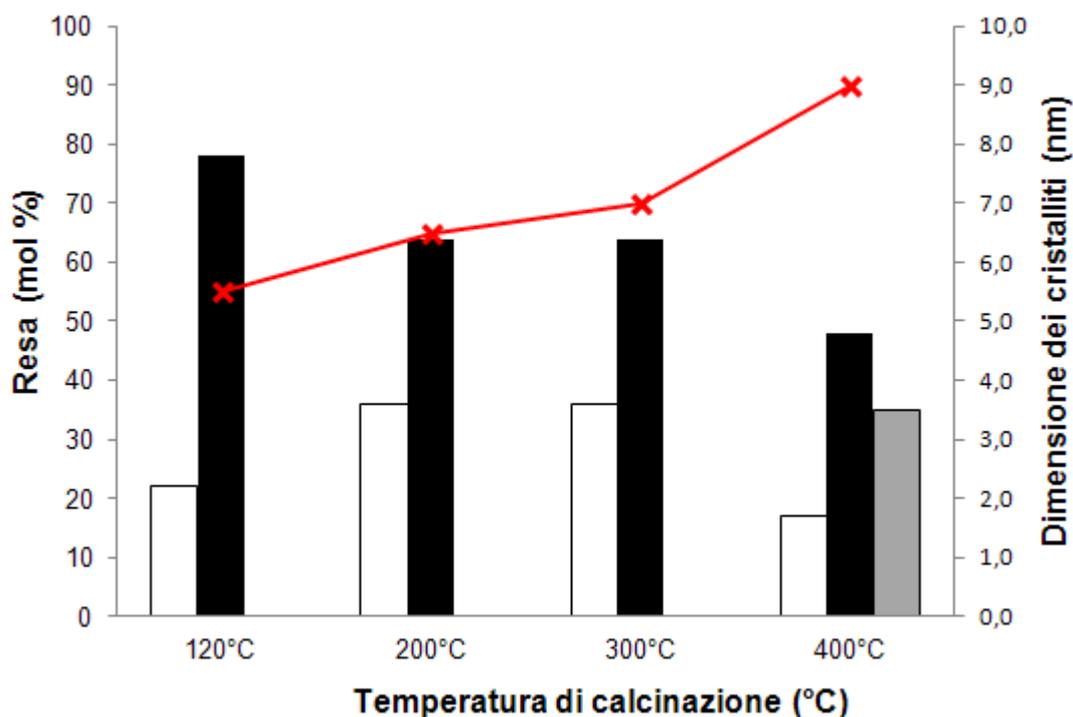


Figura 4-33 Effetto della temperatura di calcinazione sulla resa di reazione per il catalizzatore Au-TiO₂. Le rese molari sono espresse in condizione di conversione totale dell'HMF. Condizioni di reazione: 70°C, 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF:metallo totale:NaOH in rapporto molare 1:0.01:4. Legenda: □ FDCA; ■ HMFCa; ■ sottoprodotti.

Il catalizzatore essiccato presenta una resa in FDCA del 20% circa, valore molto simile a quello presentato dallo stesso catalizzatore calcinato a 400°C; quest'ultimo, tuttavia, porta anche alla formazione di sottoprodotti oligomerici, mentre con l'essiccato questi non si formano. I sistemi più attivi risultano quelli calcinati a 200°C e 300°C, con una resa del 40% circa. Probabilmente, per quanto riguarda il sistema essiccato, il vantaggio portato dalle piccole dimensioni dei cristalliti viene compensato dalla grande quantità di materiale organico ancora presente attorno alle nanoparticelle, che va ad ostruire siti attivi. Nel sistema calcinato a 400°C, invece, sebbene l'organico sia già stato eliminato

completamente, il fenomeno dell'aumento delle dimensioni è così accentuato da portare non solo ad un calo di produzione di FDCA, ma da favorire anche la produzione di sottoprodotti. Per quanto riguarda i catalizzatori calcinati a 200°C e 300°C, l'assenza di differenze nelle dimensioni medie delle nanoparticelle e nei profili di riduzioni si riflette in due rese identiche tra loro.

