

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**CATALIZZATORI PER LA SINTESI DIRETTA DEL
PEROSSIDO DI IDROGENO E IL PHOTOREFORMING
DEL METANOLO**

Relatore: Prof. Paolo Centomo

Controrelatrice: Prof.ssa Marcella Bonchio

Laureanda: Gaia Elisa Peloso

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

INDICE GENERALE

1	INTRODUZIONE	1
1.1	Il perossido di idrogeno	1
1.1.1	Struttura	1
1.1.2	Aspetto e proprietà fisiche	2
1.1.3	Proprietà chimiche	2
1.1.4	Reattività	3
1.2	Utilizzi del perossido di idrogeno	3
1.2.1	Sbianca della carta e della pasta di cellulosa	4
1.2.2	Sbianca dei tessuti	4
1.2.3	Detersivi antimacchia	5
1.2.4	Settore minerario e lavorazione dei metalli	5
1.2.5	Trattamento delle acque reflue	5
1.2.6	Settore cosmetico	6
1.2.7	Settore chimico	6
1.2.8	Applicazioni secondarie: restauro artistico e fotografia	6
1.3	Storia del perossido di idrogeno	7
1.3.1	Scoperta del perossido di idrogeno	7
1.3.2	Processo elettrochimico Degussa-Weissenstein	8
1.3.3	Processo elettrochimico Pietzsch-Adolph	8
1.3.4	Processo elettrochimico Riedel-Lowenstein	8
1.3.5	Processo di autossidazione: processo Shell	9
1.3.6	Processo di autossidazione del metilbenzil alcol	10
1.4	Produzione industriale: processo Riedl-Pfleiderer o di autossidazione dell'antrachinone	10
1.4.1	Stadio di idrogenazione	11
1.4.2	Stadio di ossidazione	12
1.4.3	Stadi di estrazione del prodotto e di rigenerazione della <i>working solution</i>	13
1.4.4	Reazioni secondarie	13
1.4.5	Svantaggi del processo	13
1.5	Metodi alternativi al processo Riedl-Pfleiderer	14
1.5.1	Celle a combustibile	14
1.5.2	Plasma	15
1.5.3	CO ₂ supercritica	15
1.6	Sintesi diretta del perossido di idrogeno	16
1.6.1	La scelta del solvente	17
1.6.2	La scelta del metallo	17
1.6.3	Promotori della selettività	18
1.6.4	La scelta del supporto	19
1.7	Resine a scambio ionico	20
1.8	Polidivinilbenzene mesoporoso	23
1.8.1	Aspetti generali di sintesi	25
1.8.2	Solvente di sintesi	26
1.8.3	Grado di diluizione del monomero	27
1.8.4	Scelta della temperatura e del tempo di reazione	28
1.8.5	Ruolo del non solvente	28
1.8.6	Caratteristiche del pDVB mesoporoso	28

1.9	La reattività radicalica del pDVB-SO ₃ H mesoporoso.....	30
1.9.1	La fotossidazione dei polimeri	30
1.9.2	Autossidazione delle resine a scambio ionico	31
1.10	Il <i>photoreforming</i> del metanolo.....	32
2	SCOPO DELLA TESI.....	35
3	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	37
3.1	Polidivinilbenzene mesoporoso solfonato	37
3.1.1	Condizioni di sintesi del pDVB impiegate nel lavoro di Tesi	37
3.1.2	Solfonazione del pDVB	38
3.1.3	Determinazione della carica acida del pDVB-SO ₃ H.....	41
3.1.4	Determinazione del numero di anelli accessibili e del numero di anelli totali	41
3.1.5	Metallazione del pDVB-SO ₃ H mesoporoso	43
3.2	Determinazione spettrofotometrica del perossido di idrogeno	44
3.3	Test catalitici di sintesi diretta.....	45
3.3.1	Reattore per la sintesi diretta di H ₂ O ₂	45
3.3.2	Determinazione del consumo di idrogeno	47
3.3.3	Condizioni di reazione standard	47
3.3.4	Valutazione delle prestazioni catalitiche	47
3.3.5	Caratteristiche della lampada UV impiegata	49
3.4	Risultati dei test catalitici.....	49
3.4.1	Test catalitici di riferimento	49
3.4.2	Prestazioni di Pd/C	51
3.4.2.1	Prestazione del test catalitico di riferimento	51
3.4.2.2	Prestazioni di Pd/C in presenza di radiazione UV	52
3.4.2.3	Prestazioni di Pd/C in presenza di pDVB e cumene.....	54
3.4.3	Prestazioni del carbone attivo.....	57
3.4.4	Prestazioni di Pd/Al ₂ O ₃	59
3.4.5	Prestazioni dei catalizzatori a base di pDVB	62
3.4.5.1	Prestazioni di Pd/pDVB-SO ₃ H in assenza di radiazione UV	62
3.4.5.2	Prestazioni di Pd/pDVB-SO ₃ H all'1% m/m con radiazione UV	63
3.4.5.3	Prestazioni di pDVB-SO ₃ H, pDVB e Pd/pDVB-SO ₃ H (2%) con luce UV	65
3.5	Test preliminari con luce bianca	67
3.5.1	Set-up sperimentale per test preliminari con luce bianca.....	67
3.5.2	Caratteristiche della lampada a luce bianca	68
3.5.3	Risultati dei test preliminari con luce bianca	69
3.5.3.1	Prestazioni di pDVB-SO ₃ H	69
3.5.3.2	Prestazioni di pDVB e AC	70
3.5.3.3	Confronto dei test con luce bianca.....	70
3.6	Determinazione dei perossidi.....	71
3.6.1	Determinazione dei perossidi per via spettrofotometrica	71
3.6.1.1	Calibrazione.....	71
3.6.1.2	Preparazione campione per analisi spettrofotometrica	72
3.6.1.3	Problemi dell'analisi spettrofotometrica	73
3.6.2	Determinazione dei perossidi mediante titolazione iodometrica	74
3.6.2.1	Preparazione del campione per la titolazione iodometrica	74
3.6.2.2	Titolazione iodometrica.....	75
3.6.2.3	Preparazione dei campioni trattati con perossido di idrogeno	75
3.6.2.4	Risultati delle titolazioni iodometriche.....	76

3.7	Test di idrogenazione	78
3.7.1	Procedura di idrogenazione	78
3.7.2	Risultati dei test di idrogenazione	78
3.7.2.1	Test a diversi tempi di reazione	78
3.7.2.2	Test con catalizzatori con diversa conservazione	79
3.7.2.3	Test in ambiente acido	79
3.7.2.4	Test in assenza di fase metallica	80
3.7.2.5	Test con materiali a base di pDVB	81
3.8	Caratterizzazione EPR	82
3.8.1	Materiali sottoposti alla caratterizzazione EPR	82
3.8.2	Risultati delle misure EPR	83
3.8.2.1	Caratterizzazione di Pd/C	83
3.8.2.2	Caratterizzazione del carbone attivo (AC)	84
3.8.2.3	Caratterizzazione EPR dei materiali a base di pDVB	85
4	CONCLUSIONI	91
5	PARTE SPERIMENTALE	95
5.1	Reagenti	95
5.2	Strumentazione	96
5.3	Sintesi del supporto mesoporoso	97
5.3.1	Purificazione del THF da perossidi	97
5.3.2	Sintesi del polidivinilbenzene	97
5.3.3	Solfonazione del polidivinilbenzene	98
5.3.4	Determinazione della carica acida del polidivinilbenzene solfonato	98
5.3.5	Metallazione del polidivinilbenzene solfonato	99
5.3.6	Riduzione del Palladio depositato su polidivinilbenzene solfonato	100
5.3.7	Preparazione dei campioni per l'analisi ICP	100
5.4	Test catalitici standard	101
5.4.1	Set-up sperimentale	101
5.4.2	Svolgimento di un test catalitico standard	102
5.5	Determinazione quantitativa di H ₂ O ₂ tramite analisi spettrofotometrica UV-Vis ..	103
5.6	Determinazione gas-cromatografica del consumo di idrogeno	104
5.7	Test catalitici con luce bianca	106
5.7.1	Set-up sperimentale per i test catalitici con luce bianca	106
5.7.2	Svolgimento di un test catalitico con luce bianca	106
5.8	Determinazione dei perossidi	107
5.8.1	Determinazione dei perossidi tramite spettrofotometria UV-Vis	107
5.8.1.1	Calibrazione	107
5.8.1.2	Preparazione campione - Procedura 1	108
5.8.1.3	Preparazione campione - Procedura 2	109
5.8.2	Determinazione dei perossidi tramite titolazione iodometrica	109
5.8.2.1	Preparazione campione - Procedura 2 modificata	109
5.8.2.2	Preparazione della soluzione di tiosolfato di sodio 1·10 ⁻³ M	109
5.8.2.3	Preparazione della salda d'amido all'1%	109
5.8.2.4	Preparazione di campioni trattati con perossido di idrogeno	110
5.8.2.5	Titolazione iodometrica	110

5.9	Test di idrogenazione.....	111
5.9.1	Svolgimento di un test di idrogenazione	111
5.10	Misure EPR.....	111
6	BIBLIOGRAFIA.....	113
7	RINGRAZIAMENTI.....	121

1 INTRODUZIONE

1.1 Il perossido di idrogeno

1.1.1 Struttura

La molecola di acqua ossigenata presenta una struttura non planare, detta "a libro", con l'angolo diedro compreso tra i due legami O-H, che può variare molto a seconda dello stato fisico in cui si trova, in quanto è influenzato dalla presenza di legami idrogeno¹ (Figura 1).

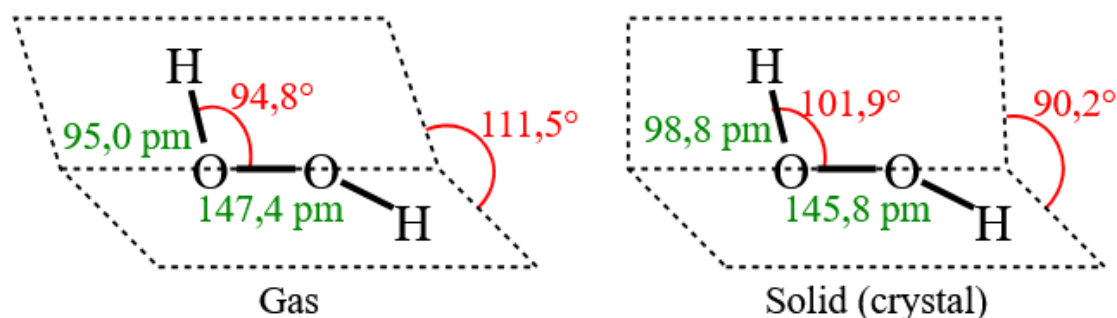


Figura 1: Struttura della molecola di H_2O_2 in fase gas (a sinistra) e in fase solida cristallina (a destra).

La molecola assume tale struttura a causa dell'interazione repulsiva tra la densità elettronica dei legami O-H con quella dei doppietti liberi presenti sugli atomi di ossigeno¹. In particolare, l'angolo diedro è pari a $90,2^\circ$ se l'acqua ossigenata si trova in fase pura cristallina, a $111,5^\circ$ se pura in fase gas ed a 180° in alcuni composti quali $Li_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$, $Na_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ ed $NH_4F \cdot H_2O_2$. I primi a proporre questa struttura per la molecola di H_2O_2 sono stati Penney e Sutherland, che l'hanno identificata come la più stabile tra varie possibili, attraverso dei calcoli quanto-meccanici: tale struttura è stata poi confermata grazie a delle misure di spettroscopia infrarossa². Inoltre, tramite quest'ultime è stato possibile stimare la barriera rotazionale dei gruppi OH intorno al legame O-O, che risulta essere relativamente bassa³ per la conformazione *cis* (Figura 2), pari a 4.6 kJ/mol, e più elevata per quella *trans* (Figura 2), pari a 29.5 kJ/mol.

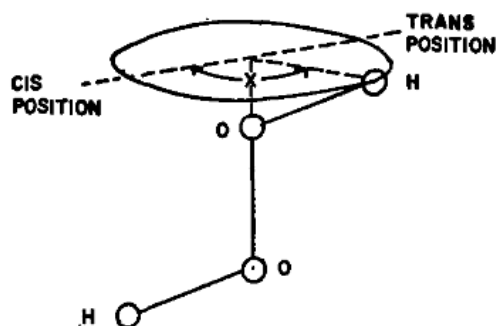


Figura 2: Conformazioni *cis* e *trans* per la molecola di acqua ossigenata.

Allo stato liquido, la molecola risulta flessibile e maggiormente associata attraverso legami idrogeno rispetto alla molecola di acqua².

1.1.2 Aspetto e proprietà fisiche

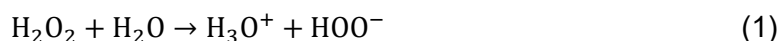
Il perossido di idrogeno si presenta come un liquido viscoso, di un colore azzurro molto pallido⁴. Anche se molte delle sue proprietà fisiche ricordano quelle dell'acqua⁵, altre sono differenti: la sua densità, ad esempio, è maggiore rispetto a quella dell'acqua, essendo pari a 1.445 g/cm³ a 25°C⁴.

La temperatura di ebollizione dell'acqua ossigenata pura è più alta di quella dell'acqua, pari a 152.1°C, mentre quella di congelamento è leggermente inferiore, pari a -0.9°C⁵. Questo aumento della temperatura di ebollizione rispetto a quella dell'acqua è dovuto alla maggiore propensione del perossido di idrogeno alla formazione di legami idrogeno (Paragrafo 1.1.1).

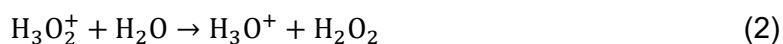
L'acqua ossigenata è miscibile con l'acqua in tutte le proporzioni e non forma mai miscele azeotropiche: di conseguenza le due sostanze sono sempre separabili tramite distillazione⁶. I valori di densità, temperatura di ebollizione e di congelamento variano molto a seconda della concentrazione %m/m in acqua⁶.

1.1.3 Proprietà chimiche

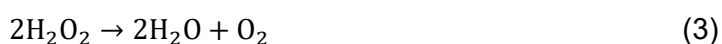
In soluzione acquosa il perossido di idrogeno presenta una debole acidità⁵ (Equazione 1), leggermente maggiore di quella dell'acqua, con una costante di dissociazione acida pari a $2.2 \cdot 10^{-12}$ mol/L che corrisponde ad una pK_a di 11.65⁴.



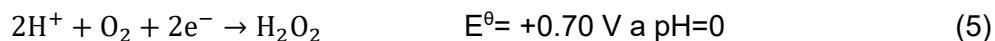
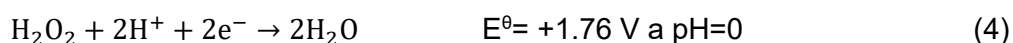
Viceversa, presenta una basicità circa 10⁶ volte inferiore a quella dell'acqua (Equazione 2)¹.



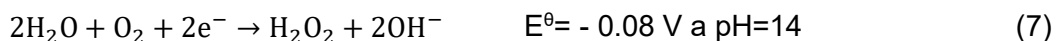
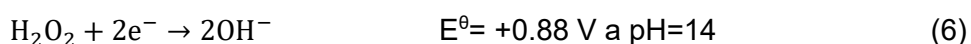
Il perossido di idrogeno è un buon agente ossidante in soluzione acquosa, grazie alla debolezza del legame O-O (146 kJ/mol), ma è instabile rispetto alla disproporzione (Equazione 3)⁴, avendo $\Delta H^\circ = -98.2$ kJ/mol e $\Delta G^\circ = -119.2$ kJ/mol.



A pH acido inferiore a 3 tale reazione è lenta⁷ e può essere descritta attraverso le due semireazioni a pH=0 (Equazioni 4 e 5):



Mentre a pH=14 (Equazioni 6 e 7):

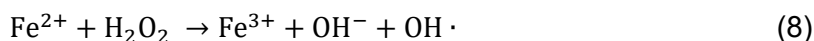


È possibile apprezzare come il perossido di idrogeno sia un ossidante efficace sia a pH acido che a pH basico e come in ambiente basico possa agire anche da riducente. La reazione di disproporzione (Equazione 3) può essere catalizzata da una qualsiasi sostanza che possieda un potenziale standard compreso nell'intervallo 0.70 V-1.76 V⁴. Per questo motivo, il perossido di idrogeno non viene mai conservato in recipienti di metallo, così da evitare che il materiale del recipiente stesso catalizzi la sua disproporzione. Si preferiscono, invece, contenitori in vetro o in plastica o con degli

appositi rivestimenti sulle pareti interne e si aggiungono anche degli stabilizzanti come, ad esempio, l'urea¹.

Attraverso esperimenti di marcatura isotopica eseguiti con ¹⁸O è stato possibile dimostrare come l'ossigeno prodotto a seguito della reazione di H₂O₂ in presenza di cationi metallici provenga interamente dal perossido di idrogeno stesso, senza che avvenga la rottura del legame O-O ad opera dell'agente ossidante⁵.

La sua reattività nei confronti degli ioni metallici del blocco d ed in particolare verso il Fe²⁺ è nota come reattività di Fenton⁴ (Equazione 8).



Il Fe³⁺ può reagire con un'altra molecola di acqua ossigenata per rigenerare il Fe²⁺ e rendere la produzione del radicale OH· catalitica: esso è uno degli ossidanti più forti tra quelli noti (E⁰= +2.85 V)⁴.

1.1.4 Reattività

La reattività di H₂O₂ può essere riassunta in quattro categorie di reazioni. Grazie al suo elevato potere ossidante, l'acqua ossigenata viene impiegata in molte reazioni di ossidazione, in quanto è in grado di ossidare una grande varietà di substrati organici ed inorganici (S) in fase liquida, in condizioni di reazione non estreme, originando acqua e il corrispondente ossido come prodotti (Equazione 9)⁸.



Il perossido di idrogeno può inoltre agire da riducente verso ossidanti molto forti (S), come ad esempio KMnO₄ e NaClO, originando ossigeno (Equazione 10)⁸.



L'acqua ossigenata può dare reazioni di addizione con diversi composti (A), come ad esempio l'urea, per originare addotti del tipo A-H₂O₂ (Equazione 11)⁸.



Il perossido di idrogeno può reagire con reagenti organici (RX) per dare reazioni di sostituzione in cui si originano i corrispondenti idroperossidi e perossidi, che trovano diverse applicazioni in sintesi organica (Equazione 12)⁸.



1.2 Utilizzi del perossido di idrogeno

Il perossido di idrogeno viene generalmente preparato in soluzioni acquose di concentrazione %m/m del 35%, 50% o del 70% a cui vengono aggiunti degli opportuni stabilizzanti per permetterne lo stoccaggio ed il trasporto⁸.

L'acqua ossigenata viene impiegata a livello industriale^{8,9} in molti settori differenti, come ad esempio nella sbianca della carta/pasta di cellulosa e dei tessuti nell'industria tessile; viene aggiunta nei detersivi antimacchia ed utilizzata nel settore minerario e della lavorazione dei metalli, nel trattamento delle acque reflue e nel settore chimico; essa trova applicazione anche in cosmetica e in settori minori come, ad esempio, il restauro artistico e la fotografia. In molte applicazioni l'acqua ossigenata viene sfruttata come ossidante, grazie alla formazione di acqua come unico sottoprodotto di reazione: ciò la rende un'alternativa *green* a molti altri composti disponibili sul mercato, quali ad esempio HNO₃ e NaClO.

1.2.1 Sbianca della carta e della pasta di cellulosa

Il perossido di idrogeno viene impiegato nella sbianca (*“bleaching”*) della pasta di cellulosa in quanto è in grado di eliminare i cromofori nelle strutture di lignina¹⁰. Il principale vantaggio nell'utilizzo dell'acqua ossigenata è che evita l'impiego di sbiancanti a base di cloro che generano poi sottoprodotti alogenati nelle acque di scarico⁸. La specie reattiva che permette la sbianca stessa è l'anione idroperossido, o peridrossile, che si forma quando un sale basico viene aggiunto all'acqua ossigenata¹⁰ secondo l'Equazione 13.



La specie HOO^- è un nucleofilo che può attaccare i doppi legami C-C oppure gli atomi di carbonio carbonilici della lignina, rimuovendo le strutture cromofore in essa presenti¹⁰. Per questo tipo di applicazione risulta importante tenere sotto controllo le quantità di specie metalliche presenti, che possono favorire la reazione di disproporzionamento (Equazione 3)¹⁰. Tra queste, metalli come manganese, ferro e rame sono tipicamente presenti come impurità nelle sostanze chimiche impiegate nella sbianca, nell'acqua e nelle polpe di cellulosa non ancora sbiancate. Per risolvere questo problema sono state proposte diverse soluzioni, tra cui utilizzare degli stabilizzanti per l'acqua ossigenata, come ad esempio dei silicati, oppure aggiungere degli agenti chelanti per i metalli, come ad esempio l'acido etilendiamminotetracetico (EDTA)¹⁰.