In Figura 4-34 si evidenziano le rese in FDCA ottenute con catalizzatori monometallici supportati sui due diversi ossidi (CeO_2 e TiO_2) per poter avere un confronto immediato di come cambia il comportamento del sistema utilizzando supporti diversi.

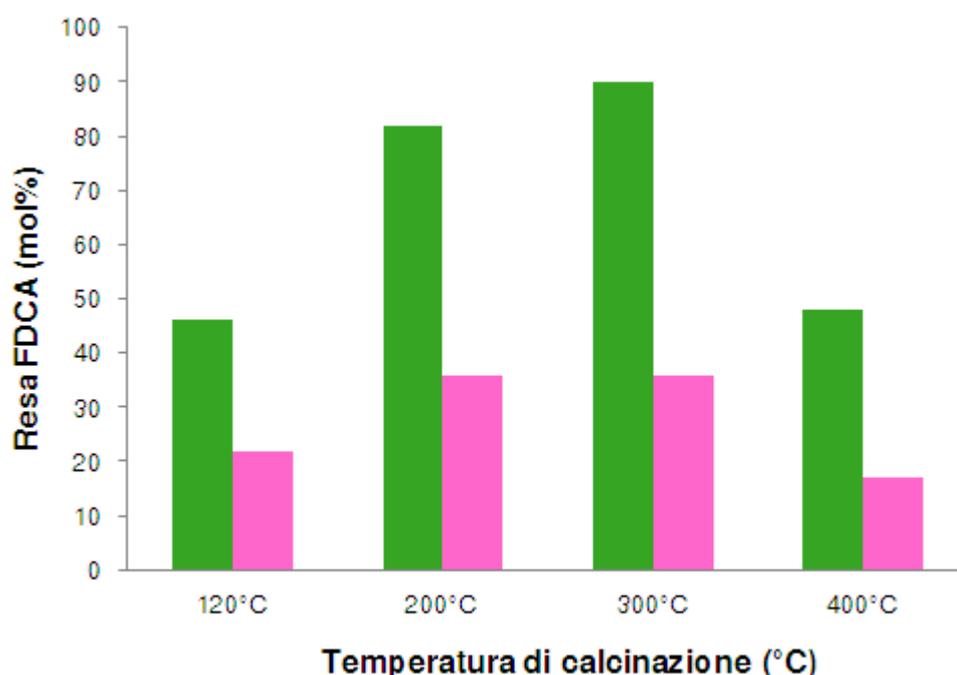


Figura 4-34 Resa in FDCA per i catalizzatori Au-CeO₂ e Au-TiO₂. Legenda: ■ Au-CeO₂; ■ Au-TiO₂.

Per tutte le temperature di calcinazione i catalizzatori supportati su CeO_2 forniscono rese in FDCA molto maggiori rispetto agli stessi supportati su TiO_2 e tale differenza potrebbe essere imputata alle diverse proprietà del supporto. E' noto, infatti, che la riducibilità della ceria è fortemente influenzata dalla presenza di nanoparticelle di Au¹⁵ quindi, nel caso di tale supporto, l'effetto predominante sull'attività catalitica sembra essere quello dovuto alla capacità dell'ossido di cedere ossigeno in ambiente di reazione. L'interazione che si crea tra la

nanoparticella di oro e la ceria è fondamentale per promuovere l'ossidazione dell'HMF. La titania, invece, risulta essere un supporto molto meno reattivo in quanto la specie Ti^{4+} si riduce a Ti^{3+} con molta più difficoltà, come osservato nelle analisi TPR: questo supporto risulta essere inerte e non prende parte all'ossidazione del substrato in esame. Il fatto che l'attività aumenti all'aumentare della temperatura di calcinazione può essere imputato alla sempre maggiore combustione dello strato organico residuo che, andandosene, libera siti attivi, Calcinando a 400°C, invece, si ha un calo di resa in FDCA in quanto i cristalliti della fase attiva si accrescono in misura eccessiva, portando tale fenomeno a prevalere sugli altri.

4.4.3 Studio della stabilità dei catalizzatori

Per verificare la stabilità dei catalizzatori supportati su CeO_2 nelle condizioni di reazione, sono stati effettuati diversi test catalitici, recuperando per centrifugazione il catalizzatore e caricandolo in un nuovo batch di reazione, dopo averlo essiccato in stufa a 120°C. Per ogni fase attiva è stato recuperato e testato, tramite riutilizzi, il catalizzatore calcinato alla temperatura che favoriva la migliore resa in FDCA, ovvero 300°C per quanto riguarda il catalizzatore monometallico Au- CeO_2 e il bimetallico $Au_1Cu_1-CeO_2$, 400°C per il bimetallico $Au_3Cu_1-CeO_2$.

Dai grafici si deduce che il catalizzatore contenente solo oro (Figura 4-35) si disattiva rapidamente già dal secondo utilizzo, arrivando a mostrare, al quarto utilizzo, una resa in FDCA quasi dimezzata rispetto al primo. Il catalizzatore bimetallico contenente Au-Cu in rapporto molare 3:1, invece, mostra una disattivazione molto più contenuta, passando da una resa del 60% circa in FDCA al primo utilizzo, ad una resa superiore al 40% al quarto utilizzo (Figura 4-36). Per ultimo, il catalizzatore bimetallico Au_1Cu_1 è quello che mostra la minor disattivazione tra i sistemi studiati: la perdita di resa in FDCA è, infatti, pressoché trascurabile passando dal primo al quarto utilizzo (Figura 4-37). In conclusione, si può affermare che l'introduzione del rame nei catalizzatori supportati su CeO_2 porta, in termini di resa del prodotto finale, ad un incremento della stabilità del sistema.

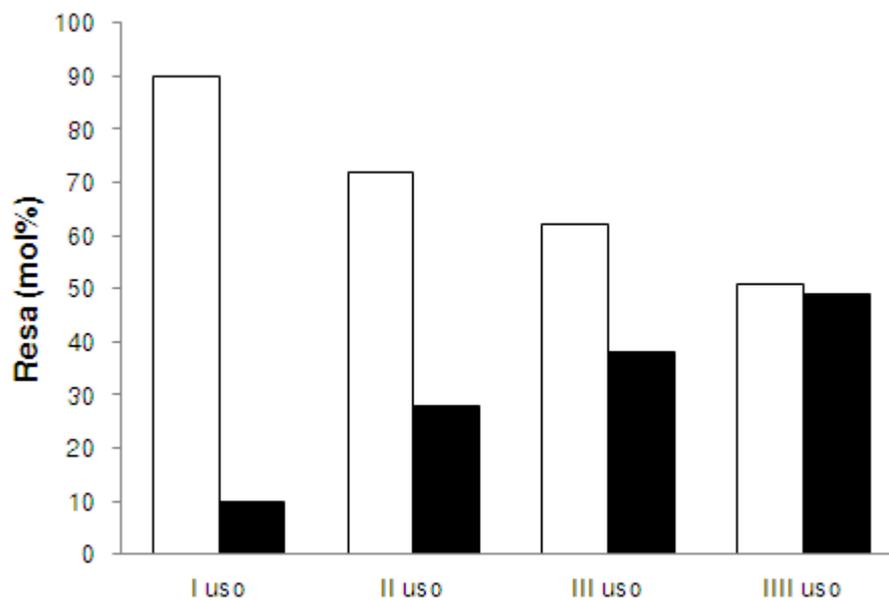


Figura 4-35 Studio di stabilità per l'ossidazione dell'HMF con catalizzatore Au-CeO₂ calcinato a 300°C. Le rese molari sono fornite a conversione completa di HMF. Condizioni di reazione: 70°, 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF:metallo totale:NaOH in rapporto molare 1:0,01:4. Legenda: □ FDCA; ■ HMFA.