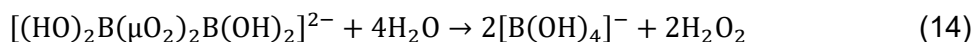
Analogamente, il perossido di idrogeno viene impiegato anche per la sbianca della carta riciclata: in questo caso si alterna l'uso di soluzioni di H_2O_2 a stadi riduttivi con ditionito di sodio per rimuovere le stampe colorate⁸.

1.2.2 Sbianca dei tessuti

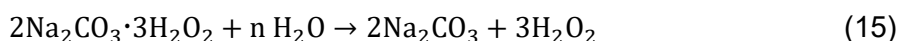
Molti tessuti necessitano di essere sbiancati in modo da rimuovere i composti colorati rimasti prima che avvenga la colorazione. Generalmente le fibre di origine naturale necessitano il processo di sbianca mentre quelle sintetiche lo richiedono meno frequentemente. Spesso prima della sbianca avviene uno stadio detto di purga (*“scouring”*), in cui si esegue un lavaggio a caldo con composti basici per rimuovere la maggior parte delle impurezze presenti nelle fibre. Il processo di sbianca vero e proprio deve essere efficace, ma allo stesso tempo delicato nei confronti del tessuto, per evitare di danneggiarlo, e può variare molto a seconda del materiale¹¹. Il 90% del cotone, la fibra più sbiancata industrialmente, viene trattato con il perossido di idrogeno, tipicamente con una concentrazione 0.3-0.6%, a pH basico (10.5-11.5), per 1-3 ore a 90-95°C. Nella scelta delle condizioni di reazione di sbianca, inoltre, bisogna evitare l'*“overbleaching”*, cioè uno sbiancamento eccessivo del tessuto¹¹. Il perossido di idrogeno ha progressivamente sostituito l'ipoclorito di sodio che veniva impiegato principalmente come agente di sbianca in passato: il suo impiego, tuttavia, presentava delle complicazioni, quali un effetto troppo aggressivo sul tessuto¹¹, causa di *overbleaching*, e problemi di tossicità⁸. Lana e seta, invece, vengono sbiancate a temperatura e pH più bassi rispetto al cotone: di solito si usa il perossido di idrogeno all'1-5%, pH=5.5-8.0 e temperature tra i 40 e gli 80°C; generalmente, inoltre, la seta viene sbiancata a temperatura più alta della lana. La lana deve anche essere pre-trattata con agenti quali solfato ferroso, ditionito di sodio e formaldeide, per rimuovere i pigmenti scuri naturalmente presenti¹¹.

1.2.3 Detersivi antimacchia

Il primo detergente contenente come agente sbiancante il perossido di idrogeno è stato *Persil* (da *per-* di perossido e *sil-* di silicato), rilasciato in Germania nel 1907 da Henkel¹². Esso era composto da sapone, di origine animale o vegetale, carbonato di sodio, silicato di sodio e perossido di idrogeno nella forma di perborato di sodio. Questo detergente rilasciava perossido di idrogeno quando il sale precursore, cioè il perborato di sodio, reagiva con l'acqua¹² secondo l'Equazione 14.



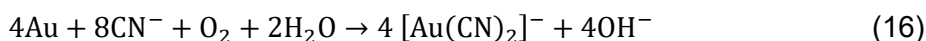
Successivamente il sodio perborato è stato sostituito da percarbonato di sodio, un addotto formato da carbonato di sodio e perossido di idrogeno, che analogamente al precedente rilasciava l'acqua ossigenata quando entrava in contatto con l'acqua¹² secondo l'Equazione 15.



Il percarbonato di sodio ha il vantaggio che, contenendo direttamente l'acqua ossigenata, è più instabile e si decompone a temperatura più bassa rispetto al perborato di sodio. I detersivi che contengono questi agenti hanno un'elevata capacità smacchiante, non danneggiano i colori, sono disinfettanti verso batteri e virus e non portano all'ingiallimento dei capi, che rappresenta invece un problema ricorrente nei detersivi a base di ipoclorito di sodio⁸.

1.2.4 Settore minerario e lavorazione dei metalli

Il perossido di idrogeno trova applicazione anche nel settore minerario, in particolare in alcuni stadi di estrazione di metalli⁸. Ad esempio, l'acqua ossigenata veniva impiegata nella lisciviazione ("*leaching*") dei minerali porosi contenenti uranio, negli Stati Uniti. In particolare, si usavano delle soluzioni alcaline ammoniacali di carbonato di ammonio per ottenere la dissoluzione dell'uranio e il perossido di idrogeno serviva a fornire un elevato apporto di ossigeno nelle soluzioni utilizzate nelle miniere di estrazione¹³. Il perossido di idrogeno viene impiegato anche nell'estrazione dell'oro: nello stadio di lisciviazione in cui vengono aggiunte soluzioni diluite alcaline di cianuro per formare dicianocomplessi di oro, la presenza di ossigeno come ossidante è fondamentale¹³ (Equazione 16).



Ancora una volta, l'acqua ossigenata può diventare una fonte di ossigeno in situazioni di scarsa aerazione, come nelle miniere.

1.2.5 Trattamento delle acque reflue

Il perossido di idrogeno viene comunemente impiegato per trattare le acque reflue di molte tipologie diverse, da quelle di industrie tessili a quelle urbane. Questo è dovuto alla capacità dell'acqua ossigenata stessa di riuscire a rimuovere molte categorie di sostanze diverse, quali tiocianati, nitrati e altri inquinanti⁶. In generale, l'azione del perossido di idrogeno sull'inquinante da rimuovere è in realtà dovuta al radicale ossidrilico¹⁴, secondo l'Equazione 17.



Ad esempio, il perossido di idrogeno viene utilizzato per la rimozione dell'acido solfidrico dalle linee fognarie, che è responsabile di odori sgradevoli¹⁵. In particolare, avviene

l'ossidazione dell'acido solfidrico con il perossido di idrogeno in soluzione acquosa neutra o acida¹⁵, secondo la reazione rappresentata nell'Equazione 18.



1.2.6 Settore cosmetico

L'acqua ossigenata viene impiegata largamente nel settore cosmetico, in diverse tipologie di prodotti. Le categorie principali sono la colorazione e decolorazione dei capelli ed i prodotti di igiene personale, come ad esempio i dentifrici.

Il perossido di idrogeno al 3-6% viene impiegato per ottenere la decolorazione permanente dei capelli¹¹. Esso viene miscelato con soluzioni alcaline, come soluzioni ammoniacali, in modo da ottenere l'anione idroperossido, che è l'agente attivo decolorante¹⁶ secondo l'Equazione 19.



L'anione idroperossido attacca la melanina, il pigmento che colora naturalmente i capelli. Tale processo è del tutto analogo a quello che avviene nella sbianca della polpa di cellulosa e della carta (Paragrafo 1.2.1). Il perossido di idrogeno viene impiegato anche nei prodotti per la colorazione dei capelli, in quanto si sfrutta un processo di ossidazione: il precursore della sostanza colorata penetra nella fibra del capello e viene ossidato dall'acqua ossigenata per formare il pigmento vero e proprio che colora il capello stesso¹⁶. Inoltre, poiché l'acqua ossigenata è un buon agente decolorante verso la melanina, la sua quantità può essere modificata adeguatamente nelle tinture per capelli per ottenere effetti di colorazione diversi come un effetto illuminante, oscurante o riflessante¹⁶.

Il perossido di idrogeno viene impiegato, inoltre, nei dentifrici sbiancanti, in quanto riesce a degradare le molecole coloranti che macchiano i denti e che sono responsabili dell'ingiallimento della pasta dentale¹⁷.

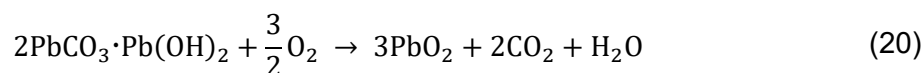
Grazie al suo potere disinfettante, l'acqua ossigenata trova impiego anche nelle soluzioni utilizzate per la pulizia delle lenti a contatto, per evitare la proliferazione di virus e batteri che possono provocare danni all'occhio¹⁶.

1.2.7 Settore chimico

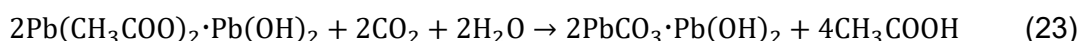
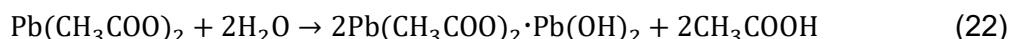
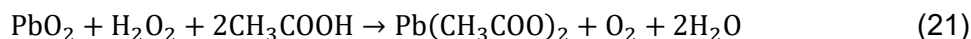
L'acqua ossigenata viene largamente impiegata come reagente in molti processi chimici. Ad esempio, viene utilizzata nella manifattura di molte sostanze chimiche organiche ed inorganiche quali idrazina, acido iodico, bromo, solfato ferrico, perborati e percarbonati⁸. Nella sintesi organica il perossido di idrogeno è necessario per far avvenire reazioni di ossidazione, epossidazione, idrossilazione e ossoalogenazione⁸. Inoltre, viene impiegato nella fase di iniziazione di reazioni di polimerizzazione in emulsione, come ad esempio nel perossido di benzile e nel perossido di laurile.

1.2.8 Applicazioni secondarie: restauro artistico e fotografia

L'acqua ossigenata viene impiegata nella fase di restauro degli affreschi e dei manoscritti, per ripristinare il colore originale modificato dal tempo e dagli agenti atmosferici. In particolare, il rosso si otteneva con il piombo rosso, ovvero Pb_3O_4 , mentre il bianco con il piombo bianco, nonché $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Quest'ultimo, nel tempo, diventa progressivamente più scuro ("*blackening*"), per effetto dell'acido solfidrico e dell'ossigeno presenti nell'atmosfera, che lo trasformano rispettivamente in galena, PbS (nera)¹⁸ e in *plattnerite*, cioè PbO_2 (marrone scuro, Equazione 20)¹⁹.



Per riconvertire PbO_2 nel piombo bianco sono state sviluppate diverse strategie, in quanto è necessario l'impiego di una sostanza in grado di reagire selettivamente con l'ossido di piombo senza intaccare gli altri pigmenti, alterandoli.¹⁹ I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando proprio il perossido di idrogeno, in ambiente acquoso leggermente acido per aggiunta di acido acetico (1%)¹⁹, secondo le Equazioni 21, 22 e 23.



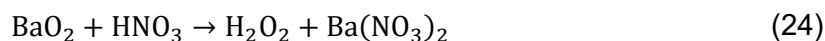
Tale trattamento viene lasciato sull'affresco per circa 15-20 minuti, impiegando come *carrier* un insieme di polveri di cellulosa e carbossimetilcellulosa¹⁹.

L'acqua ossigenata viene impiegata anche nel processo cianotipico di sviluppo fotografico: tale metodologia è stata scoperta da Herschel nel 1840 e viene usata ancora oggi per ottenere delle stampe sui toni del blu²⁰. La carta viene cosparsa con una soluzione acquosa di citrato ferrico di ammonio e ferricianuro di potassio, lasciata asciugare e poi esposta alla luce UV in modo da ottenere la riduzione del Fe (III) al Fe(II) ad opera del citrato. Il Fe(II) complessa lo ione ferricianuro e grazie ad un trasferimento elettronico forma il blu di Prussia (Ferro(II,III) esacianoferrato(II,III)). La carta viene poi lavata in acqua per rimuovere i residui salini e asciugata: durante questo processo diventa più scura a causa dell'ossidazione all'aria o a delle variazioni di coordinazione del ferro con il rilascio dell'acqua²⁰. L'aggiunta di acqua ossigenata durante questa fase permette di ottenere diverse sfumature di blu, in particolare dei toni più scuri ed intensi, che tendono al nero²⁰.

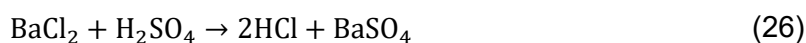
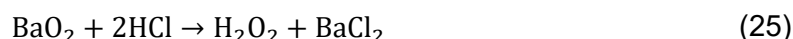
1.3 Storia del perossido di idrogeno

1.3.1 Scoperta del perossido di idrogeno

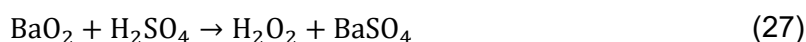
Il perossido di idrogeno è stato prodotto ed isolato per la prima volta nel 1818 da L. J. Thenard⁶, che l'ha ottenuto facendo reagire il perossido di bario con l'acido nitrico (Equazione 24).



La produzione del perossido di idrogeno è stata notevolmente migliorata cambiando l'acido utilizzato, ovvero usando l'acido cloridrico; in questo modo, si forma il cloruro di bario che viene poi rimosso per precipitazione del bario con l'acido solforico (Equazioni 25, 26).



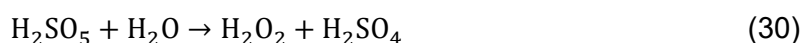
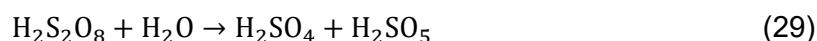
Il processo globale risulta quindi riportato nell'Equazione 27.



Questo metodo presentava però alcuni problemi: in particolare si riuscivano ad ottenere solo soluzioni al 3% m/m di acqua ossigenata e con costi elevatissimi.

1.3.2 Processo elettrochimico Degussa-Weissenstein

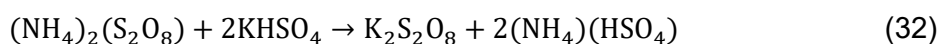
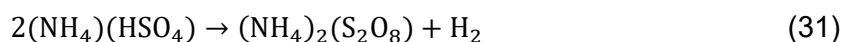
Qualche anno più tardi, nel 1853, Meidinger ha prodotto il perossido di idrogeno tramite elettrolisi di soluzioni acquose di acido solforico²¹: ciò avviene grazie alla formazione di acido perossodisolforico come intermedio (Equazione 28)⁶ che viene idrolizzato ad acido solforico e acqua ossigenata (Equazioni 29 e 30)⁶.



Questa via elettrochimica è stata impiegata come base di partenza per sviluppare diversi processi industriali che hanno riscontrato molto successo in quegli anni²², tra cui il processo Weissenstein (Du Pont)²³, noto come processo Degussa.

1.3.3 Processo elettrochimico Pietzsch-Adolph

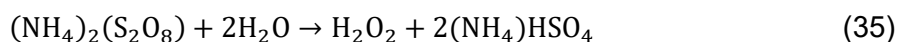
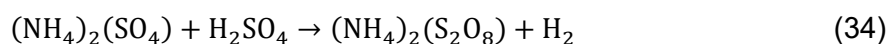
Negli anni successivi, nel 1909, Pietzsch e Adolph hanno ottenuto il brevetto per una sintesi alternativa del perossido di idrogeno, che consiste nell'ossidazione anodica di una soluzione di bisolfato di ammonio per produrre perossodisolfato di ammonio (Equazione 31). Quest'ultima viene trattata con bisolfato di potassio e si ottiene la separazione del perossodisolfato di potassio solubile (Equazione 32). Questo sale viene riscaldato sotto vuoto con acqua per formare il perossido di idrogeno, che viene immediatamente recuperato per distillazione, e bisolfato di potassio (Equazione 33)^{22,23}.



Questo processo, grazie alla sua efficienza, è stato alla base della produzione tedesca di perossido di idrogeno durante entrambe le Guerre Mondiali²².

1.3.4 Processo elettrochimico Riedel-Lowenstein

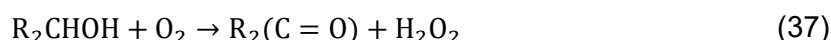
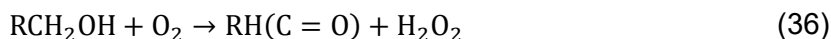
Un processo simile al Pietzsch-Adolph viene sviluppato nel 1924, noto come processo Riedel-Lowenstein, Esso utilizza una soluzione in acido solforico di ammonio solfato al posto del bisolfato di ammonio: in questo modo si produce l'ammonio perossodisolfato (Equazione 34) che viene idrolizzato al perossido di idrogeno (Equazione 35)⁶.



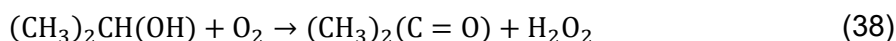
Con questo processo si ottiene una concentrazione del 100% m/m ed è stata raggiunta una produzione annua pari a 35 000 tonnellate.⁶

1.3.5 Processo di autossidazione: processo Shell

Il processo Shell, sviluppato da Shell Chemical ed impiegato industrialmente tra il 1957 ed il 1980, è un metodo di produzione dell'acqua ossigenata che è stato fondamentale storicamente per arrivare al processo attualmente impiegato, basato sull'autossidazione dell'antrachinone⁸. Esso è stato sviluppato in seguito alla scoperta di Harris nel 1945: gli alcol primari (Equazione 36) e secondari (Equazione 37) reagiscono con l'ossigeno per formare acqua ossigenata e un'aldeide (Equazione 36) o un chetone (Equazione 37), rispettivamente²⁴.



Poiché le aldeidi vengono ossidate facilmente a loro volta, solamente la reazione che porta alla formazione dei chetoni (Equazione 37) può essere sfruttata industrialmente²⁴. Infatti, il processo Shell impiega il 2-propanolo come reagente di partenza (Equazione 38).



Questa reazione non necessita un catalizzatore vero e proprio: è sufficiente la presenza del perossido di idrogeno stesso per ridurre il suo periodo di induzione; si aggiungono, infatti, piccole quantità di acqua ossigenata (0.5-1.0%) a tale scopo²⁴. Il meccanismo di azione è rappresentato in Figura 3.

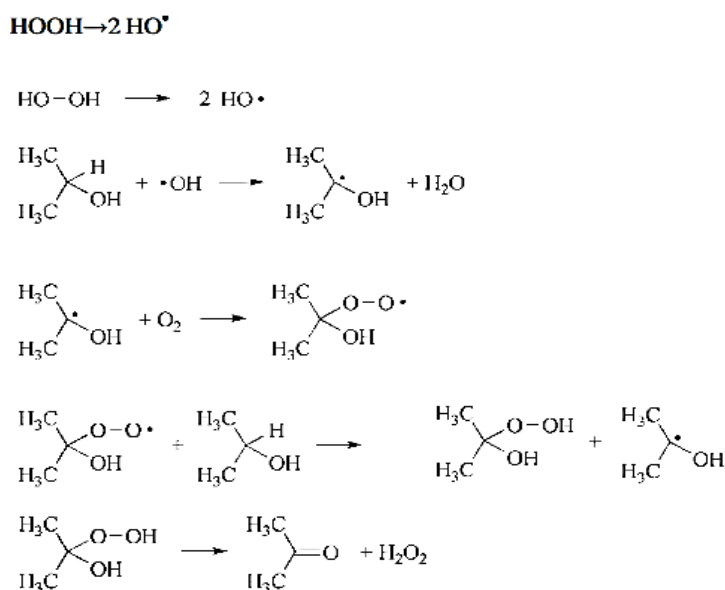


Figura 3: Meccanismo di azione del perossido di idrogeno nel processo Shell.

Il processo impiega una miscela azeotropica isopropanolo/acqua contenente l' H_2O_2 ed un flusso di gas arricchito in ossigeno (80-90%) a 90-140°C e alla pressione di 10-20 bar. L'acqua ossigenata viene recuperata per evaporazione e successivamente diluita con acqua per formare miscele al 50% m/m⁸. Questo processo ha come svantaggio il fatto che non si ha la rigenerazione dell'isopropanolo a fine processo. Inoltre, per ridurre la formazione di sottoprodotti, la conversione del reagente viene mantenuta al di sotto del 15% per ciclo e si attua la reazione di ossidazione in più stadi consecutivi, con una graduale riduzione della temperatura⁸.

1.3.6 Processo di autossidazione del metilbenzil alcol

Il processo di autossidazione del metilbenzil alcol sfrutta come reagente quello che è un sottoprodotto della produzione del propilene ossido tramite epossidazione del propilene con etilbenzene idroperossido²⁴. Tale processo è stato sviluppato da Arco Chemical e Repsol Quimica⁸ ed il meccanismo è rappresentato in Figura 4.

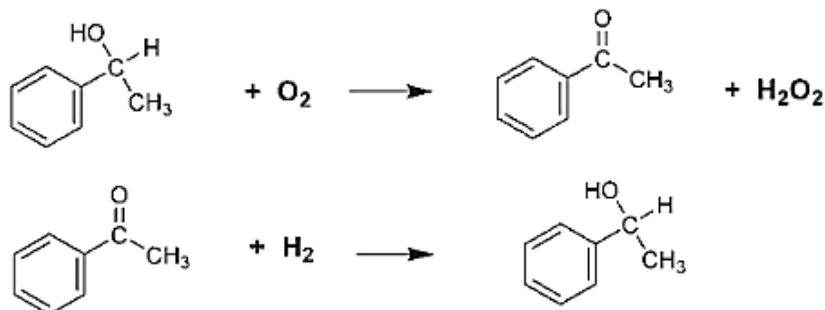


Figura 4: Processo di autossidazione del metilbenzil alcol.

Questo processo viene condotto in assenza di catalizzatore, a temperature di 120-180°C e ad una pressione compresa tra 3 e 10 bar. La conversione del reagente è pari al 32% e la selettività per l'H₂O₂ del 97%⁸. A differenza del processo Shell (Paragrafo 1.3.5), il metilbenzil alcol viene rigenerato a fine reazione, rendendo il processo più vantaggioso.

1.4 Produzione industriale: processo Riedl-Pfleiderer o di autossidazione dell'antrachinone

Il processo Riedel-Lowenstein (Paragrafo 1.3.4) è stato per molti anni il principale metodo di produzione industriale del perossido di idrogeno⁸. Attualmente, invece, la maggior parte dell'acqua ossigenata viene prodotta attraverso il processo di autossidazione dell'antrachinone, noto anche come processo Riedl-Pfleiderer, sviluppato durante la Seconda Guerra Mondiale presso I.G. Farbenindustrie in Germania⁹. Il primo impianto produttivo permetteva di ottenere circa 30 tonnellate mensili di perossido di idrogeno mentre attualmente questo processo contribuisce a produrre il 95% dell'acqua ossigenata mondiale²⁵. Il processo consiste in due stadi di reazione successivi, uno di idrogenazione e l'altro di ossidazione, attraverso i quali un 2-alchilantrachinone (AQ) permette l'ossidazione dell'idrogeno ad perossido di idrogeno²⁶ secondo lo schema rappresentato in Figura 5.

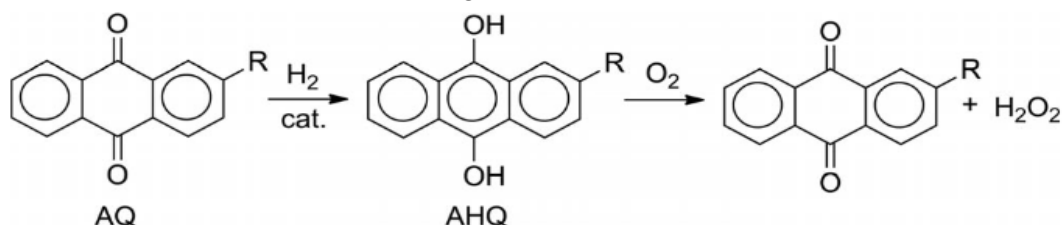


Figura 5: Processo di autossidazione dell'antrachinone.

L'AQ viene disciolto in un solvente organico appropriato, detto "working solution": di solito si tratta di una miscela di solventi, in quanto il chinone e l'idrochinone hanno solubilità molto diverse. In particolare, il chinone si scioglie in solventi aromatici apolari mentre l'idrochinone in solventi polari, soprattutto in alcoli ed esteri. In genere si scelgono delle miscele che permettano di trovare un compromesso di solubilità per entrambe le specie, ed in cui acqua ed acqua ossigenata siano poco solubili in modo da facilitarne la

separazione a fine processo²⁴. Gli stadi di idrogenazione ed ossidazione sono seguiti da altri due passaggi, uno di estrazione dell'acqua ossigenata dalla *working solution*, di purificazione e concentrazione del prodotto e l'altro di post-trattamento e rigenerazione della *working solution*²⁵, come schematizzato in Figura 6.

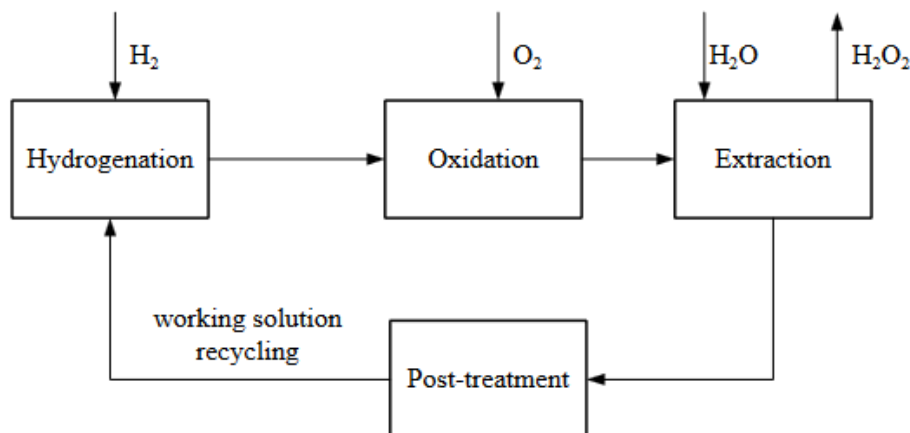


Figura 6: Schema generale del processo di autoossidazione dell'antrachinone.

Il processo di autoossidazione dell'antrachinone presenta diversi vantaggi, quali l'altissima resa di produzione dell'acqua ossigenata per ciclo ed il fatto che eviti la formazione di miscele esplosive di idrogeno e ossigeno: esse infatti, sono esplosive in un ampio intervallo di concentrazioni di H₂ in O₂, in particolare dal 4 al 96%⁹.

1.4.1 Stadio di idrogenazione

Nel primo stadio di idrogenazione l'AQ viene ridotto dall'idrogeno per produrre il 2-alchilantraidrochinone (AHQ)²⁴, come rappresentato in Figura 7.

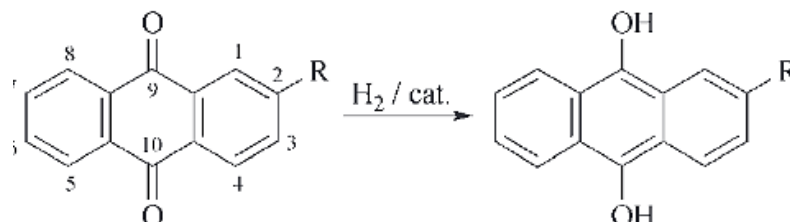


Figura 7: Stadio di idrogenazione del processo di autoossidazione dell'antrachinone.

Questa reazione viene condotta ad una temperatura di 40-50°C, alimentando idrogeno puro in un reattore contenente la *working solution* sotto agitazione ed un catalizzatore²⁶. Poiché il catalizzatore deve presentare una buona selettività e una buona stabilità nel tempo sono stati proposti diversi sistemi catalitici per lo stadio di idrogenazione del processo. Il primo è stato il nichel-Raney, proposto dalla BASF: si utilizzava a 30-36°C e ad una pressione di 0.2 MPa²⁴. Tra i possibili catalizzatori a base di nichel, il nichel-Raney è quello che presenta la maggiore attività e selettività ma presenta problemi di disattivazione ed è difficile da rigenerare. Inoltre, poiché il nichel-Raney è piroforico e sensibile alle tracce di perossido di idrogeno, deve essere evitata la presenza dell'ossigeno ed è necessario rimuovere completamente l'acqua ossigenata dalla *working solution* prima che venga riutilizzata nel ciclo successivo: per farlo, si usa un catalizzatore di decomposizione a base Ni-Ag²⁵. Di conseguenza sono stati introdotti i catalizzatori a base di palladio. Degussa, in particolare, ha impiegato il *palladium black*, o nero di palladio, che non è piroforico, è facilmente rigenerabile in caso di disattivazione e, inoltre, permette la conversione pressoché quantitativa dell'idrogeno^{6,24}. Successivamente Laporte Chemicals ha introdotto i catalizzatori di palladio supportati

(tipo Pd/SiO₂ e Pd/Al₂O₃), che avevano il vantaggio di essere facilmente rimossi dalla *working solution* mediante filtrazione per essere rimessi in circolo nel ciclo successivo^{6,24}. Infine, sono stati introdotti i reattori a letto fisso, che evitano i problemi legati alla filtrazione per il recupero del catalizzatore e della sua successiva re-immissione nel reattore. Il catalizzatore deve essere resistente all'abrasione, avere un ciclo di vita lungo, una buona produttività ed essere facilmente rigenerabile: per soddisfare questi requisiti EKA ha proposto un catalizzatore a base di palladio supportato su monolite a nido d'ape di SiO₂²⁴. L'ultima generazione di catalizzatori è a base di leghe di Ni/B e Ni/Cr/B, che hanno il vantaggio di avere una selettività superiore ai precedenti permettendo l'idrogenazione del gruppo carbonilico, lasciando intatto l'anello aromatico. Queste migliori prestazioni sono da attribuire alla loro struttura amorfa e, nel caso di Ni/Cr/B alla presenza del cromo: esso è un acido di Lewis, che può coordinare l'ossigeno del gruppo carbonilico, accettando un suo doppietto elettronico, favorendo di conseguenza l'attacco nucleofilo al carbonio carbonilico e quindi l'idrogenazione al carbonile²⁷. In questo modo si riducono le reazioni secondarie e, di conseguenza, i sottoprodotti ottenuti (Paragrafo 1.4.4) e si ottengono rese di produzione di acqua ossigenata vicine al 100%.

1.4.2 Stadio di ossidazione

Nel secondo stadio di ossidazione viene inizialmente rimosso il catalizzatore per evitare la decomposizione del perossido di idrogeno che si formerà. Si ha quindi l'ossidazione dell'AHQ ad opera dell'ossigeno, che porta alla formazione del perossido di idrogeno e del reagente iniziale AQ²⁴, come riportato in Figura 8.

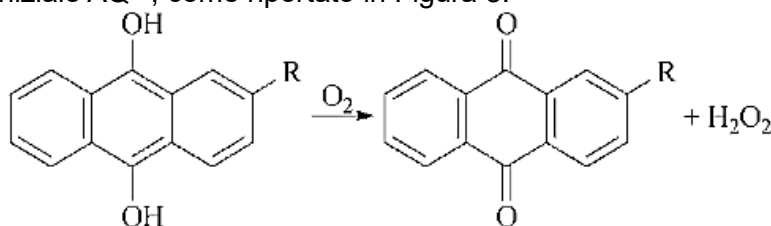


Figura 8: Stadio di ossigenazione del processo di autossidazione dell'antrachinone.

Questa reazione viene condotta ad una temperatura di 30-60°C e a pressione atmosferica. Il meccanismo proposto²⁸ è rappresentato in Figura 9.

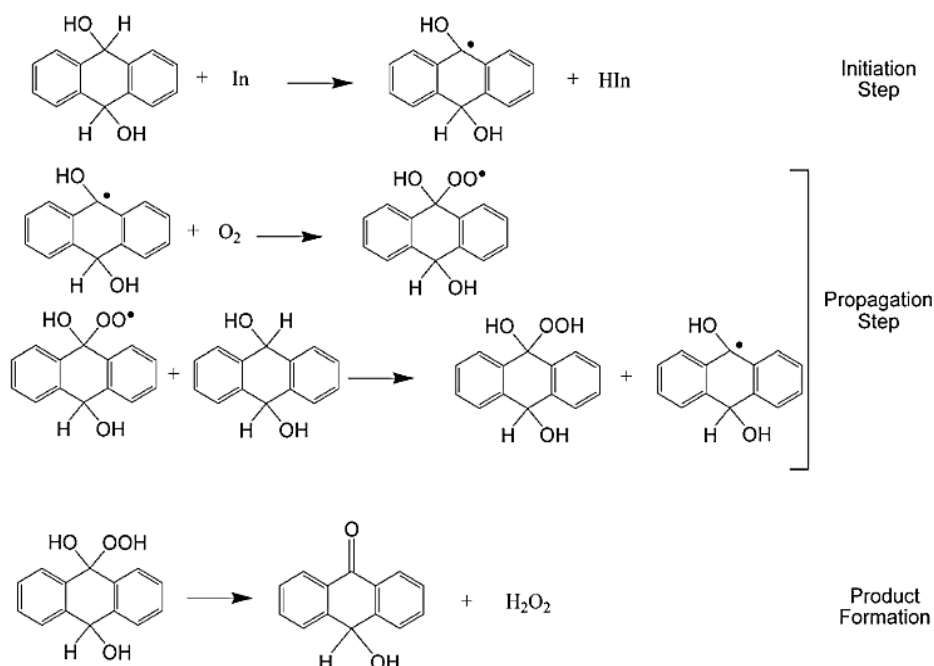


Figura 9: Meccanismo proposto per lo stadio di ossidazione.

Nello stadio di iniziazione un iniziatore, che può essere un'impurità, rimuove un idrogeno da AHQ ed il radicale così prodotto reagisce con l'ossigeno nello stadio di propagazione. Si forma così il radicale idroperossile che reagisce con una seconda molecola di AHQ per dare un alcol idroperossido instabile e un radicale AHQ. Il prodotto si decompone quindi in acetone e acqua ossigenata, ed inizia un nuovo ciclo di propagazione²⁸.

1.4.3 Stadi di estrazione del prodotto e di rigenerazione della *working solution*

L'acqua ossigenata viene estratta dalla *working solution* facendo passare dell'acqua in una colonna in controcorrente per ottenere una soluzione che in genere è al 30% m/m in acqua ossigenata. Quest'ultima viene poi purificata e concentrata fino al 70% m/m mediante distillazione⁸. La *working solution*, invece, viene inviata ad un essiccatore in modo da rimuovere l'acqua in eccesso presente al suo interno: essa, infatti, deve essere al livello desiderato prima che la *working solution* stessa venga riciclata e immessa nuovamente in circolo. Prima di riutilizzarla viene sottoposta ad uno step di purificazione, che permette la rigenerazione dei prodotti di decomposizione dell'AQ nella loro forma attiva²⁴.

1.4.4 Reazioni secondarie

Questo processo presenta delle reazioni secondarie, che portano ad un consumo netto del reagente AQ. In particolare, durante lo stadio di idrogenazione è rilevante la reazione di idrogenazione dell'anello, preferibilmente di quello non sostituito, che porta alla formazione di 2-alcil-5,6,7,8-tetraidroantraidrochinone (THAHQ)²⁴ come rappresentato in Figura 10.

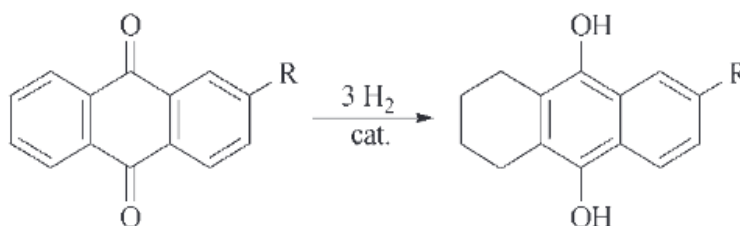


Figura 10: Reazione secondaria di idrogenazione dell'anello.

Il THAHQ subisce poi la reazione di ossidazione, formando il perossido di idrogeno ed il 2-alcil-5,6,7,8-tetraidroantrachinone (THAQ)²⁴ come rappresentato in Figura 11.

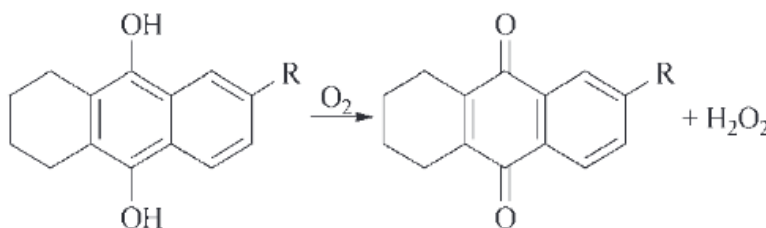


Figura 11: Reazione secondaria di ossidazione del THAHQ a THAQ.

1.4.5 Svantaggi del processo

Nonostante il processo di autossidazione dell'antrachinone sia il più utilizzato a livello mondiale e presenti diversi vantaggi, vanno comunque considerati alcuni aspetti critici. Uno di questi è il costo dell'investimento iniziale elevato che lo rende economicamente sostenibile solo su larga scala produzione, ovvero quando si superano le 40 000 tonnellate annue. In questo modo risulta svantaggiosa la produzione di acqua ossigenata su piccola scala: pertanto il perossido di idrogeno viene prodotto in siti produttivi di grandi

dimensioni e successivamente trasportato verso il punto di utilizzo finale. Questa situazione crea però problemi di sicurezza, poiché l'H₂O₂ concentrata è esplosiva⁹. Per questo motivo gli stabilimenti di produzione del perossido di idrogeno sorgono di solito nelle vicinanze dei siti di utilizzo, in modo da minimizzare il trasporto. Questo scoraggia, pertanto, l'utilizzo del reagente per impieghi minori nonostante presenti diversi vantaggi che lo renderebbero un'ottima scelta come l'ecocompatibilità, il forte potere ossidante e l'elevato contenuto di ossigeno attivo. Per queste ragioni risulta interessante sviluppare un processo alternativo per rendere possibile la produzione del perossido di idrogeno su piccola scala.

1.5 Metodi alternativi al processo Riedl-Pfleiderer

Negli anni, sono state proposte diverse alternative al processo Riedl-Pfleiderer che prevedono tra le altre celle a combustibile, plasmi e CO₂ supercritica.

1.5.1 Celle a combustibile

Nel caso delle celle a combustibile, un possibile approccio è quello di usare un sistema in cui anodo e catodo sono separati da una membrana al Nafion²⁹, come rappresentato in Figura 12.

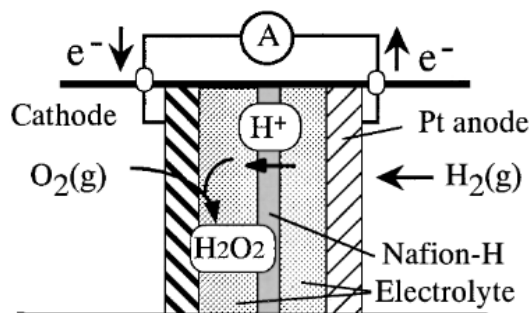


Figura 12: Rappresentazione schematica della cella a combustibile per la produzione dell'acqua ossigenata.

In particolare, si ha l'entrata dell'idrogeno gassoso che si ossida all'anodo di platino, secondo l'Equazione 39.



Gli ioni H⁺ così formati attraversano una soluzione elettrolitica acida (HCl 1.2 N) e superano la membrana per raggiungere il catodo di palladio oppure oro, dove è avvenuta la riduzione dell'ossigeno gassoso, secondo l'Equazione 40.



In questo modo il protone e l'anione idroperossido si combinano per dare l'acqua ossigenata, secondo l'Equazione 41.



Il vantaggio di questo sistema è che, grazie alla presenza della membrana permeabile solo agli ioni H⁺, si mantengono separati i due gas, idrogeno e ossigeno, evitando quindi la formazione di miscele esplosive. Purtroppo, però, questo sistema non è applicabile su larga scala a causa della scarsa concentrazione di acqua ossigenata prodotta, pari, al massimo, al 2% m/m²⁹.

1.5.2 Plasma

Un altro possibile approccio per produrre l'acqua ossigenata è quello che impiega il plasma, per cui è necessario un particolare set-up sperimentale³⁰: in particolare, si utilizzano due tubi di vetro concentrici, che fungono da elettrodi; sulla faccia esterna del tubo esterno viene depositata una sottile lamina di stagno, mentre quello interno contiene una soluzione salina. Tra i due tubi viene inserita la miscela gassosa di idrogeno e ossigeno e viene fatta passare una corrente tra i due elettrodi, in modo da generare una scarica. Il meccanismo di formazione dell'acqua ossigenata proposto³¹ è rappresentato in Figura 13.

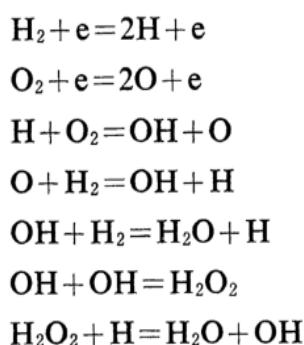


Figura 13: Meccanismo di formazione dell'acqua ossigenata proposto.

In questo modo si produce dell'acqua ossigenata che viene recuperata per congelamento facendo passare il gas su una trappola fredda. Con questo sistema opportunamente ottimizzato è possibile ottenere perossido di idrogeno in concentrazioni relativamente elevate (60% m/m) e di buon grado di purezza³². Purtroppo, però, la selettività minore rispetto al processo Riedl-Pfleiderer ed il costo energetico elevato necessario per alimentare il plasma³² rendono anche questo metodo non scalabile a livello industriale.

1.5.3 CO₂ supercritica

Per ridurre l'impatto ambientale legato all'impiego di solventi organici e per cercare di ridurre i costi di separazione del perossido di idrogeno dalla *working solution* sono state proposte diverse alternative. Una di queste è l'impiego dell'anidride carbonica supercritica come solvente di reazione, sia con catalizzatori omogenei che eterogenei. Ad esempio, sono stati sviluppati dei catalizzatori omogenei di palladio che presentano leganti che li rendono solubili nella CO₂ supercritica³³. Inoltre, al di sopra della sua temperatura critica, che corrisponde a 31°C, idrogeno e ossigeno sono solubili in anidride carbonica in tutte le loro proporzioni. L'utilizzo della CO₂ evita inoltre la possibilità di avere un solvente in grado di ossidarsi in presenza di ossigeno e, allo stesso tempo, finché la temperatura resta al di sotto dei 100°C non si verifica la sua riduzione, nonostante la presenza del catalizzatore al palladio³³. Il sistema, rispetto ad uno convenzionale, si modifica come rappresentato in Figura 14: si ha la CO₂ supercritica come solvente sia dei gas che del catalizzatore e si forma così l'acqua ossigenata che migra verso la fase acquosa; in questo modo si minimizza il suo contatto con il catalizzatore e si riducono quindi i fenomeni di decomposizione³³.