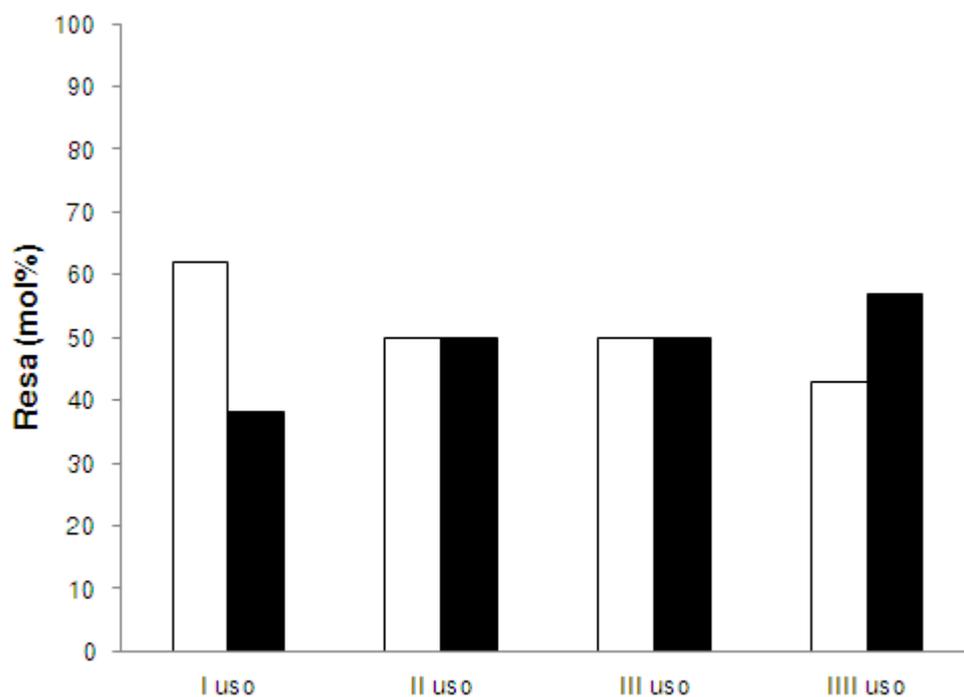


Figura 4-36 Studio di stabilità per l'ossidazione dell'HMF con catalizzatore $\text{Au}_3\text{Cu}_1\text{-CeO}_2$ calcinato a 400°C . Le rese molari sono fornite a conversione completa di HMF. Condizioni di reazione: 70° , 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF: Metal Loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:4. Legenda: □ FDCA; ■ HMFA.