Nonostante i numerosi vantaggi che questa sintesi alternativa presenta, in queste condizioni la decomposizione dell'acqua ossigenata resta molto significativa al di sopra della temperatura critica e impedisce l'applicazione industriale del processo⁹.

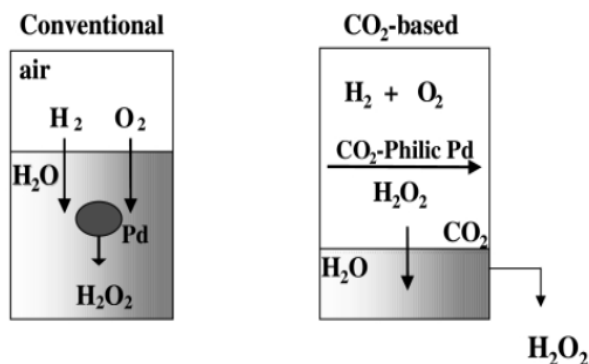


Figura 14: Confronto tra sintesi convenzionale (a sinistra) e in CO_2 supercritica (a destra).

1.6 Sintesi diretta del perossido di idrogeno

La reazione di sintesi diretta consiste nella combinazione di idrogeno e ossigeno per ottenere il perossido di idrogeno. Essa è stata proposta per la prima volta nel 1914 da Henkel e Weber, che hanno impiegato dei catalizzatori a base di palladio per ottenere concentrazioni relativamente elevate di acqua ossigenata³⁴.

I motivi per i quali dopo più di cento anni non sia ancora stato sfruttare questo processo a livello industriale sono legati all'esplosività delle miscele di reazione e alla selettività della sintesi diretta^{34,35}. In primo luogo, le miscele idrogeno e ossigeno sono esplosive in un ampio intervallo di concentrazioni quindi il rapporto tra idrogeno e ossigeno deve essere attentamente controllato. In alternativa si deve aggiungere un gas diluente come azoto, anidride carbonica o argon ma ciò riduce notevolmente la produttività del perossido di idrogeno. In secondo luogo, si desidera ottenere un'elevata selettività, maggiore del 95%, per il perossido di idrogeno rispetto all'acqua. Questo non è semplice poiché i catalizzatori efficaci nella produzione di perossido di idrogeno sono anche attivi nel promuovere la sua idrogenazione ad acqua.

Lo schema di reazione è infatti complicato dalla presenza di reazioni simultanee o consecutive, tutte termodinamicamente favorite e altamente esotermiche⁸, come rappresentato in Figura 15.

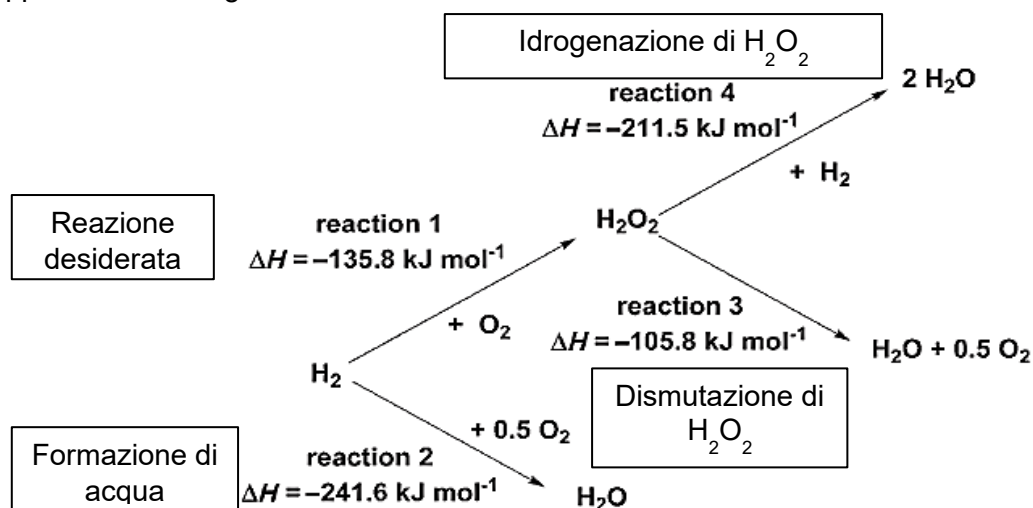


Figura 15: Rappresentazione schematica della reazione di sintesi diretta dell'acqua ossigenata e delle reazioni secondarie.

La reazione desiderata (Figura 15, reazione 1) è competitiva con quella di formazione di acqua (Figura 15, reazione 2); inoltre, una volta formata l'acqua ossigenata bisogna evitare altre due possibili reazioni, quella di dismutazione (Figura 15, reazione 3), che

genera acqua e ossigeno, e la sua idrogenazione (Figura 15, reazione 4), che genera acqua.

Il problema principale nella sintesi diretta è quello di evitare la rottura del legame O-O: per questo si cerca di favorire e stabilizzare la formazione di intermedi come OO^* e OOH^* per favorire la formazione di H_2O_2 e di prevenire la formazione di intermedi del tipo O^* e OH^* , termodinamicamente favoriti, che porterebbero alla formazione di H_2O ³⁵. Per cercare di favorire la reazione desiderata minimizzando le altre e ottenere quindi un'elevata selettività del processo si può intervenire su alcuni fattori tra cui la scelta del solvente, il catalizzatore ed il suo supporto, le condizioni di reazione, etc³⁵: tutti questi fattori influenzano la stabilità del legame O-O e quindi la formazione del perossido di idrogeno.

1.6.1 La scelta del solvente

La scelta del solvente risulta importante per ottimizzare la reazione di sintesi diretta³⁶. In primo luogo, è stato osservato che la formazione del perossido di idrogeno avviene solamente in solventi protici e ciò suggerisce una partecipazione diretta del solvente stesso nella reazione, probabilmente tramite il trasferimento di un protone o di un idruo. Inoltre, bisogna considerare la stabilizzazione degli intermedi di reazione da parte del solvente attraverso interazioni intermolecolari e la solubilità che i gas presentano nel solvente stesso. L'idrogeno è molto più solubile in solvente alcolico (come ad esempio il metanolo) che in acqua (Tabella 1)³⁷⁻³⁹, che sarebbe il solvente più desiderabile.

Tabella 1: Solubilità di idrogeno e ossigeno in alcuni solventi a temperatura ambiente.

Solvent	Solubility H_2 , mg/L (mM)	Solubility O_2 , mg/L (mM)
Methanol	7.91 (3.96)	324 (10.12)
Ethanol	7.50 (3.75)	320 (10.0)
Isopropanol	6.92 (3.46)	323 (10.1)
Acetone	8.15 (4.08)	364 (11.38)
Water	1.62 (0.81)	40 (1.25)
1,4-Dioxane	4.12 (2.06)	231 (7.22)

Inoltre, spesso può essere utile ottenere l'acqua ossigenata in solventi organici poiché sono i migliori per sciogliere i substrati da trattare con l' H_2O_2 . In letteratura, inoltre, è riportato che la concentrazione e la selettività di H_2O_2 che si ottengono dalla sintesi diretta in acqua e metanolo sono simili mentre la differenza principale risiede nella conversione: a parità di condizioni sperimentali, le conversioni più alte si ottengono in metanolo, a causa della maggiore solubilità dei gas, soprattutto dell'idrogeno³⁶. In acqua, inoltre, si ottengono quantità significative di acqua ossigenata solamente in presenza di opportuni promotori, come acido cloridrico o solforico in combinazione con sali contenenti bromuri o cloruri (Paragrafo 1.6.3)³⁵. Generalmente, pertanto, come solvente di reazione viene impiegato il metanolo, che è poco costoso e presenta una solubilità elevata dei gas (Tabella 1).

1.6.2 La scelta del metallo

I catalizzatori di sintesi diretta dell'acqua ossigenata sono basati su metalli nobili ed il palladio è quello che ha portato ai risultati migliori. Può essere anche combinato con altri metalli in diverse proporzioni, come ad esempio l'oro (Pd:Au tipicamente in proporzione 1:1 m/m) ed il platino (Pd:Pt tipicamente in proporzione 16:1 m/m): in questi sistemi si formano strutture *core-shell* in grado di catalizzare la reazione⁴⁰. Il palladio è, infatti, il

metallo più studiato ed impiegato nei catalizzatori, in quanto esso permette di ottenere una selettività elevata verso la formazione dell' H_2O_2 . Il suo meccanismo di azione in solvente organico³⁵ è rappresentato in Figura 16.

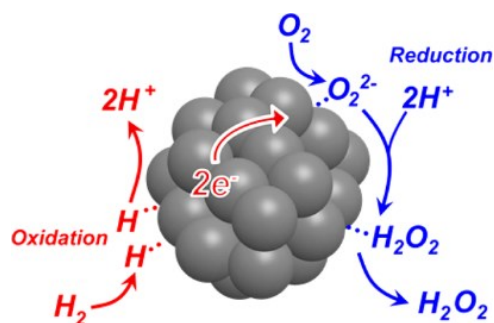


Figura 16: Meccanismo di azione del palladio per la formazione dell'acqua ossigenata.

Sulla superficie del palladio avviene l'ossidazione dell'idrogeno, secondo l'Equazione 42.



Le specie formate attraverso degli stadi di *proton-electron transfer* portano alla riduzione di O_2 e quindi alla formazione di H_2O_2 , secondo l'Equazione 43.

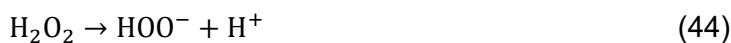


Diversi studi hanno dimostrato come lo stato di ossidazione del palladio influenzi la selettività della reazione: in particolare, si è osservato come un rapporto Pd(0)/Pd(II) più elevato risulti benefico per l'attività catalitica^{41,42}.

1.6.3 Promotori della selettività

È stato dimostrato come la presenza di alcune specie come bromuri e cloruri in ambiente acido, indipendentemente dal tipo di solvente scelto, porti ad un aumento della selettività verso l'acqua ossigenata grazie all'inibizione delle reazioni parassite di idrogenazione e di decomposizione della stessa^{43,44}.

L'aggiunta di un acido porta ad un effetto positivo sulla reazione di sintesi diretta, poiché sfavorisce la reazione parassita di decomposizione del perossido di idrogeno. Tale reazione è dovuta all'instabilità dell'anione idroperossido che si forma in ambiente alcalino e che evolve, in seguito, ad acqua e ossigeno (Equazione 44)^{34,45}.



L'aggiunta di alogenuri, invece, sopprime il decorso delle reazioni secondarie di idrogenazione dell'acqua ossigenata evitando la sua conversione ad acqua. Essi riducono anche la formazione di acqua, competitiva con la reazione di interesse, aumentando non solo la produttività del processo ma anche la selettività. Il loro meccanismo di azione proposto si basa dall'affinità del palladio per gli alogenuri stessi e sulle proprietà di leganti di questi ultimi. Essi, infatti, sono in grado di interagire con il metallo formando dei complessi anionici di palladio(II) del tipo $[\text{Pd}(\text{X})_4]^{2-}$, che vengono rilasciati in soluzione⁴⁶. Gli alogenuri interagiscono inizialmente con i siti di palladio più reattivi, nonché i primi responsabili dell'attivazione dell'idrogeno sia per formare acqua ossigenata che per idrogenarla: per questa ragione, bloccando questi siti, si osserva una minore attività catalitica ma aumenta contemporaneamente la selettività. Affinché avvenga questo processo risulta molto importante considerare l'affinità del legante con il centro metallico: nella serie degli alogenuri, il palladio ha la massima affinità per lo ioduro, che infatti lo lega così fortemente da avvelenarlo e bloccarne l'attività catalitica; i

fluoruri, al contrario, lo legano troppo debolmente e con essi si nota una promozione delle reazioni parassite. Le prestazioni migliorano solamente con bromuri e cloruri³⁴ e solamente con l'aggiunta di piccole quantità di alogenuri, altrimenti si rischia un avvelenamento del catalizzatore⁴⁵.

Per combinare gli effetti benefici dell'ambiente acido e degli alogenuri, spesso si utilizzano degli acidi alogenidrici, in modo da esercitare entrambi gli effetti con un solo promotore.

La presenza di alogenuri può creare problemi di corrosione alle pareti del reattore, rendendone impossibile l'applicabilità industriale, ed inoltre i residui dei promotori possono reagire come nucleofili, con il substrato su cui l'acqua ossigenata verrà impiegata e vanno perciò rimossi al termine del processo di sintesi diretta. Per questo motivo sono state cercate altre sostanze che possono agire da promotori ma che non presentano le stesse problematiche come, ad esempio, l'acetonitrile⁴⁷. Esso presenta, inoltre, i vantaggi di essere miscibile con il solvente di reazione, disponibile, a basso costo. L'acetonitrile può agire con un meccanismo del tutto analogo a quello degli alogenuri, formando dei complessi cationici di Pd(II)⁴⁸ tipo $[Pd(ACN)_4]^{2+}$. Essendo questi complessi carichi positivamente, la presenza di una resina a scambio cationico come supporto (Paragrafo 1.6.4) permette di instaurare un'interazione tra i gruppi anionici del supporto ed il complesso stesso. In questo modo il palladio rimane confinato nella resina anziché essere rilasciato in soluzione come avviene con gli alogenuri che, formando dei complessi anionici, non potevano interagire con il supporto acido. Infine, il palladio(II) complessato può subire la riduzione da parte dell'idrogeno, per generare nuove nanoparticelle di palladio zero-valente o accrescerne altre: l'effetto è una sorta di rigenerazione del palladio⁴⁹. Questo "meccanismo di rilascio e cattura" viene riportato in Figura 17.

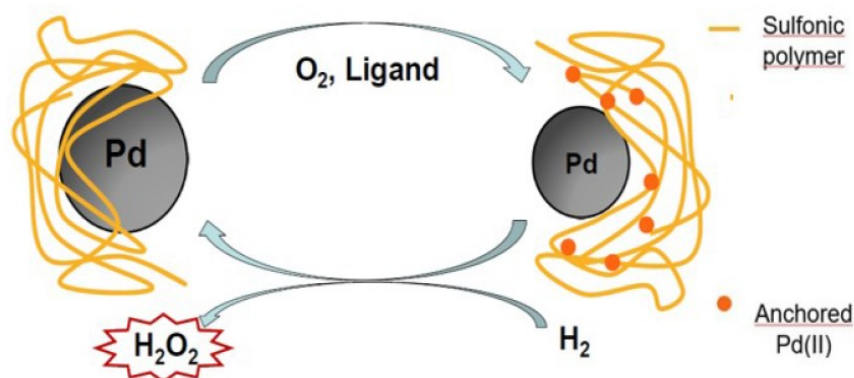


Figura 17: Meccanismo proposto di rilascio e cattura.

Questo meccanismo è stato confermato con misure di microscopia a trasmissione elettronica (TEM) che mostrano un cambiamento della distribuzione dimensione delle particelle da monomodale a bimodale, con nanoparticelle di dimensioni inferiori a quelle presenti inizialmente, in seguito al trattamento con l'acetonitrile⁴⁷: la presenza di particelle di piccole dimensioni, infatti, può essere attribuita solamente al meccanismo di rilascio e cattura appena descritto, che porta alla ricostruzione della fase metallica del catalizzatore.

1.6.4 La scelta del supporto

Per la sintesi diretta di acqua ossigenata vengono utilizzati diversi supporti catalitici, specialmente il carbone attivo e gli ossidi inorganici, come ad esempio la silice, l'allumina, la titania e la zirconia. La tipologia del supporto gioca un ruolo importante nella

reazione di sintesi diretta: in particolare alcuni materiali, come ad esempio il carbone, riducono le reazioni di idrogenazione e decomposizione dell'acqua ossigenata e ne aumentano la produttività. Essi possono essere impiegati come supporti per catalizzatori a base, ad esempio, di solo Pd o Pd-Au⁴⁵. Per Pd-Au è stato dimostrato, infatti, che il supporto inorganico per il catalizzatore migliore è proprio il carbone, seguito da titania, silice, allumina e ossido di ferro (III)⁵⁰. È possibile, inoltre, utilizzare dei supporti acidi o resi acidi, in modo da incorporare anche la funzione promotrice dell'acidità stessa senza dover aggiungere appositamente altre sostanze. Questa soluzione risolve anche i problemi derivanti dall'aggiunta dei promotori (Paragrafo 1.6.3). Ad esempio, è stato dimostrato come l'impiego del carbone solfonato al posto del carbone non solfonato aumenti la selettività della reazione e riduca le reazioni di idrogenazione e decomposizione dell'acqua ossigenata⁵¹. Tra i diversi supporti catalitici descritti in letteratura, le resine risultano molto interessanti poiché è possibile controllarne struttura chimica e morfologia⁵². È possibile combinare questi materiali con alogenuri, in modo da ottenere anche l'azione promotrice di quest'ultimi senza doverli aggiungere come sali o come acidi. Ad esempio, sono state preparate delle resine a base di silice funzionalizzate con gruppi arilici solfonati e arilici bromurati⁵³.

1.7 Resine a scambio ionico

Le resine a scambio ionico sono dei polimeri funzionali che sono in grado di scambiare delle specie ioniche. A seconda della loro funzionalizzazione e, di conseguenza, della tipologia di ioni che sono in grado di scambiare le resine a scambio ionico vengono classificate in resine a scambio cationico e anionico, forti e deboli⁵⁴.

Le resine a scambio cationico presentano delle funzionalizzazioni anioniche che permettono loro lo scambio di cationi; le resine a scambio cationico forti sono funzionalizzate con gruppi derivanti da acidi forti, come ad esempio i gruppi solfonici; le resine a scambio cationico deboli, invece, sono funzionalizzate con gruppi derivanti da acidi deboli, come ad esempio i gruppi carbossilici.

Le resine a scambio anionico, al contrario, presentano delle funzionalizzazioni cationiche che permettono loro lo scambio di anioni; le resine a scambio anionico forti sono funzionalizzate con gruppi derivanti da basi forti, come ad esempio i gruppi ammonio quaternari; le resine a scambio anionico deboli, invece, sono funzionalizzate con gruppi derivanti da basi deboli, come ad esempio i gruppi ammonio.

Le resine a scambio ionico impiegate come supporti per i catalizzatori presentano diversi vantaggi. Esse, in una fase liquida opportuna, possono subire rigonfiamento (*"swelling"*), senza sciogliersi. Questo avviene grazie a delle interazioni entalpiche che si instaurano tra le catene di polimero funzionalizzate e le molecole di solvente. Perciò, l'interno della resina stessa diventa accessibile al solvente e si verifica contemporaneamente un aumento notevole dell'area superficiale esposta⁵⁵. Questa proprietà può essere sfruttata per ottenere dei catalizzatori eterogenei che, a livello industriale, sono preferibili in quanto possono essere facilmente recuperabili dalla miscela di reazione mediante filtrazione.

Le resine a scambio ionico possono essere classificate anche in base alla loro morfologia allo stato secco: esse vengono distinte in resine microporose o di tipo gel e resine macroporose o macroreticolari. In particolare, la differenza è data dalla presenza di porosità permanente nel caso delle resine macroporose, assente invece nelle resine di tipo gel⁵⁶. Infatti, quando le due tipologie di resine si trovano nello stato secco, presentano caratteristiche diverse: le resine di tipo gel non contengono porosità mentre le macroporose presentano pori permanenti, che possono essere ottenuti in fase di

polimerizzazione in modo controllato aggiungendo un opportuno agente porogeno. In seguito al rigonfiamento, entrambe le tipologie di resine diventano accessibili grazie alla formazione di pori di dimensioni nanometriche⁵⁵. In particolare, il meccanismo di polimerizzazione viene descritto da più fasi successive⁵⁷: inizialmente si ha la formazione di nuclei altamente reticolati e densi, che accrescono fino a diventare insolubili e si separano dalla fase liquida secondo un processo noto come macrosineresi. Attorno a questi nuclei accresce una zona meno reticolata, poiché la maggior parte del reticolante è stato impiegato nella loro generazione, che è simile ad una resina di tipo gel. Questa zona si espande fino a legare tra loro i nuclei, generando contemporaneamente dei macropori⁵⁸. Di conseguenza, il rigonfiamento di una resina di tipo gel interessa l'intero reticolo polimerico mentre in una resina macroporosa il rigonfiamento coinvolge solamente la zona meno reticolata, lasciando inalterata la zona densa e compatta che costituisce i nuclei altamente reticolati. In Figura 18 viene rappresentata questa differenza nel processo di rigonfiamento⁵⁶.