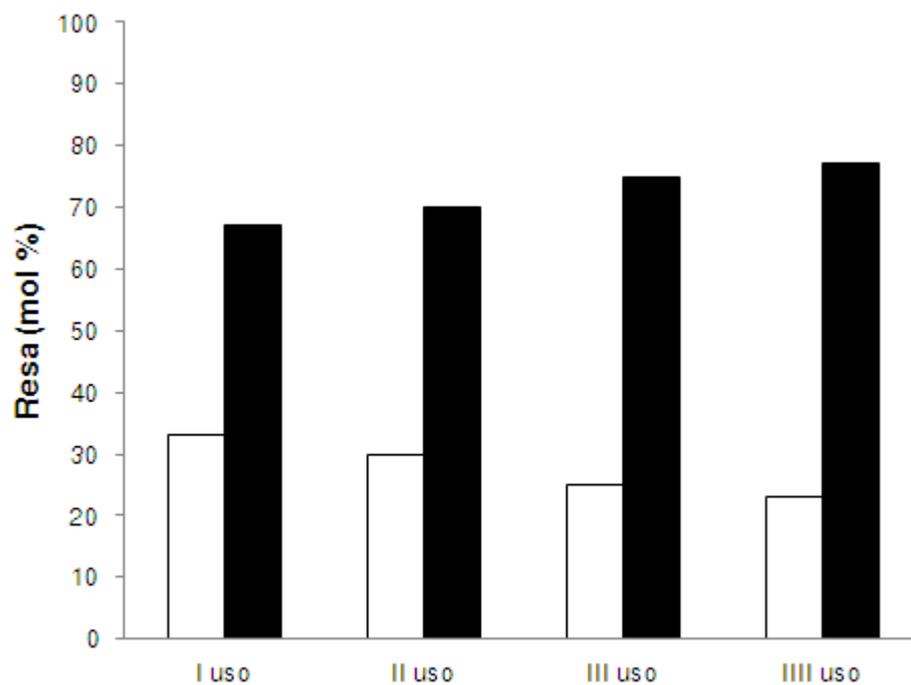


Figura 4-37 Studio di stabilità per l'ossidazione dell'HMF con catalizzatore $Au_1Cu_1-CeO_2$ calcinato a $300^\circ C$. Le rese molari sono fornite a conversione completa di HMF. Condizioni di reazione: 70° , 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF:metallo totale:NaOH in rapporto molare 1:0,01:4. Legenda: □ FDCA; ■ HMFA.

-
- ¹ J. Liu, G. Qin, P. Raveendran and Y. Ikushima "Facile green synthesis, characterization, and catalytic function of β -D-glucose-stabilized Au nanocrystals" *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2131.
- ² M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Bardi e A. Barzanti, PCT/EP2010/052534/**2010**.
- ³ Y.Xiong, I. Washio, J.Chen, H. Cai, Z.-Y. Liand Y. Xia "Poly(vinyl pyrrolidone): a dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions" *Langmuir* **2006**, 22, 8563.
- ⁴ S. Ortelli "Sintesi assistita al microonde di nanoparticelle Au-Cu per applicazioni catalitiche" Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale **AA. 2009-2010**, Università degli studi di Bologna.
- ⁵ C.E.Hoppe, M. Lazzari, I. Pardinias-Blanco and M.A. Lopez-Quintela "One-step synthesis of gold and silver hydrosols using Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent" *Langmuir* **2006**, 22, 7027.
- ⁶ C.L. Bracey, P.R. Ellis and G.J. Hutchings "Application of copper-gold alloys in catalysis: current status and future perspectives" *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2231.
- ⁷ J. Da Silva Lima Fonseca, H. Sousa Ferreira, N. Bion, L. Pirault-Roy, M. do Carmo Rangel, D. Duprez and F. Epron, "Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction", *Catal. Today*, **2011**.
- ⁸ S. Scirè, P.M. Riccobene and C. Crisafulli, "Ceria supported group IB metal catalysts for the combustion of volatile organic compounds and the preferential oxidation of CO", *Appl. Cat. B: Env.* **2010**, 101, 109.
- ⁹ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 1138.
- ¹⁰ A. Lolli, "Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale", *tesi di laurea specialistica in chimica industriale A.A. 2010-2011*, Università degli studi di Bologna.
- ¹¹ O. Casanova, S.I borra and A. Corma, "Biomass into chemicals: one pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria", *J. Catal.* **2009**, 265, 109.
- ¹² O. Casanova, S.I borra and A. Corma, "Biomass into chemicals: one pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria", *J. Catal.* **2009**, 265, 109.
- ¹³ M. Haruta, "Gold rush", *Nature* **2005**, 437.
- ¹⁴ W.C. Ketchie, Y.L. Fang, M.S. Wong, M. Murayama and R.J. Davis, "Influence of gold particle size on the aqueous fase oxidation of carbon monoxide and glycerol", *J. of Catal.* **2007**, 250, 44.
- ¹⁵ S.Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano and A. Pistone, *Appl. Cat. B* **2003**, 40, 43.

CONCLUSIONI

Nel corso di questo lavoro di tesi sono state sintetizzate sospensioni nanoparticellari di Au e Au-Cu a diverso rapporto molare, utilizzando un processo in fase acquosa caratterizzato da basso impatto ambientale ed estrema versatilità^{1,2}. La sintesi sviluppata, che prevede la riduzione dei metalli per mezzo di glucosio, in ambiente basico ed in presenza di polivinilpirrolidone (PVP) come agente stabilizzante, ha permesso di realizzare sospensioni monodisperse ed estremamente riproducibili, come dimostrato dalle analisi DLS effettuate su tutte le sospensioni sintetizzate.

I catalizzatori ottenuti per deposizione delle sospensioni di nanoparticelle su CeO₂ e TiO₂ sono stati calcinati a tre diverse temperature (200°C, 300°C e 400°C) per poter valutare l'effetto del trattamento termico sull'attività di tali sistemi nell'ossidazione selettiva in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). Il trattamento termico, infatti, modifica l'interazione fase attiva – supporto e la dimensione delle nano particelle di Au e Au-Cu, permettendo la verifica dell'effetto di questi parametri sulla reattività. Come si osserva dalla Figura 1, la calcinazione ha portato ad un miglioramento dell'attività catalitica dei sistemi studiati, dovuto principalmente all'eliminazione dell'organico presente sulla fase attiva e alla variazione dell'interazione nanoparticella-supporto provocato dall'aumento delle dimensioni.

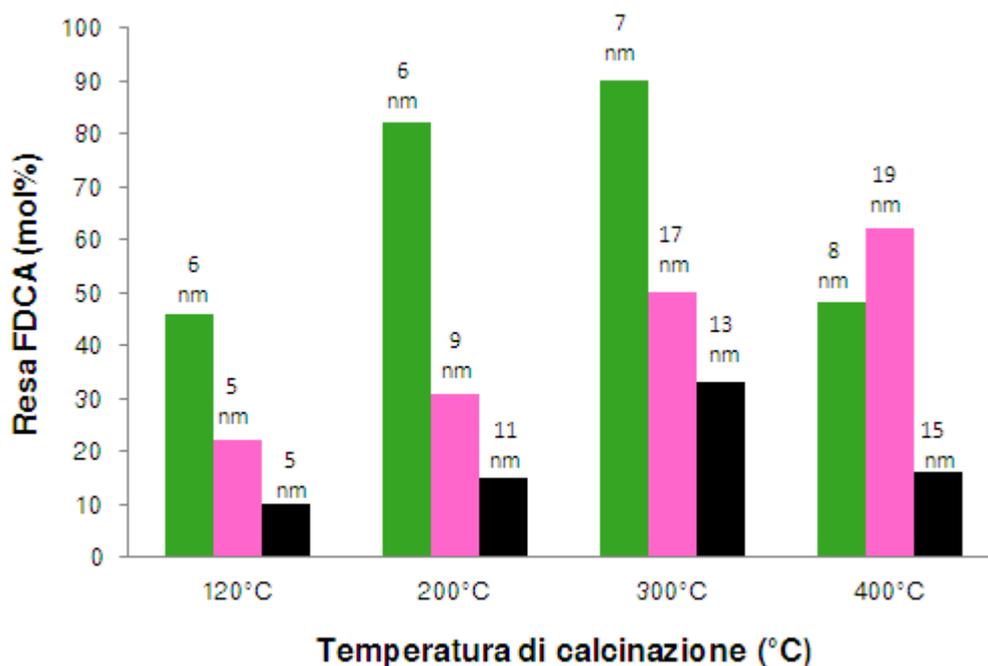


Figura 1 Effetto della temperatura di calcinazione sulla resa in FDCA e sulle dimensioni dei cristalliti della fase attiva. Legenda: ■ Au-CeO₂; ■ Au₃Cu₁-CeO₂; ■ Au₁Cu₁-CeO₂.

Infatti, i dati di resa in FDCA per tutti i sistemi preparati mostrano un aumento significativo all'aumentare della temperatura del trattamento termico fino a 300°C, nonostante il notevole aumento della dimensione dei cristalliti della fase attiva osservato per i sistemi bimetallici.

Tali sistemi, contenenti Au in lega con Cu, mostrano comunque una reattività minore rispetto al sistema Au-CeO₂, contrariamente a quanto osservato per i sistemi supportati su TiO₂^{3,4}.

Tale comportamento sembra indicare che l'interazione Au-CeO₂ sia fondamentale per il recupero di attività su questi materiali e che la presenza di PVP o di un secondo metallo, come il Cu, riducendo il contatto tra queste due fasi, ne modifichi negativamente le prestazioni.