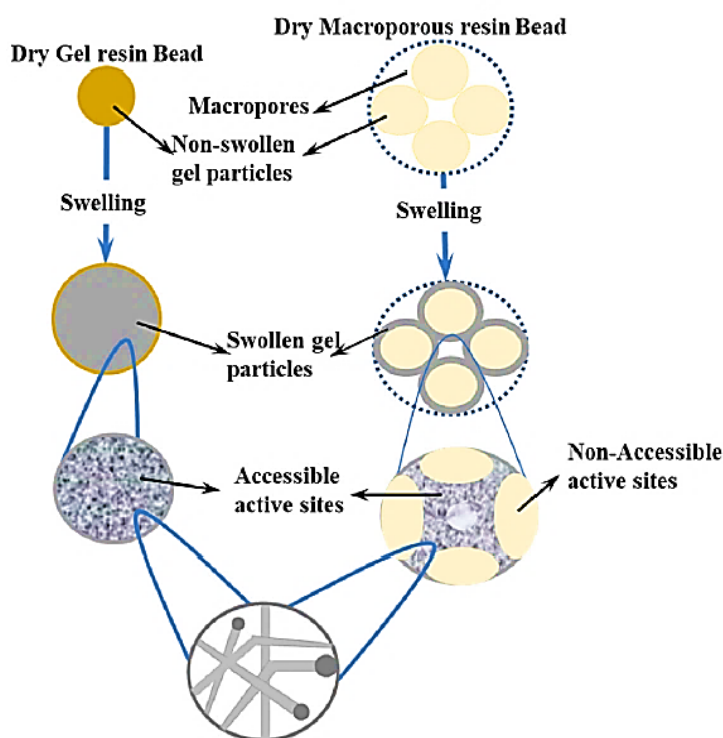


Figura 18: Rigonfiamento di resine di tipo gel e di resine macroporose.

Una resina di tipo gel è caratterizzata tipicamente da bassi gradi di reticolazione (2-8%) mentre una macroporosa da alti gradi di reticolazione (>12%)⁵⁵. La porosità delle resine macroporose può essere controllata intervenendo su diversi parametri: le condizioni di polimerizzazione, quali la diluizione del monomero o il tipo e la quantità di porogeno, e la temperatura^{59,60}. Generalmente, per avere un'elevata attività catalitica, che dipende dall'esposizione dei gruppi funzionali, serve un'area superficiale molto elevata e pertanto dei pori molto piccoli. Le dimensioni dei pori determinano, però, le velocità di diffusione dei reagenti verso l'interno della resina e dei prodotti verso l'esterno, che aumentano con le dimensioni dei pori. Tuttavia, all'aumentare delle dimensioni dei pori diminuisce tipicamente l'area superficiale⁶¹. È necessario quindi trovare un compromesso: nel caso in cui si abbiano reagenti e prodotti poco ingombranti è possibile utilizzare materiali con pori più piccoli in modo da aumentare la superficie esposta. Si deve comunque prestare attenzione a non ridurre eccessivamente le dimensioni dei pori per evitare di rendere inaccessibili i siti catalitici.

Un esempio molto diffuso di resine è quella dei co-polimeri di polistirene-divinilbenzene (PS-DVB) reticolati contenenti, ad esempio, dei gruppi solfonici come gruppi funzionali (Figura 19)⁶².

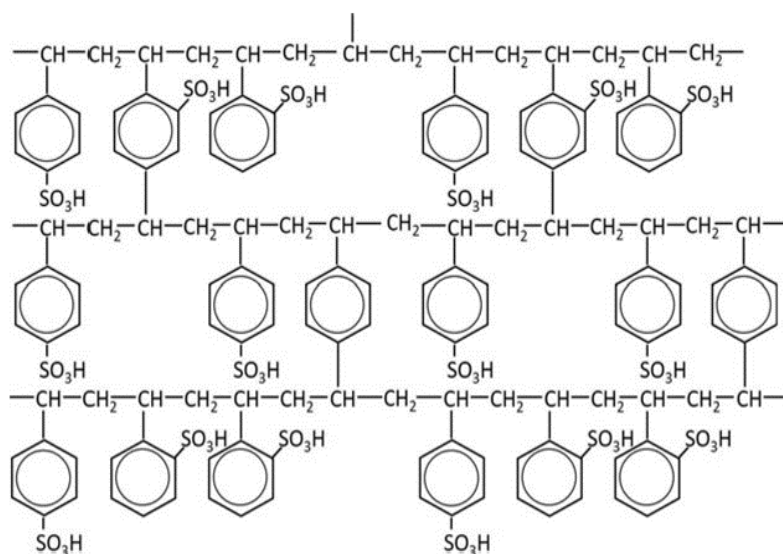


Figura 19: Esempio di struttura di copolimero di polistirene-divinilbenzene solfonato.

Questa tipologia di resina essendo molto versatile trova applicazione in molti campi diversi come in quello della catalisi, delle biotecnologie e dell'industria farmaceutica, dei polimeri e nelle tecniche di cromatografia⁶³.

Per la sintesi di questi materiali sono necessari lo stirene, che è il monomero, il divinilbenzene (DVB), l'agente reticolante, un iniziatore di polimerizzazione, il solvente ed un non solvente, che agisce da agente porogeno. Modificando le quantità di monomero, reticolante, iniziatore, porogeno e le condizioni di polimerizzazione è possibile ottenere un materiale con proprietà molto diverse⁶³. Anche in questo caso, per ottenere una resina di tipo gel si devono usare basse quantità di reticolante (DVB < 10%) mentre per ottenere una macroporosa si devono usare alte quantità di reticolante (DVB > 12%)⁶⁴.

Le resine a scambio ionico possono inoltre essere utilizzate come supporto per nanoparticelle metalliche, motivo per cui vengono impiegate nei catalizzatori di sintesi diretta dell'acqua ossigenata. Esistono diverse procedure che permettono l'inserimento di centri metallici all'interno della resina; ad esempio si può preparare una sospensione colloidale di nanoparticelle del metallo di interesse e aggiungere ad essa i monomeri che polimerizzano inglobando le nanoparticelle stesse; oppure è possibile preparare una resina funzionalizzata con gruppi in grado di coordinare specificatamente il metallo, che viene inserito mediante lo scambio ionico o la coordinazione metallica⁵⁵. Lo scambio ionico è sicuramente il metodo più impiegato, in quanto è sufficiente un sale come precursore del metallo ed è applicabile anche su resine commerciali. Dopo aver agganciato per scambio ionico il precursore metallico sulla resina (Figura 20, a), esso viene ridotto alla sua forma zero-valente, ad esempio con sodio boro idruro o con idrogeno (Figura 20, b); i *cluster* che si formano inizialmente aggregano (Figura 20, c) fino ad ottenere dei *nanocluster* (Figura 20, d) che assumono, nel caso di resine di tipo gel, dimensioni paragonabili a quelle dei pori presenti nel reticolo polimerico⁶⁵.

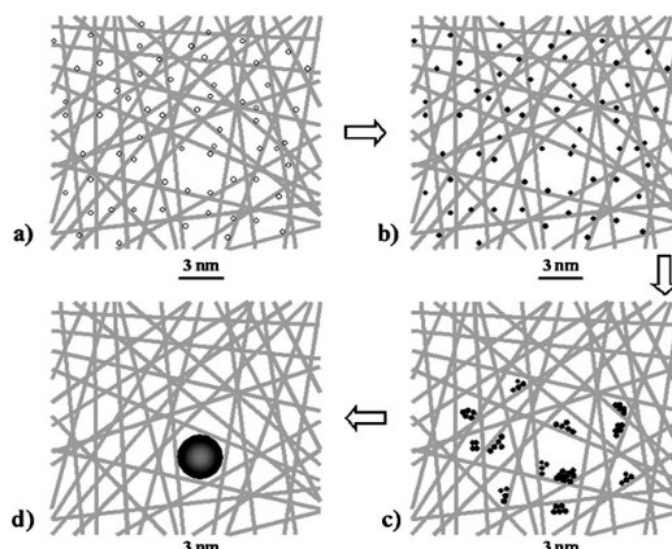


Figura 20: Processo di formazione di nanoparticelle metalliche all'interno di resine funzionali. (a) Il precursore metallico viene agganciato sui gruppi funzionali della resina mediante scambio ionico o coordinazione metallica. (b) Il precursore metallico viene ridotto chimicamente alla sua forma zero valente. (c) Il metallo inizia ad aggregare. (d) Si formano nanocluster di dimensioni controllate dalla porosità del supporto polimerico.

Le resine a scambio ionico presentano quindi dei vantaggi rispetto a supporti tradizionali⁵⁴: è possibile controllarne la porosità e funzionalizzarle in modo opportuno, per ottenere un materiale su misura per lo scopo desiderato. Inoltre, le resine sono materiali a basso costo e sono disponibili con gruppi funzionali di tipo diverso. Infine, sfruttando il rigonfiamento è possibile far ricollassare le catene a fine reazione sulle nanoparticelle metalliche, impedendone la reazione con l'ossigeno atmosferico, con effetti importanti in termini di sicurezza.

Le resine funzionali possono essere caratterizzate sfruttando diverse tecniche: per comprenderne la reattività, tuttavia, la scelta migliore è quella di caratterizzare questi materiali nella loro forma rigonfiata, che rappresenta lo stato in cui si trovano nel momento in cui vengono utilizzate. Una tecnica molto utilizzata è la cromatografia ad esclusione dimensionale inversa (*Inverse Steric Exclusion Chromatography*, ISEC), che consiste nell'inserire la resina rigonfiata in una colonna e far eluire una serie di soluti standard di dimensioni molecolari note per determinare la distribuzione dimensionale dei pori della resina stessa⁵⁵.

Informazioni sulla porosità delle resine allo stato rigonfiato possono essere ottenute anche mediante misure EPR di opportune sonde paramagnetiche, adsorbite all'interno della matrice polimerica^{66,67}.

Per la caratterizzazione della fase metallica, invece, si utilizzano tecniche convenzionali come la diffrazione a raggi X (XRD) e la microscopia elettronica a trasmissione (TEM)⁶⁸.

1.8 Polidivinilbenzene mesoporoso

In questo lavoro di Tesi viene impiegato il polidivinilbenzene (pDVB) di tipo mesoporoso come supporto per le nanoparticelle metalliche nei catalizzatori. Esso presenta dei mesopori permanenti di qualche decina di nm di diametro ed è esente da micropori permanenti. Il suo volume dei pori è relativamente alto, pari a 2 cm³/g, e aumenta quando il materiale viene rigonfiato. La sua area superficiale specifica è pari a 1000 m²/g, un ordine di grandezza superiore alle resine macroporose di stirene-stirene polidivinilbenzene (S-SpDVB) convenzionali⁶⁹. Il pDVB mesoporoso viene preparato secondo sintesi solvo-termale proposta nel 2009 da Zhang et al⁷⁰. Essa viene condotta

all'interno di un'autoclave a 100°C in presenza di divinilbenzene tecnico (purezza 80%), 2,2'-azobisisobutirronitrile (AIBN) come iniziatore di polimerizzazione, tetraidrofurano (THF) come solvente e acqua come non solvente. Le condizioni di diluizione del monomero sono estremamente importanti per la determinazione della morfologia finale del materiale (Paragrafo 1.8.3). In particolare, per ottenere il pDVB mesoporoso si deve lavorare in condizioni di elevata diluizione del monomero (massa DVB in grammi in rapporto 1:10 rispetto al volume solvente in mL). Il materiale che si genera può raggiungere una porosità del 90% quando rigonfiato e presenta un'elevata stabilità meccanica. Queste caratteristiche sono incompatibili con quelle di un materiale ottenuto da un processo di macrosineresi (Paragrafo 1.7), con dei nuclei altamente reticolati in contatto tra loro da fase poco reticolata, arrangiati intorno a dei pori⁷¹. Una struttura di questo tipo, infatti, perderebbe la sua stabilità meccanica con porosità superiori al 50-60%: questo problema, però, non era stato riconosciuto fino a quando sono state eseguite le prime caratterizzazioni della resina in fase rigonfiata, invece che in fase secca. Essa, infatti, presenta delle caratteristiche morfologiche del tutto incompatibili con le resine ottenute da macrosineresi⁷². Per questo motivo è stata proposta una nuova struttura, *foam-like* o di tipo spugna, in cui si ha una fase polimerica continua che circonda dei pori⁷³. Essa viene generata da un processo di microsineresi, che si distingue da quello di macrosineresi per l'ordine degli stadi: nella microsineresi, infatti, la separazione della fase polimerica insolubile avviene dopo la formazione delle interconnessioni, a differenza della macrosineresi in cui avviene prima, non appena si sono formati i nuclei densi⁷¹. Affinché avvenga un processo di questo tipo è necessario avere piccole quantità di monomero, in modo che negli stadi iniziali di polimerizzazione sia più favorito l'accrescimento lineare delle catene polimeriche piuttosto che la formazione di reticolazioni. Perciò è importante anche la scelta del solvente (Paragrafo 1.8.2), che in questa fase non deve ostacolare l'estensione delle catene: in caso contrario, costringerebbe la formazione di reticolazioni. L'aggiunta del non solvente (Paragrafo 1.8.5), inoltre, permette la formazione più veloce dei pori, e ne aumenta le dimensioni⁷¹. In Figura 21 viene riportato l'intero processo di microsineresi⁷².

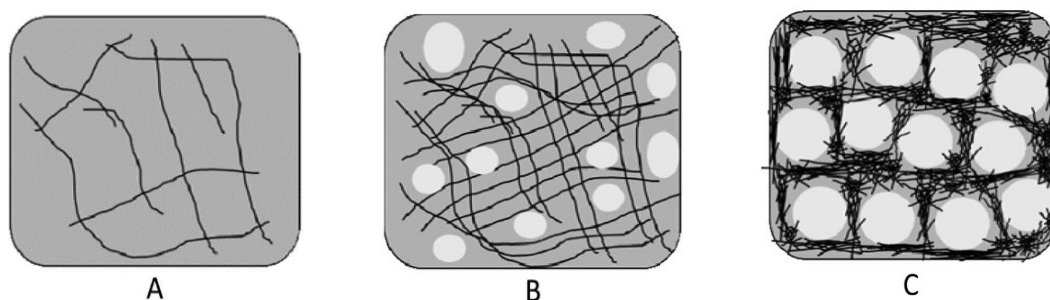


Figura 21: Processo completo di micro-sineresi. (A) Accrescimento delle catene polimeriche prima della separazione di fase. (B) Separazione di fase. (C) Situazione ottenuta a fine polimerizzazione, con gocce di non solvente che generano i pori.

Inoltre, è stato dimostrato che nel processo di polimerizzazione sono importanti la diluizione del monomero e la scelta del solvente: quest'ultimo, infatti, interviene nelle fasi avanzate di polimerizzazione, forzando le catene ad avvicinarsi tra loro e a dare reticolazione⁷². Queste rafforzano meccanicamente il materiale, rendendolo estremamente resistente anche da rigonfiato, nonostante la porosità elevata⁷¹.

Le caratteristiche del materiale che si ottiene da un processo di microsineresi, nonché un'elevata area superficiale e la possibilità di essere funzionalizzato, lo rendono un'ottima alternativa alle resine ottenute da processi di macrosineresi. Questo perché i

pori più larghi rendono possibile lo svolgimento di reazioni al loro interno, facilitando entrata e uscita di reagenti e prodotti. Inoltre, il pDVB mesoporoso è in grado di essere rigonfiato con moltissimi solventi diversi, e può subire molti cicli di rigonfiamento/essiccazione senza esserne danneggiato, preservando la sua resistenza ed elasticità⁷².

Il pDVB mesoporoso è stato proposto come sorbente per rimuovere selettivamente alcune sostanze dall'acqua, come principi attivi di farmaci quali ibuprofene, paracetamolo e acido acetilsalicylico⁷⁴ e gli idrocarburi⁷⁵, che possono essere dannose per l'ambiente.

Il pDVB mesoporoso può inoltre essere funzionalizzato, ad esempio solfonato (pDVB-SO₃H), mantenendo inalterate la sua morfologia e la sua porosità, per ottenere una resina a scambio ionico adatta come supporto acido per nanoparticelle metalliche, ad esempio di Pd⁶⁹.

Inoltre, il pDVB-SO₃H mesoporoso viene impiegato, ad esempio, per promuovere reazioni di sintesi del bisfenolo-A⁷⁶ e in quelle di esterificazione degli acidi grassi⁷⁷.

Si possono preparare dei catalizzatori Pd/pDVB-SO₃H mesoporoso per la sintesi diretta di acqua ossigenata, che presentano attività e selettività superiori a quelle di catalizzatori di palladio supportati su carbone attivo (Pd/C) e resine come Pd/pS-DVB-SO₃H macroporoso⁶⁹. Inoltre, grazie alle dimensioni elevate dei pori, i reagenti possono raggiungere facilmente le nanoparticelle di palladio mentre il prodotto può lasciare più facilmente l'interno del catalizzatore, evitando reazioni parassite come la sua successiva idrogenazione ad acqua (Paragrafo 1.6).

1.8.1 Aspetti generali di sintesi

Il polidivinilbenzene mesoporoso, grazie alla sua versatilità, sia in termini di funzionalizzazione che di porosità, è un materiale ottimale per essere utilizzato come supporto per catalizzatori per la reazione di sintesi diretta dell'acqua ossigenata. Esso viene impiegato in questo lavoro di Tesi e viene sintetizzato secondo sintesi solvotermale all'interno di un'autoclave a 100°C a partire dal divinilbenzene tecnico con grado di purezza all'80%. La miscela monomerica, di conseguenza, è costituita per l'80% da divinilbenzene e per il 20% restante da etilvinilbenzene (Figura 22).

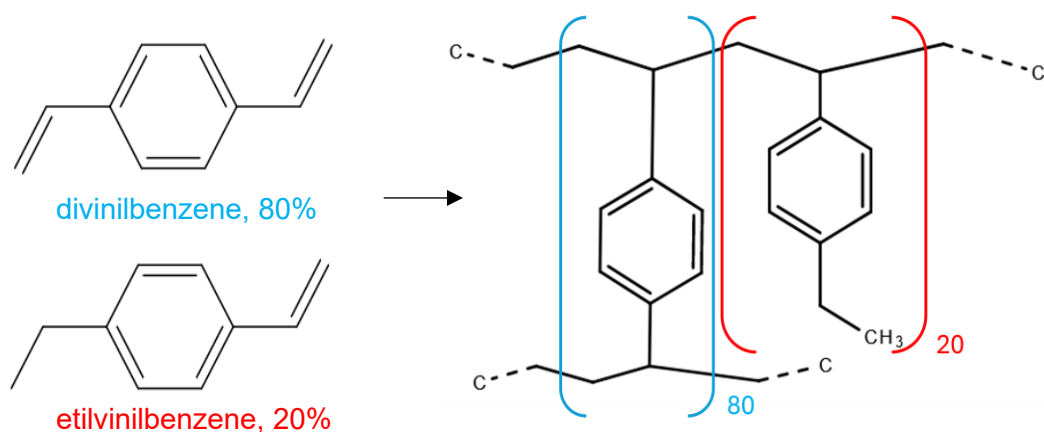


Figura 22: Struttura del polidivinilbenzene ottenuto dalla polimerizzazione del divinilbenzene tecnico (purezza 80%).

La reazione di polimerizzazione è radicalica libera⁷⁵, e prevede l'impiego di 2,2'-azobisisobutirronitrile (AIBN) come iniziatore. Il meccanismo di azione dell'AIBN è riportato in Figura 23.

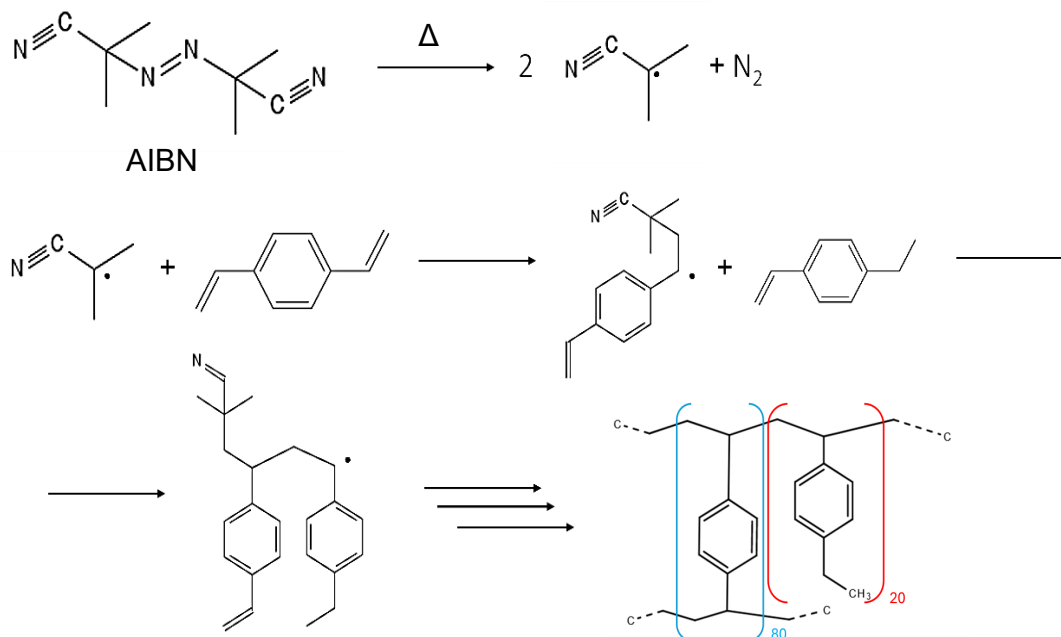


Figura 23: Meccanismo di polimerizzazione radicalica libera di divinilbenzene tecnico (purezza 80%) con AIBN come iniziatore di polimerizzazione.