Tuttavia, la presenza di Cu nella fase attiva può favorire una dispersione dell'oro sul supporto stesso, svolgendo un'azione stabilizzante in termini di attività catalitica, come dimostrato dallo studio sulla stabilità dei sistemi preparati.

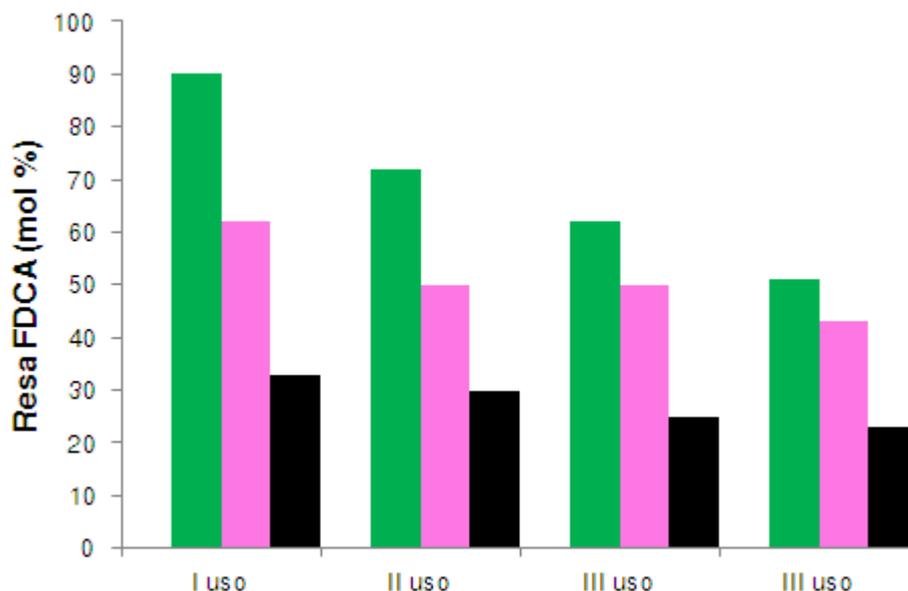


Figura 2 Studio di stabilità per l'ossidazione dell'HMF. Le rese molari sono fornite a conversione completa di HMF. Legenda: ■ Au-CeO₂; ■ Au₃Cu₁-CeO₂; ■ Au₁Cu₁-CeO₂.

La Figura 2 mostra le rese in FDCA ottenute nel corso di successivi riutilizzi dei catalizzatori, sia monometallico che bimetallici, effettuati sui sistemi calcinati alla temperatura che favoriva la resa maggiore in diacido. Il catalizzatore monometallico presenta una rapida disattivazione, mentre all'aumentare del contenuto di rame nella fase attiva tale disattivazione risulta sempre più contenuta. Tale effetto è stato verificato in precedenza anche per i catalizzatori supportati su TiO₂^{3,4}. Da questi risultati si può quindi concludere che l'introduzione del rame nei catalizzatori di Au supportati su CeO₂ porti ad un incremento della stabilità del sistema.

Per poter confermare l'importanza dell'interazione Au-CeO₂, è stato preparato un sistema monometallico supportato su TiO₂ calcinato alle stesse temperature.