1.8.2 Solvente di sintesi

La scelta del solvente di polimerizzazione influenza notevolmente le proprietà del materiale che si ottiene. In particolare, Zhang et al.⁷⁰ ed Hanková et al.⁷² hanno osservato una correlazione diretta tra la solvatazione delle catene polimeriche e la morfologia del materiale. In particolare, etanolo, acetone, n-propanolo, n-eptano ed n-esano presentano proprietà solventi limitate o nulle e producono materiali con basse porosità o privi di pori. Con THF, N,N-dimetilformammide (DMF), acetato di etile, toluene ed 1,2-dicloroetano (DCE) che sono più affini alle catene polimeriche, si ottengono materiali con porosità elevate. In presenza di solventi come gli alcani, la scarsa solvatazione delle catene nei primi stadi di polimerizzazione impedisce loro di estendersi e di crescere linearmente e forza la formazione di nuclei altamente reticolati, in accordo con un processo di macrosineresi (Paragrafo 1.7). Quando invece si utilizza un solvente in grado di solvare le catene polimeriche, le catene cresceranno linearmente, secondo un meccanismo di microsineresi (Paragrafo 1.8) che porta alla formazione di materiali con elevata porosità. In Figura 24 è riportata la caratterizzazione mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) dei materiali ottenuti in solventi diversi⁷²: si può notare come nei solventi meno affini al polimero, quali n-propanolo, acetone ed n-eptano si ottengano delle strutture globulari dovute ad un processo di macrosineresi; viceversa, in solventi a maggiore affinità quali THF, toluene e DCE i materiali appaiono come strutture spugnose, originate da un processo di microsineresi. In questo lavoro di Tesi il THF è il solvente impiegato nella sintesi del pDVB mesoporoso.

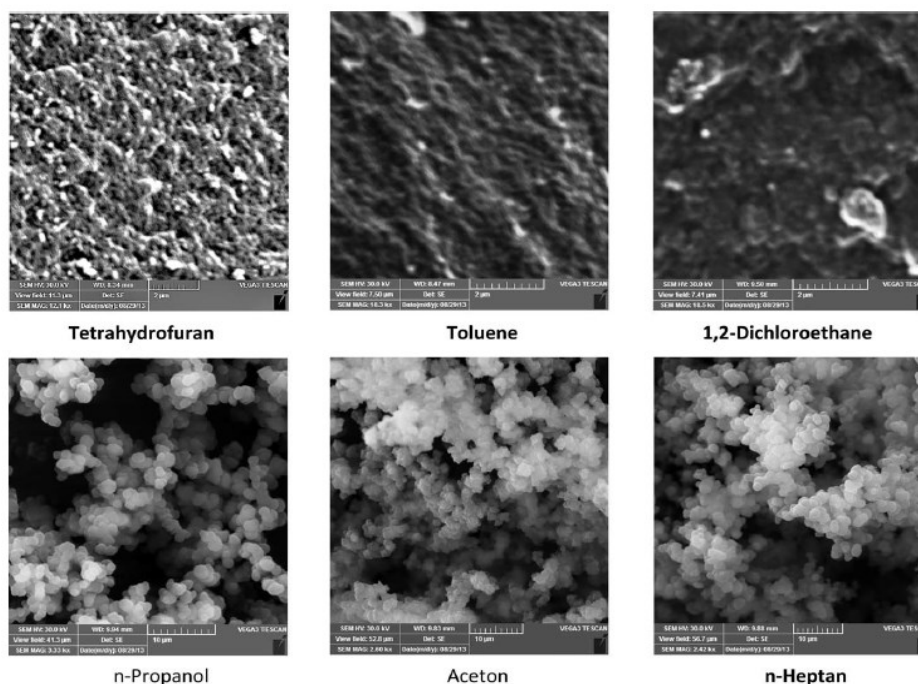


Figura 24: Immagini SEM di alcuni materiali ottenuti in solventi diversi.

1.8.3 Grado di diluizione del monomero

Le condizioni di diluizione del monomero sono estremamente importanti per determinare la morfologia finale del materiale: in particolare, per ottenere il pDVB mesoporoso è necessario lavorare in condizioni di elevata diluizione del monomero. Impiegando un rapporto solvente/monomero pari ad 1 si ottengono solo pori di diametro inferiore ai 3 nm ma aumentando la diluizione iniziano ad apparire mesopori di diametro tra 10 e 80 nm, a seconda del grado di diluizione (Figura 25)⁷².

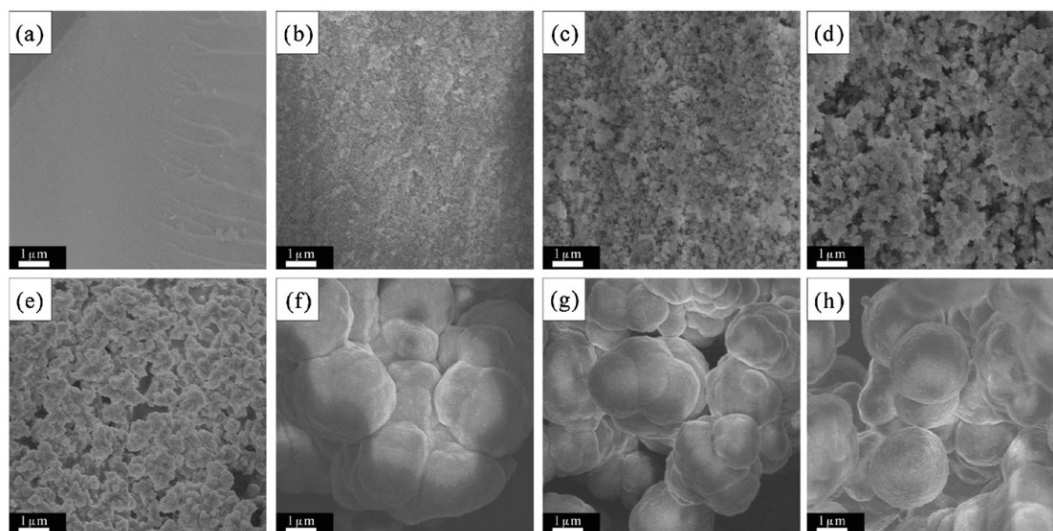


Figura 25: Immagini SEM di pDVB sintetizzato con diversi rapporti di massa in grammi di DVB rispetto al volume in mL di solvente.

(a)1:0.5 (b)1:1.25 (c)1:2.5 (d)1:5 (e)1:7.5 (f)1:10 (g)1:20 (h)1:40

Si può notare come, con bassi rapporti di diluizione (Figura 25, a) si ottenga un materiale con una superficie liscia esente da pori; aumentando però il grado di diluizione si ottengono superfici con morfologie sempre più irregolari e porose fino ad arrivare a materiali che sembrano globulari (Figura 25, f-h): infatti, in queste condizioni le strutture

non si formano per aggregazione di singole nanoparticelle ma quest'ultime sono direttamente interconnesse tra loro, generando una struttura monolitica⁷⁸.

In questo lavoro di Tesi per ottenere il pDVB mesoporoso desiderato, si usa un rapporto 1:10 tra la massa DVB in grammi ed il volume del solvente in mL, come rappresentato in Figura 25, (f).

1.8.4 Scelta della temperatura e del tempo di reazione

La temperatura alla quale viene condotta la polimerizzazione influenza le caratteristiche del materiale⁷⁰, anche a parità di solvente. Sintesi condotte a temperature inferiori a 60°C portano a materiali totalmente privi di porosità, che diventa progressivamente più evidente aumentando la temperatura da 80 a 100°C⁷⁰. Inoltre, sulla base di caratterizzazioni ISEC, è stato osservato che circa la metà della porosità dei materiali sintetizzati a bassa temperatura viene persa dopo il primo rigonfiamento⁷². Di conseguenza, in questo lavoro di Tesi la sintesi del materiale polimerico è stata condotta a 110°C.

Il tempo di reazione è un altro fattore che determina la morfologia del polimero finale. Infatti, il materiale ottenuto da sintesi a 100°C in THF della durata di 3-6 ore è privo di porosità. Aumentando il tempo di reazione a 12 ore la porosità è progressivamente aumentata fino a raggiungere valori ottimali per tempi di reazione superiori a 24 ore⁷⁰. In questo lavoro di Tesi la reazione di polimerizzazione viene estesa a 72 ore.

1.8.5 Ruolo del non solvente

Infine, è stato valutato l'effetto dell'acqua come non solvente^{70,71,75} in quanto, generalmente, promuove il progressivo accrescimento delle dimensioni dei pori e dell'area superficiale. Hanková et al.⁷¹ hanno osservato, sulla base di sintesi condotte con diversi rapporti volumetrici tra solvente e non solvente che volume dei pori e area superficiale aumentano all'aumentare del contenuto di non solvente. Inoltre, è stato dimostrato come la capacità del materiale di preservare la porosità in seguito al primo rigonfiamento, dopo essere stato seccato e rigonfiato una seconda volta, risulti elevata solamente quando è stata utilizzata una quantità di non solvente pari almeno al 5% del volume totale.

In questo lavoro di Tesi si impiega un rapporto 1:10 tra la massa di non-solvente (acqua) e quello di solvente (THF). Di conseguenza, essendo il rapporto 1:10 tra la massa DVB in grammi ed il volume del solvente in mL, si ottiene un rapporto 1:1 tra la massa di non solvente e quella di monomero. Il materiale che si ottiene in queste condizioni presenta una distribuzione bimodale delle dimensioni dei pori: una piccola parte è costituita da pori di 5 nm di diametro e la parte predominante è composta da pori di diametro compreso tra i 40 e gli 80 nm⁷¹.

1.8.6 Caratteristiche del pDVB mesoporoso

Le caratteristiche morfologiche⁷³ allo stato secco del pDVB mesoporoso che si ottiene nelle condizioni di sintesi utilizzate nel presente lavoro di Tesi (sintesi di 72 ore a 110°C in THF, rapporto solvente:non solvente 10:1) sono presentate in Tabella 2.

Tabella 2: Caratteristiche di pDVB mesoporoso impiegato in questo lavoro di Tesi.

Area superficiale BET (m ² /g)	Area superficiale esterna (m ² /g)	Volume dei micropori (cm ³ /g)	Area superficiale cumulativa nei pori >4 nm (m ² /g)	Volume totale dei pori (cm ³ /g)
1096	1091	0.008	436	2.07

La distribuzione dimensionale dei pori del materiale allo stato rigonfiato ottenute tramite misure ISEC sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3: Caratteristiche dei pori del pDVB mesoporoso impiegato in questo lavoro di Tesi ottenute tramite misure ISEC.

Diametro dei pori (nm)	Volume dei pori (cm ³ /g)	Area superficiale delle pareti dei pori (m ² /g)
600	0.62	4
300	0.00	0
150	0.00	0
80	6.78	339
40	0.70	70
20	0.00	0
10	0.00	0
Totale	8.10	413

Le caratterizzazioni morfologiche del materiale allo stato secco e rigonfiato indica che più della metà dell'area superficiale totale viene sviluppata da mesopori. Inoltre, il volume totale dei pori allo stato rigonfiato, pari ad 8.10 cm³/g, è compatibile con il volume impiegato di non solvente durante la sintesi. Il volume totale dei pori sviluppati allo stato secco, invece, è pari a 2.07 cm³/g e risulta superiore ai valori tipici di resine macroporose o iper-reticolate, pari a 0.30-0.50 cm³/g.

Il pDVB mesoporoso risulta superidrofobico e superoleofilo. L'idrofobicità è la proprietà di una superficie di essere idrorepellente e viene valutata in base all'angolo di contatto, ovvero l'angolo formato da una goccia di liquido appoggiata su una superficie, nella zona tri-fasica dove si intersecano un gas, un liquido e un solido⁷⁹. A seconda del valore dell'angolo di contatto θ la superficie può essere classificata come idrofila ($\theta < 90$, Figura 26, a), idroneutra ($\theta = 90$, Figura 26, b), idrofoba ($90 < \theta < 150$, Figura 26, c) oppure superidrofoba ($\theta > 150$, Figura 26, d).

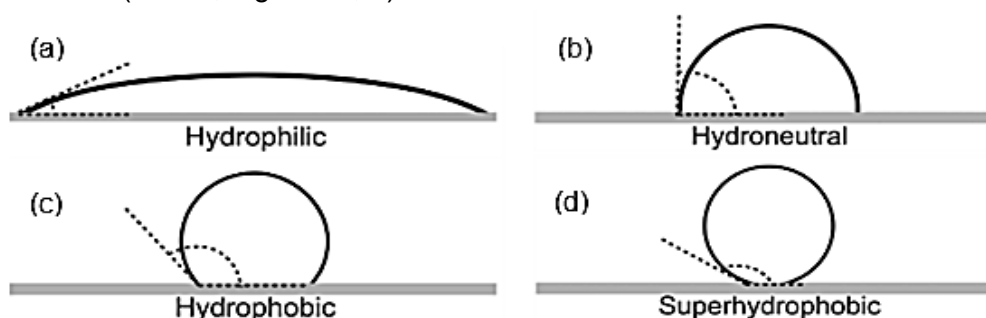


Figura 26: Tipologie di superfici in base all'angolo di contatto θ .
 (a) superficie idro-neutra ($\theta = 90$); (b) una superficie idrofila ($\theta < 90$);
 (c) una superficie idrofoba ($90 < \theta < 150$); (d) una superficie super-idrofoba ($\theta > 150$),

In letteratura sono riportate delle misure di angoli di contatto per il pDVB^{70,78}, ponendo una goccia d'acqua (Figura 27, a) e una di olio (Figura 27, b) sulla superficie della resina. Poiché la goccia d'acqua presenta un angolo di contatto $\theta = 156^\circ$ la superficie viene considerata superidrofobica e poiché la goccia di olio viene totalmente adsorbita sulla superficie, quindi $\theta \ll 90^\circ$, la superficie può essere considerata superoleofila.

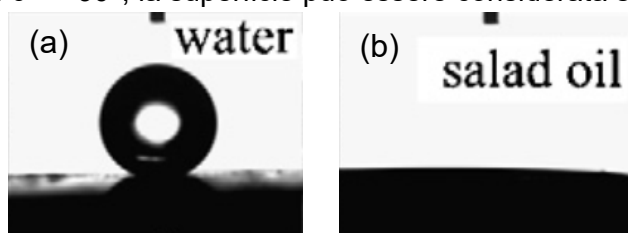


Figura 27: Misure degli angoli di contatto con (a) una goccia d'acqua e (b) una goccia di olio sulla superficie di pDVB meso-poroso.

Queste caratteristiche sono attribuibili, oltre che alle caratteristiche chimiche del materiale, alla sua rugosità superficiale.

1.9 La reattività radicalica del pDVB-SO₃H mesoporoso

1.9.1 La fotossidazione dei polimeri

Il processo Hock o processo al cumene è il metodo maggiormente impiegato industrialmente per la produzione del fenolo e dell'acetone, a partire dal cumene. Il processo prevede tre stadi di reazione: inizialmente si ha l'alchilazione del benzene con il propilene per ottenere il cumene, seguita dall'ossidazione con ossigeno del cumene a cumene idroperossido ed il processo termina con l'idrolisi acida per generare i prodotti⁸⁰. In Figura 28 viene rappresentato l'intero processo⁸⁰.

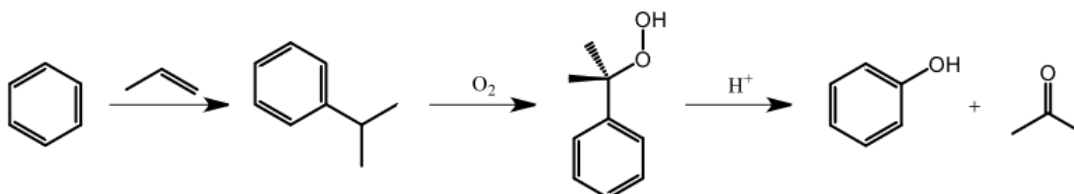


Figura 28: Processo Hock per la produzione di fenolo e acetone a partire dal benzene.

In particolare, il meccanismo proposto per lo stadio di ossidazione del cumene a cumene idroperossido è di tipo radicalico e consiste a sua volta in tre stadi: il primo in cui un iniziatore radicalico R[•] rimuove un atomo di idrogeno formando un radicale benzilico che reagisce con il diossigeno per originare un radicale perossido; quest'ultimo attacca un'altra molecola di cumene per deidrogenarla e originare il cumene idroperossido e un nuovo radicale benzilico che può ricominciare la reazione. In Figura 29 viene rappresentato l'intero meccanismo⁸⁰.

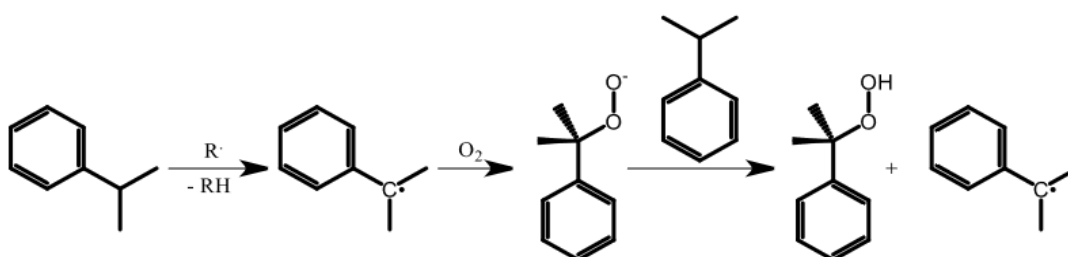


Figura 29: Meccanismo di ossidazione del cumene a cumene idroperossido.

Un meccanismo del tutto analogo è stato proposto come meccanismo di degradazione di alcuni polimeri, quando sottoposti a particolari condizioni di reazione come alte

temperature o la radiazione ultravioletta. È noto, ad esempio, che il polistirene dia questo tipo di reattività. In Figura 30 è rappresentata la sua struttura⁸¹.

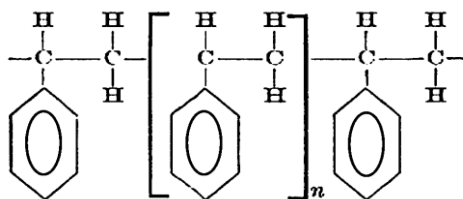


Figura 30: Struttura del polistirene, dove n è un numero che determina il suo peso molecolare e dipende dalle condizioni di polimerizzazione.

Esso, se sottoposto a radiazione ultravioletta in presenza di ossigeno, forma radicali benzilici che evolvono a radicali perossido; quest'ultimi possono estrarre un atomo di idrogeno da una generica molecola RH per originare un gruppo idroperossido legato al carbonio benzilico e un nuovo radicale $R\cdot$. Questo meccanismo viene detto fotossidazione del polistirene⁸² ed è rappresentato in Figura 31.

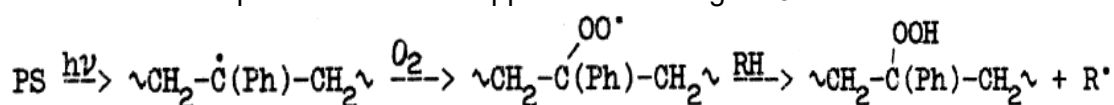


Figura 31: Meccanismo proposto di fotossidazione del polistirene.

Questa ipotesi di meccanismo è stata supportata da misure di spettroscopia infrarossa (IR)^{81,82} e da misure di risonanza paramagnetica elettronica (EPR)⁸².

1.9.2 Autossidazione delle resine a scambio ionico

La formazione di gruppi idroperossido sugli atomi di carbonio benzilici è stata dimostrata anche su altri polimeri, ad esempio su resine solfoniche a base polistirenica. Questi materiali vengono impiegati come scambiatori ionici e se esposti all'aria possono rilasciare acqua ossigenata⁸³.

Inoltre, è riportato che lasciando sotto agitazione del pDVB-SO₃H mesoporoso in metanolo per qualche giorno si producono quantità misurabili di acqua ossigenata⁸⁴. In particolare, le quantità maggiori di prodotto si ottengono con il pDVB-SO₃H mentre con pDVB-SO₃Na e con pDVB non solfonato si producono in misura inferiore. Analogamente, per le resine di tipo gel e con il carbone attivo, la quantità prodotta di perossido di idrogeno non è nemmeno quantificabile. Inoltre, si osserva che la quantità di perossido di idrogeno prodotto dipende dal tipo di solvente: in acqua, infatti, dove la solubilità dei gas è minore (Paragrafo 1.6.1) si nota un rilascio minore di acqua ossigenata mentre in solvente alcolico si originano quantità maggiori di prodotto⁸⁴. Queste evidenze sperimentali hanno portato ad ipotizzare che le resine siano direttamente coinvolte nella produzione di acqua ossigenata e che la loro morfologia e funzionalizzazione influenzino la reattività stessa. La reattività osservata è stata ricondotta a reazioni di autossidazione a carico della resina, probabilmente di tipo radicalico e del tutto analoghe a quelle osservate nella fotodegradazione dei polimeri e nel processo Hock (Paragrafo 1.9.1). In Figura 32 viene riportato il meccanismo ipotizzato⁸⁴. Esso si compone di una prima fase di iniziazione in cui si genera il radicale benzilico per reazione con un altro radicale, come ad esempio il diossigeno; si verifica quindi una fase di propagazione in cui si generano altri radicali benzilici, radicali perossido e gruppi idroperossido che, nella fase di rilascio dell'acqua ossigenata, vengono riconvertiti in radicali in grado di ricominciare il ciclo; viene inoltre ipotizzato un meccanismo di degradazione del perossido di idrogeno stesso, per reazione con i radicali benzilici formati sulla resina.

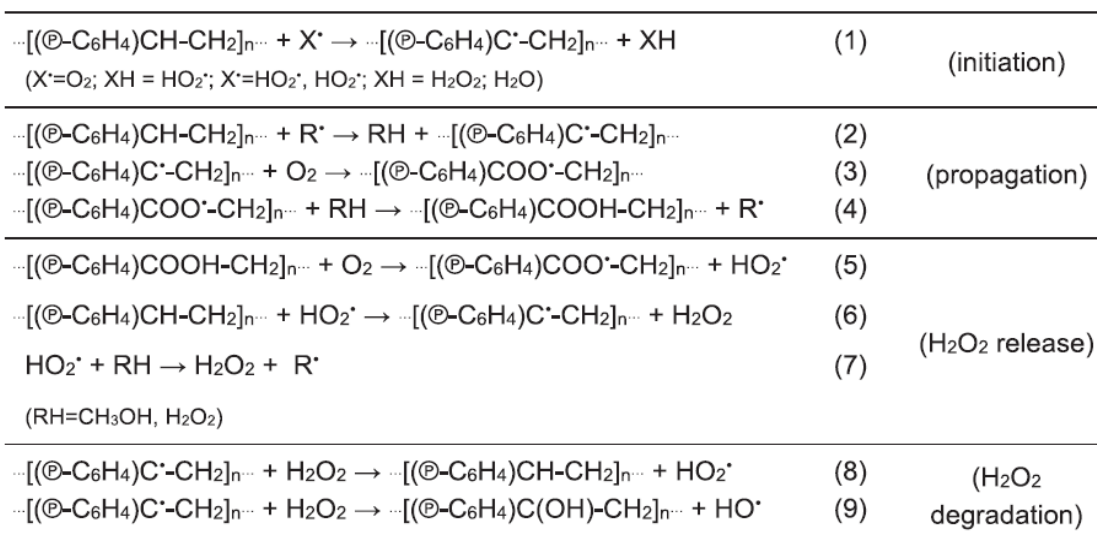
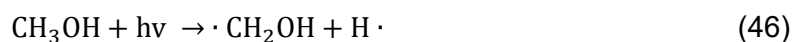


Figura 32: Meccanismo radicalico ipotizzato per l'autossidazione delle resine e la produzione di acqua ossigenata.

Evidenze sperimentali a supporto di questo meccanismo sono state ottenute da misure EPR eseguite su questi materiali, che mostrano segnali riconducibili a radicali al carbonio. Tali segnali, inoltre, presentano un allargamento del picco, riconducibile ad un effetto di delocalizzazione del radicale, a supporto della natura benzilica ipotizzata. Infine, l'intensità di questi segnali è maggiore per i campioni utilizzati per i test catalitici di sintesi diretta rispetto a quelli tal quali, a conferma del fatto che il materiale reagisce progressivamente con il diossigeno e/o con il perossido di idrogeno per formare i radicali⁸⁴.

1.10 Il photoreforming del metanolo

È noto come esponendo il metanolo a radiazione ultravioletta avvengano trasformazioni chimiche. Sono stati condotti diversi studi, con radiazioni a diversa lunghezza d'onda, ed è stato dimostrato che si ottengono conversioni elevate anche irraggiando con una lampada a mercurio⁸⁵, che presenta l'emissione principale a 254 nm ed un'emissione secondaria a 185 nm. La radiazione è in grado di attivare una serie di processi radicalici che avvengono contemporaneamente⁸⁶. In particolare consistono nella rottura omolitica del legame O-H (Equazione 45), del legame C-H (Equazione 46) e del legame C-O (Equazione 47).



Non tutte queste reazioni possono essere promosse mediante irraggiamento con una lampada a mercurio, poiché alcune richiedono energie superiori. In particolare, per dissociare i legami C-H e C-O sono necessarie radiazioni di lunghezza d'onda inferiore, pari a 157 nm^{87,88}, mentre è riportato che il legame O-H è sufficientemente debole affinché possa essere rotto anche dalla radiazione prodotta da una lampada a mercurio^{85,88,89} dando origine alla reazione riportata nell'Equazione 45. In questo modo si generano due radicali, H[·] e CH₃O[·], che a loro volta possono reagire⁹⁰: in particolare, CH₃O[·] quando irradiato può evolvere a sua volta, liberando un radicale idrogeno e una

molecola di formaldeide, secondo l'Equazione 48. In questo caso la rottura del legame C-H è più facile da far avvenire rispetto che nella molecola di metanolo^{87,90}.



Il radicale H·, invece, può estrarre un radicale idrogeno da un'altra molecola di metanolo (Equazione 49) oppure combinarsi con un altro radicale H· per formare idrogeno molecolare (Equazione 50)⁹⁰.

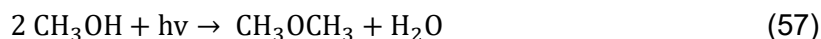
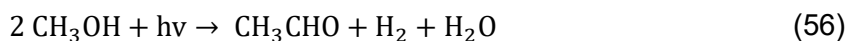
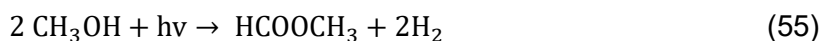
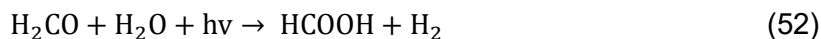


In questo modo si generano idrogeno molecolare e il radicale CH₃O· che può reagire nuovamente (Equazione 48). La reazione netta risulta quindi quella di de-idrogenazione del metanolo (Equazione 51) con formazione di idrogeno e formaldeide⁸⁶.



La stessa reazione (Equazione 51) avviene quando al metanolo viene aggiunto un fotocatalizzatore, come ad esempio la titania su cui può essere depositato un metallo, e si irraggia il sistema con radiazione ultravioletta⁹¹⁻⁹³.

Inoltre diversi studi sul *photoreforming* del metanolo hanno mostrato come in queste condizioni oltre alla reazione riportata in Equazione 51 può avvenire una serie di altre reazioni (Equazioni 52, 53, 54, 55, 56, 57), che originano una miscela di prodotti tra cui formaldeide, acido formico, formiato di metile, acetaldeide, metossimetano^{94,95}:



2 SCOPO DELLA TESI

Nel presente lavoro di Tesi verrà studiata la reazione di sintesi diretta dell'acqua ossigenata impiegando diversi catalizzatori e utilizzando il Pd/C come riferimento.

Obiettivo di questo progetto di Tesi è lo studio delle reattività di auto e fotossidazione dei supporti catalitici. Per questo verranno eseguiti diversi esperimenti esplorativi allo scopo di chiarire il meccanismo radicalico ipotizzato, cercando di confermare la presenza degli intermedi che esso comporterebbe.

In particolare, sarà valutato l'effetto della fase metallica, verificando le proprietà catalitiche di diversi supporti quali il carbone attivo, l'allumina ed il polidivinilbenzene mesoporoso. Quest'ultimo verrà impiegato sia nella sua forma solfonata che in quella non solfonata, in modo da poter studiare l'influenza di tale funzionalizzazione sulla reattività. Verranno eseguiti anche degli esperimenti di riferimento con il solo metanolo ed in assenza di catalizzatore affinché possano emergere eventuali contributi alla reattività dovuti al solvente.

Diversi test catalitici, inoltre, verranno svolti in condizioni di irraggiamento UV per promuovere la formazione di specie radicaliche e per permettere lo studio della reattività di fotossidazione dei supporti. In questi test, inoltre, sarà assente l'idrogeno come reagente perché esso verrà formato *in-situ* tramite il *photoreforming* del metanolo, il solvente di reazione.

Inoltre, verranno eseguiti test sperimentali preliminari in presenza di luce bianca in sostituzione di quella ultravioletta, per poter verificare l'effetto di una radiazione meno energetica sull'andamento della reazione: in questi esperimenti non verranno alimentati ossigeno e idrogeno puri ma solo l'aria.

Altri esperimenti preliminari saranno svolti in un'autoclave sotto pressione di idrogeno ed in assenza di ossigeno o di radiazione, utilizzando diversi catalizzatori. In questo modo si potrà apprezzare il rilascio del perossido di idrogeno unicamente formato grazie alle specie radicaliche già presenti sul materiale stesso. In questo caso verranno svolti test di durata temporale diversa, in modo da valutare l'eventuale dipendenza della produttività dal tempo di reazione.

Buona parte di questo progetto di Tesi, inoltre, sarà dedicato allo svolgimento di prove esplorative finalizzate alla ricerca di un metodo per poter eseguire la determinazione quantitativa dei perossidi presenti o formati in questi materiali. In questo modo sarà possibile cercare di confermare la formazione di queste tipologie di intermedi e quantificarle. In particolare, saranno impiegate due strategie analitiche di determinazione: le analisi tramite spettrofotometria UV-Vis e le titolazioni iodometriche. La quantificazione iodometrica dei perossidi sarà utilizzata per valutare l'effetto dei diversi trattamenti subiti dai campioni.

Inoltre, catalizzatori non trattati, sottoposti a test con luce ultravioletta e con luce bianca, saranno sottoposti a caratterizzazione EPR per verificare la presenza di segnali riconducibili alle specie radicaliche ipotizzate.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Polidivinilbenzene mesoporoso solfonato

3.1.1 Condizioni di sintesi del pDVB impiegate nel lavoro di Tesi

Il pDVB mesoporoso impiegato come supporto per i catalizzatori utilizzati in questo lavoro di Tesi viene sintetizzato secondo una sintesi solvotermale all'interno di un'autoclave a partire dal divinilbenzene tecnico con grado di purezza all'80%, e con AIBN come iniziatore di reazione di polimerizzazione. Si impiegano come solvente il THF e come non solvente l'acqua e la sintesi viene svolta secondo le condizioni riportate in Tabella 4.

Tabella 4: Condizioni di sintesi impiegate in questo lavoro di Tesi per preparare il pDVB.

Temperatura (°C)	Tempo di reazione (ore)	Rapporto DVB/THF (g/mL)	Rapporto H ₂ O/THF (mL/mL)	Rapporto DVB /H ₂ O (g/g)
110	72	1:10	1:10	1:1

È importante che in tutte le fasi di sintesi il THF impiegato sia purificato dai perossidi, che si possono formare per reazione con l'ossigeno atmosferico e possono modificare le caratteristiche del materiale polimerico. Il THF viene perciò fatto fluire attraverso una colonna di allumina neutra⁹⁶ (Figura 33, a). Per controllare che il THF ottenuto sia privo di perossidi si esegue un test colorimetrico: una piccola aliquota di THF viene trattata con KI (in presenza di Na₂MoO₄): se la soluzione diventa gialla o rossa a causa dello sviluppo di I₂, ancora sono presenti perossidi e la purificazione deve essere ripetuta; se la soluzione resta incolore allora essa è esente da perossidi (Figura 33, b).

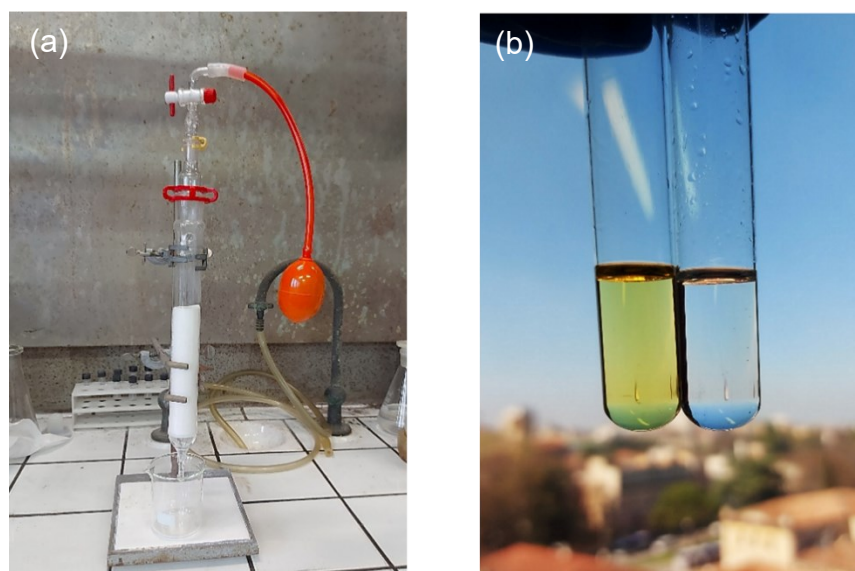


Figura 33: (a) purificazione del THF dai perossidi mediante trattamento in colonna di allumina; (b) Test colorimetrico del THF prima (a sinistra) e dopo (a destra) la purificazione.

Il solido ottenuto si presenta come un monolite bianco con la forma del liner di teflon utilizzato per la sintesi (Figura 34, a): esso viene frammentato in pezzi grossolani con una spatola (Figura 34, b) e viene seccato in stufa, con la conseguente riduzione

significativa del volume (ca. 10%, Figura 34, c). Il materiale ottenuto è bianco, leggero ed idrofobico.

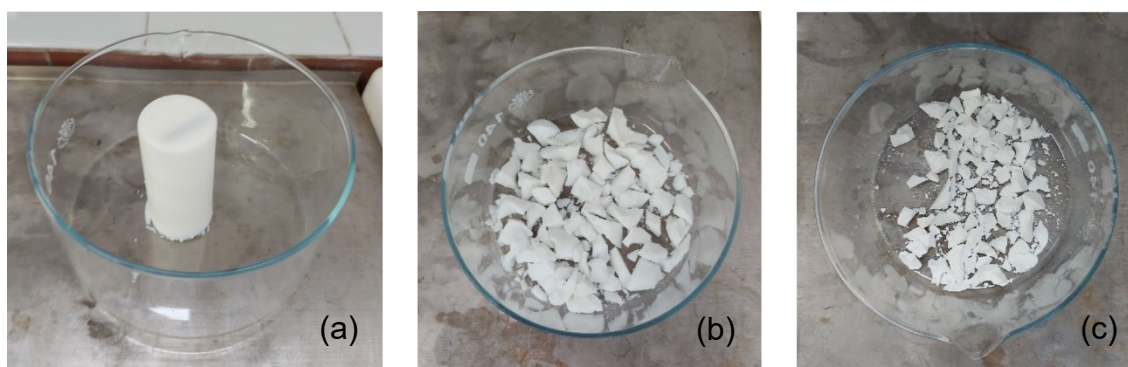


Figura 34: (a) monolite ottenuto in seguito all'estrazione del pDVB dal liner di teflon; (b) pDVB ancora rigonfiato dopo essere stato frammentato; (c) pDVB frammentato dopo essere stato seccato;

3.1.2 Solfonazione del pDVB

Affinché possa agire da supporto acido per nanoparticelle metalliche, il pDVB mesoporoso deve essere funzionalizzato. In particolare, il materiale è stato funzionalizzato con gruppi solfonici per ottenere il corrispondente pDVB-SO₃H (Figura 35), che presenta la stessa morfologia del polimero di partenza⁶⁹.

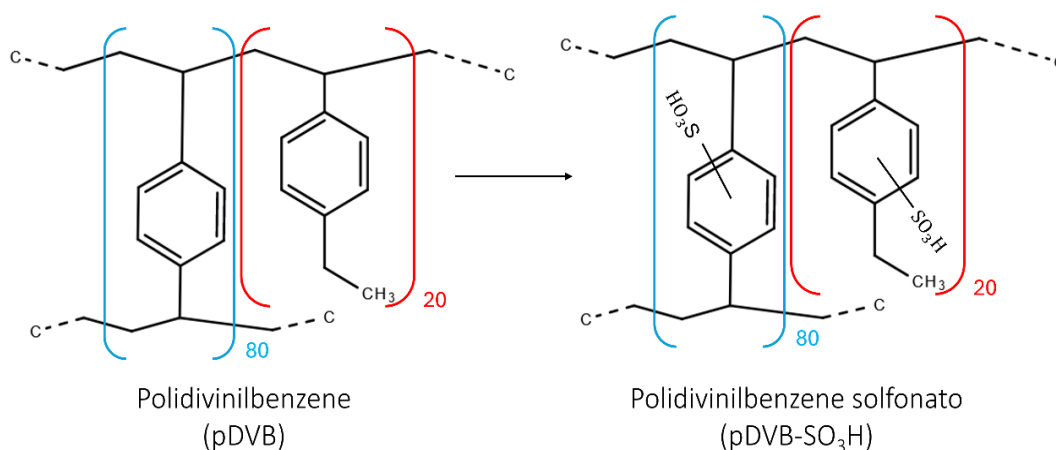


Figura 35: Solfonazione di pDVB per ottenere il pDVB-SO₃H.

Nella reazione di solfonazione è importante la scelta del solvente in cui si rigonfia il polimero prima di aggiungere l'agente solfonante^{76,97,98}. Poiché la resina è fortemente apolare (Paragrafo 1.8.6) non può rigonfiarsi nel mezzo di reazione (acido solforico), quindi serve l'aggiunta di un solvente poco polare. Se si effettuasse la reazione direttamente in acido solforico, avverrebbe inizialmente la solfonazione della superficie della resina: questa zona diventerebbe polare, permetterebbe la diffusione dell'acido solforico e si rigonfierebbe. Con il progredire della reazione, lo strato solfonato si espande progressivamente verso l'interno della particella di resina considerata. Tuttavia, all'interfaccia tra la zona solfonica rigonfiata e quella non solfonata collassata si genererebbe un forte stress osmotico che porterebbe alla rottura del materiale⁹⁹. Viceversa, rigonfiando il materiale di partenza con un solvente poco polare, la reazione di solfonazione avviene a carico della resina rigonfiata: perciò la resina, in seguito alla solfonazione, diventa polare ed espelle il solvente apolare che viene sostituito dall'acido solforico. In questo modo, non si creano interfacce tra zone rigonfiate e collassate del materiale polimerico e si evitano perciò stress osmotici. Per queste ragioni, in questo

lavoro di Tesi si impiega 1,2-dicloroetano (DCE) come solvente, che è in grado di rigonfiare completamente la resina non solfonata⁹⁹. Quando il materiale si solfona, il DCE viene espulso e alla fine della reazione si forma una frazione surnatante, che può essere facilmente rimossa. La resina viene infine lavata, per rimuovere l'acido solforico residuo. In Figura 36 viene rappresentato l'intero processo di solfonazione⁹⁷.

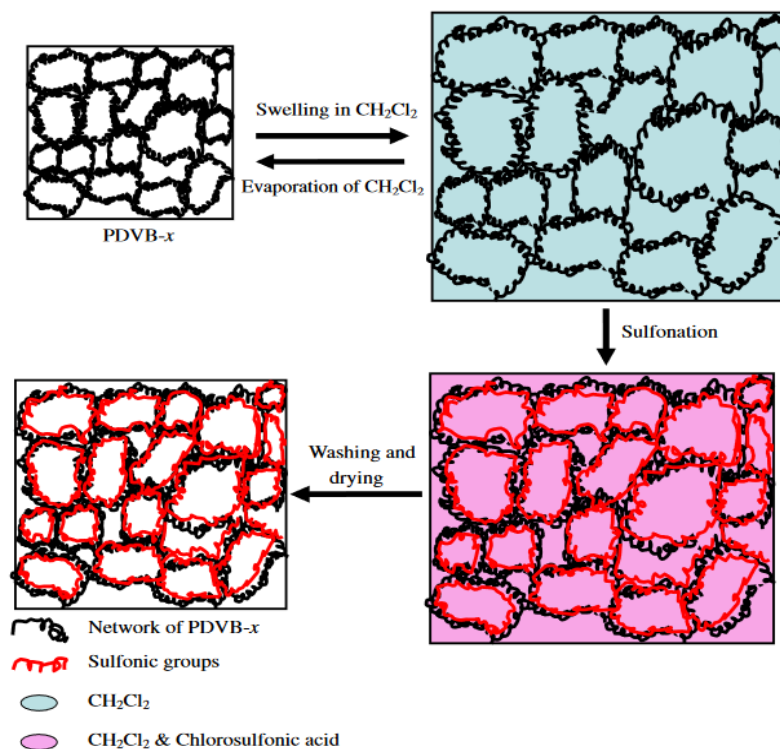


Figura 36: Procedura di rigonfiamento in DCE e di solfonazione del pDVB.