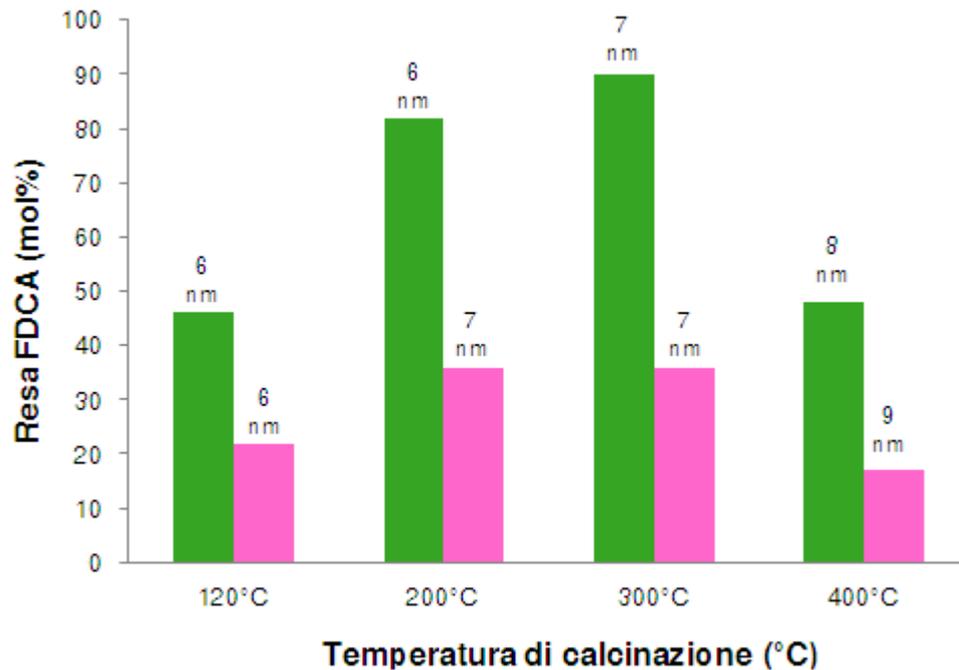


Figura 3 Confronto tra le attività catalitiche dei sistemi ■ Au-CeO₂ e ■ Au-TiO₂.

Il confronto dei risultati (Figura 3) mostra un andamento molto simile delle prestazioni catalitiche all'aumentare della temperatura di calcinazione. Le prestazioni dei sistemi supportati su TiO₂ restano però notevolmente più basse, confermando l'importanza dell'interazione dell'oro con la ceria. E' noto che la riducibilità della ceria è fortemente influenzata dalla presenza di nanoparticelle di Au⁵ quindi, nel caso di tale supporto, l'effetto predominante sull'attività catalitica sembra essere quello dovuto alla capacità dell'ossido di cedere ossigeno in ambiente di reazione o di trasferire elettroni alla fase attiva a base di Au, favorendo la formazione di specie di ossigeno particolarmente attive. L'interazione che si crea tra nanoparticella di oro e ceria è quindi fondamentale per promuovere l'ossidazione dell'HMF.

-
- ¹ J. Liu, G. Qin, P. Raveendran and Y. Ikushima “Facile green synthesis, characterization, and catalytic function of β -D-glucose-stabilized Au nanocrystals” *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2131.
- ² M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Bardi e A. Barzanti, PCT/EP2010/052534/**2010**.
- ³ T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutchings and F. Cavani “Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold–copper nanoparticles”, *Green Chem.*, **2011**, 13, 2091.
- ⁴ S. Albonetti, T. Pasini, A. Lolli, M. Blosi, M. Piccinini, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, D.J. Morgan, A.F. Carley, G.J. Hutchings and F. Cavani, “Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural over TiO₂-supported gold-copper catalysts prepared from preformed nanoparticles: effect of Au/Cu ratio”, *Cat. Tod.*, **2012** Article in press.
- ⁵ S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano and A. Pistone, *Appl. Cat. B* **2003**, 40, 43.

RINGRAZIAMENTI

E' d'obbligo, in primis, ringraziare tutti i ragazzi del laboratorio, che mi hanno sempre seguito e supportato durante tutto il periodo di lavoro. Un grazie particolare va ad Alice, che con la sua immensa pazienza mi ha aiutato in tutto il lavoro svolto e nella stesura di questo elaborato finale.

Un grosso ringraziamento va anche alla prof. Albonetti per avermi fatto lavorare con lei e per avermi seguito passo per passo durante l'elaborazione della tesi.

Ringrazio poi tutti i miei compagni di corso, in particolar modo chi mi è stato più vicino durante questi due anni stupendi.

Un grazie di cuore a tutti i miei amici, che non mi hanno fatto mai mancare il loro affetto e la loro vicinanza.

Un ultimo ringraziamento va alla mia famiglia, in particolare alla mamma, che mi sopporta oramai da 24 anni e senza il cui aiuto e pazienza non sarei mai riuscito a raggiungere l'obiettivo finale.