La riuscita della solfonazione può essere facilmente valutata tramite diversi metodi⁹⁷, tra cui la spettroscopia infrarossa (FT-IR), che permette di riconoscere bande specifiche dovute alla vibrazione dei gruppi solfonici, e la risonanza magnetica nucleare al carbonio (^{13}C -NMR) e al protone (^1H -NMR) allo stato solido.

In questo lavoro di Tesi un campione di pDVB è stato rigonfiato con 30 mL di DCE in un reattore incamiciato (Figura 37).

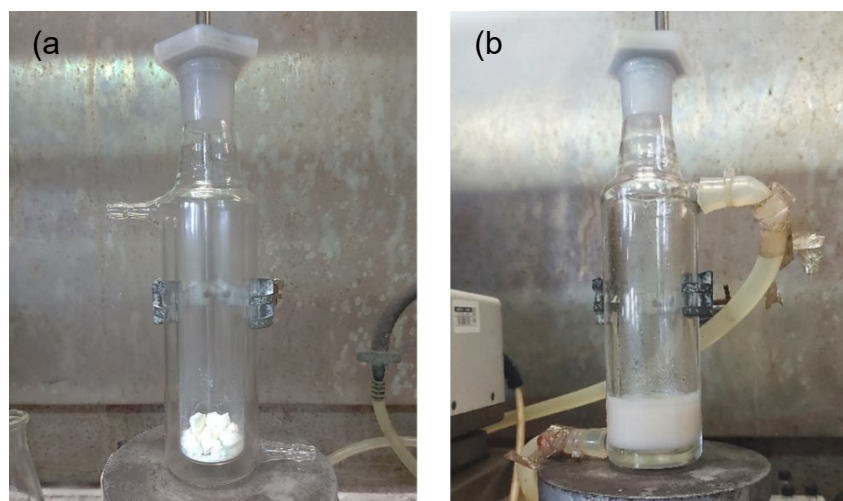


Figura 37: pDVB (a) prima e (b) dopo il rigonfiamento in DCE.

Sono stati aggiunti 100 mL di acido solforico concentrato ed è stato applicato il riscaldamento ad 80°C. Dopo aver raffreddato, è stato rimosso il DCE che forma una fase surnatante. Durante questo processo la colorazione del solido, inizialmente bianca (Figura 38, a), diventata rosa-rossa con l'aggiunta dell'acido solforico (Figura 38, b) fino ad un viola scuro al termine della reazione (Figura 38, c).

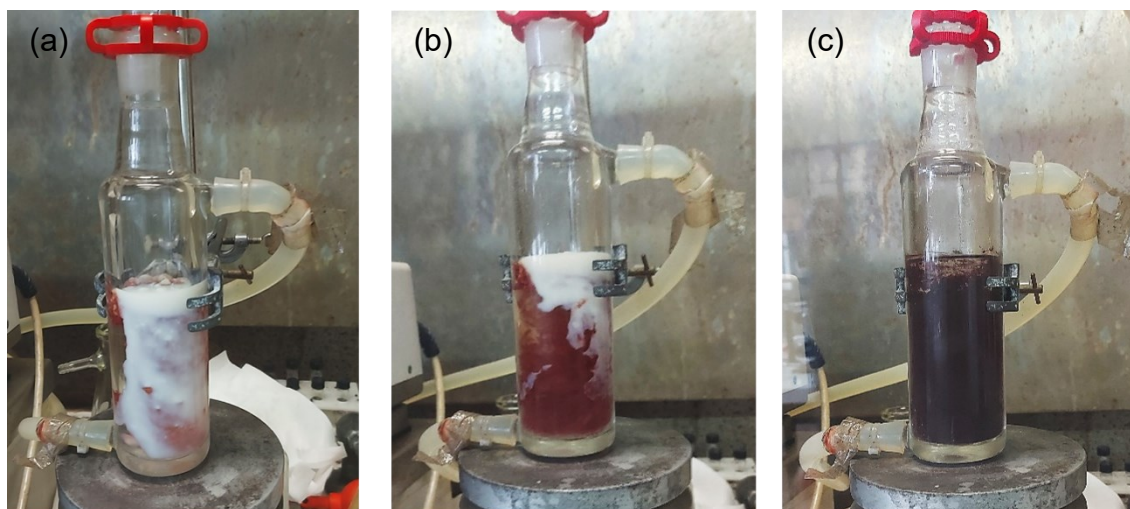


Figura 38: pDVB (a) durante l'aggiunta di acido solforico concentrato, (b) durante il mescolamento, (c) a fine reazione;

Il polimero è stato recuperato mediante filtrazione ed è stato lavato con delle soluzioni di acido solforico sempre più diluite ed infine con abbondante quantità di acqua deionizzata fino a neutralità delle acque di lavaggio. Durante i lavaggi il solido è progressivamente diventato di un colore più chiaro, virando dal viola iniziale (Figura 39, a) verso il marrone (Figura 39, b) e diventando beige (Figura 39, c) a lavaggi terminati.

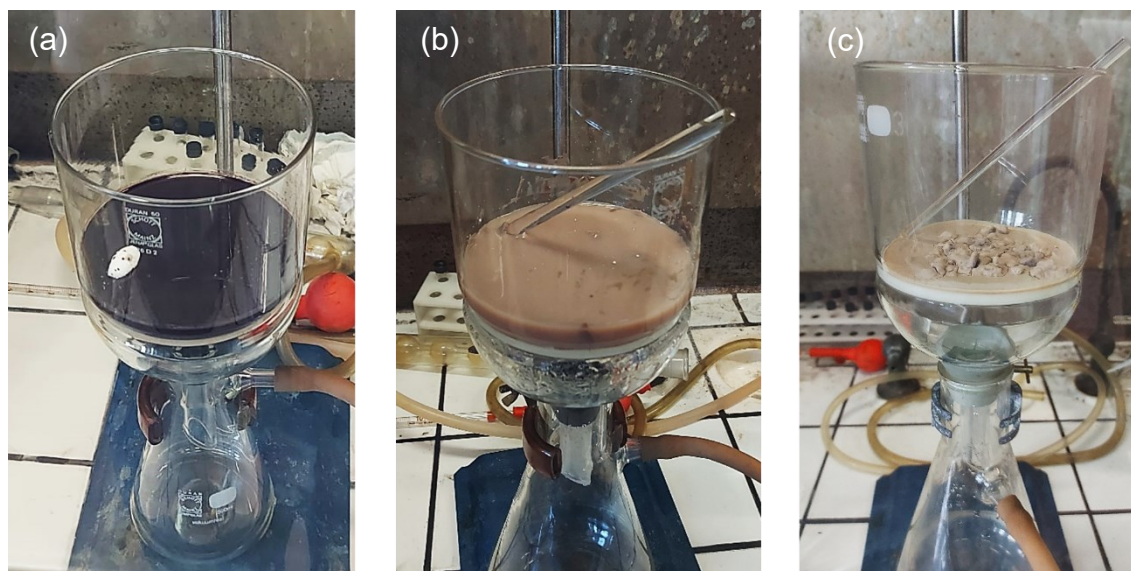


Figura 39: Variazione di colore di pDVB-SO₃H durante i lavaggi: (a) iniziale; (b) dopo i lavaggi acidi; (c) dopo i lavaggi con acqua;

La resina è stata infine lavata con metanolo, seccata in stufa a 110°C, macinata e ne è stata isolata la frazione granulometrica tra 180 µm e 400 µm tramite vagliatura con setacci in acciaio. Quest'ultima è stata lavata in continuo con metanolo grazie ad un estrattore Soxhlet (Figura 40, a) ed infine seccata in stufa a 110°C, per ottenere un solido marroncino (Figura 40, b).

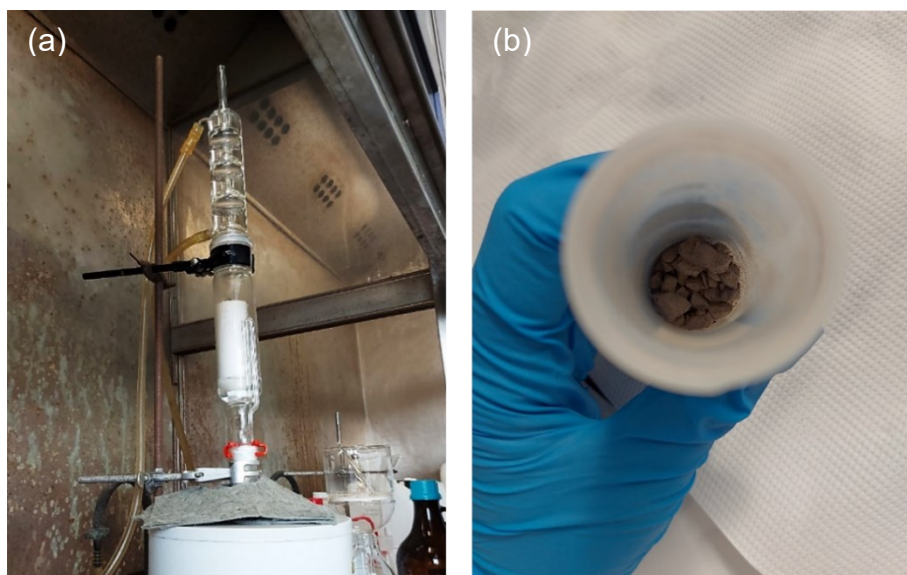


Figura 40: (a) Apparato Soxhlet per lavaggio in continuo del pDVB-SO₃H con metanolo e (b) pDVB-SO₃H ottenuto.

3.1.3 Determinazione della carica acida del pDVB-SO₃H

La determinazione della carica acida pDVB-SO₃H, espressa come millimoli di H⁺ su massa in grammi di materiale (mmol H⁺/g), è stata eseguita mediante una titolazione di ritorno. Sono state preparate due beute contenenti la stessa soluzione di NaOH e ad una delle due sono stati aggiunti 100 mg di pDVB-SO₃H pesati esattamente. Queste due beute sono state chiuse e lasciate in agitazione per 24 ore, in modo da determinare con precisione la concentrazione della base, che può essere alterata dalla presenza di CO₂. Entrambe le soluzioni sono state titolate con HCl in presenza di fenolftaleina come indicatore: dalla titolazione della beuta contenente solo NaOH è stata ricavata la sua concentrazione esatta, che è stata impiegata per determinare la carica acida del pDVB-SO₃H insieme al volume ottenuto dalla titolazione della beuta contenente anche la resina. Il valore della carica acida del lotto 1 è risultato pari a 2.08 mmol H⁺/g mentre quella del lotto 2 non è stata determinata, in quanto il catalizzatore non è stato impiegato nei test catalitici.

Il valore della carica acida non deve essere determinato con esattezza ai fini della metallazione, ma è fondamentale che i gruppi solfonici siano in numero sufficiente affinché sia possibile inserire la quantità di precursore metallico necessaria per i catalizzatori desiderati. In questo lavoro di Tesi, la massima quantità di Pd inserita è pari al 2% m/m, e per farlo è sufficiente una capacità di scambio pari a circa 0.2 mmol H⁺/g.

3.1.4 Determinazione del numero di anelli accessibili e del numero di anelli totali

La carica acida determinata (Paragrafo 3.1.3) viene impiegata per stimare il numero di anelli aromatici solfonati e, di conseguenza, il numero di anelli aromatici accessibili (AA) alla funzionalizzazione sugli anelli totali (AT). La solfonazione mediante reazione con acido solforico concentrato coinvolge tutti gli AA e permette di inserire un gruppo solfonico per anello. Il numero di AA per massa in grammi di resina è quindi pari alla carica acida, ovvero 2.08 mmol_{AA}/g.

Le moli di AT per grammo di resina, invece, vengono ricavate tramite una stima del peso molecolare medio ($PM_{m,pDVB-SO_3H}$) del polimero solfonato. Questo, a sua volta, viene ricavato dalla carica acida, che permette di ottenere una stima della frazione di anelli

solfonati, quindi AA, sui totali, ovvero AT, indicata con F_{AA} . In particolare, la capacità di scambio (CS) può essere espressa secondo l'Equazione 58.

$$CS \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) = \frac{n_{H^+} (\text{mol})}{m_{pDVB-SO_3H} (\text{g})} = \frac{n_{-SO_3H} (\text{mol})}{m_{pDVB-SO_3H} (\text{g})} = \frac{n_{AA} (\text{mol})}{m_{pDVB-SO_3H} (\text{g})} \quad (58)$$

dove n_{H^+} è il numero di moli di H^+ mentre $m_{pDVB-SO_3H}$ è la massa in grammi della resina; n_{-SO_3H} è il numero di moli di gruppi solfonici che corrisponde quindi al numero di moli di anelli accessibili (n_{AA}) e può essere quindi calcolato come la frazione di anelli accessibili, F_{AA} , per il numero totale di moli di resina (n_{tot}). Quest'ultimo può essere calcolato come il rapporto tra la massa della resina ($m_{pDVB-SO_3H}$) e il peso molecolare medio della resina ($PM_{m,pDVB-SO_3H}$), secondo l'Equazione 59.

$$n_{-SO_3H} (\text{mol}) = F_{AA} \cdot n_{tot} (\text{mol}) = F_{AA} \cdot \frac{m_{pDVB-SO_3H} (\text{g})}{PM_{m,pDVB-SO_3H} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} \quad (59)$$

Da questo punto in poi le unità di misura verranno omesse, per non appesantire ulteriormente la notazione. Sostituendo l'Equazione 59 nell'Equazione 58 si ottiene la forma per la capacità di scambio descritta dall'Equazione 60.

$$CS = \frac{n_{-SO_3H}}{m_{pDVB-SO_3H}} = \frac{1}{m_{pDVB-SO_3H}} \cdot \left[F_{AA} \cdot \frac{m_{pDVB-SO_3H}}{PM_{m,pDVB-SO_3H}} \right] = \frac{F_{AA}}{PM_{m,pDVB-SO_3H}} \quad (60)$$

Da cui si ottiene la forma per il peso molecolare medio della resina ($PM_{m,pDVB-SO_3H}$), espressa nell'Equazione 61.

$$PM_{m,pDVB-SO_3H} = \frac{F_{AA}}{CS} \quad (61)$$

Il peso molecolare medio ($PM_{m,pDVB-SO_3H}$) viene espresso tramite una media ponderata. Per determinarlo, infatti, si sommano i prodotti dei pesi molecolari medi di divinilbenzene ($PM_{m,DVB} = 130.58 \text{ g/mol}$) per la frazione di anelli non solfonati, ovvero quelli non accessibili pari a $(1 - F_{AA})$, e di divinilbenzene solfonato ($PM_{m,DVB-SO_3H} = 210.58 \text{ g/mol}$) per la frazione di anelli solfonati, ovvero quelli accessibili pari ad F_{AA} , secondo l'Equazione 62.

$$\begin{aligned} PM_{m,pDVB-SO_3H} &= \\ &= (1 - F_{AA}) \cdot PM_{m,DVB} + F_{AA} \cdot PM_{m,DVB-SO_3H} = \\ &= 1 \cdot PM_{m,DVB} - F_{AA} \cdot PM_{m,DVB} + F_{AA} \cdot PM_{m,DVB-SO_3H} = \\ &= PM_{m,DVB} + F_{AA} \cdot [PM_{m,DVB-SO_3H} - PM_{m,DVB}] \end{aligned} \quad (62)$$

È possibile combinare l'Equazione 61 con l'Equazione 62 per ottenere l'Equazione 63.

$$PM_{m,pDVB-SO_3H} = \frac{F_{AA}}{CS} = PM_{m,DVB} + F_{AA} \cdot [PM_{m,DVB-SO_3H} - PM_{m,DVB}] \quad (63)$$

Riarrangiando l'Equazione 63 si ottiene la forma espressa nell'Equazione 64 per la frazione di anelli accessibili, F_{AA} .

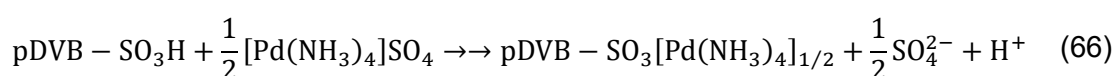
$$\begin{aligned} PM_{m,DVB} \cdot CS + F_{AA} \cdot [PM_{m,DVB-SO_3H} - PM_{m,DVB}] \cdot CS &= F_{AA} \\ PM_{m,DVB} \cdot CS &= F_{AA} - F_{AA} \cdot [PM_{m,DVB-SO_3H} - PM_{m,DVB}] \cdot CS \\ PM_{m,DVB} \cdot CS &= F_{AA} \cdot \{ 1 - [PM_{m,DVB-SO_3H} - PM_{m,DVB}] \cdot CS \} \\ F_{AA} &= \frac{PM_{m,DVB} \cdot CS}{\{ 1 - [PM_{m,DVB-SO_3H} - PM_{m,DVB}] \cdot CS \}} \end{aligned} \quad (64)$$

Nel caso di $PM_{m,DVB} = 130.58 \text{ g/mol}$, $PM_{m,DVB-SO_3H} = 210.58 \text{ g/mol}$ e $CS = 2.08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_{AA}/\text{g}$ si ottiene un valore di $F_{AA} = 0.33$. Ciò significa che circa il 33% degli anelli totali è accessibile e, di conseguenza, solfonato. Utilizzando l'Equazione 61 si ottiene un $PM_{m,pDVB-SO_3H} = 157.00 \text{ g/mol}$, da cui è possibile calcolare il numero di anelli aromatici totali, secondo l'Equazione 65.

$$AA(\text{mmol/g}) = \frac{1}{PM_{m,pDVB-SO_3H}} \cdot 10^3 = 6.37 \text{ mmol/g} \quad (65)$$

3.1.5 Metallazione del pDVB-SO₃H mesoporoso

Per generare le nanoparticelle di Pd cataliticamente attive nella reazione di sintesi diretta dell'acqua ossigenata, il complesso cationico $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ è stato agganciato mediante scambio ionico sui gruppi solfonici di pDVB-SO₃H (Paragrafo 1.7), mediante trattamento del polimero, pre-ringofiato in acqua, con una soluzione acquosa di tetramminosolfato palladio (II). La reazione di metallazione è riportata nell'Equazione 66.



La quantità di $[Pd(NH_3)_4]SO_4$ usata per la metallazione è tale da ottenere un catalizzatore con il contenuto di palladio desiderato, pari, in questo lavoro di Tesi, allo 0.5%, all'1% e al 2% in peso. Al termine della reazione di scambio ionico, si recupera il solido mediante filtrazione (Figura 41, b) e lo si sottopone a lavaggi con acqua deionizzata per rimuovere eventuali tracce di complesso metallico libero (Figura 41, a).



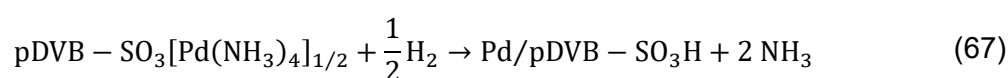
Figura 41: (a) Acque di lavaggio recuperate dopo la filtrazione e lavaggi;
(b) Solido ottenuto a fine metallazione.

Le acque di metallazione, marroncine, sono state preparate per essere sottoposte ad analisi di spettrometria di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES) per determinare la quantità di Pd che non è stata incorporata nel polimero. Per differenza rispetto alla quantità impiegata per la metallazione è perciò possibile determinare il contenuto di palladio nella resina. La soluzione da analizzare è stata preparata trattando le acque di metallazione con acqua regia preparata *in-situ* e portando a volume noto con acqua deionizzata. In Tabella 5 sono riportati i valori attesi di Pd ed il relativo valore effettivo di Pd.

Tabella 5: Valori attesi ed effettivi di % m/m di Pd per i diversi lotti. I lotti indicati con "n.d." (non determinata) sono quelli per cui non è stata eseguita l'analisi ICP.

Lotto	% m/m Pd attesa	% m/m Pd effettiva
1.1	1.0251%	n.d.
1.2	1.0127%	n.d.
1.3	2.0291%	n.d.
1.4	0.5129%	n.d.
1.5	1.0487%	1.0255 %

Per ottenere le nanoparticelle metalliche, il materiale contenente il precursore di Pd(II) è stato sospeso in THF e trattato con 5 bar di idrogeno gassoso a 65°C per 5 ore (Figura 42, a) per promuoverne la riduzione (Equazione 67).



Il solido è stato recuperato per filtrazione, lavato con THF e seccato in stufa a 70°C: il materiale ottenuto è di colore grigio/verde (Figura 42, b).

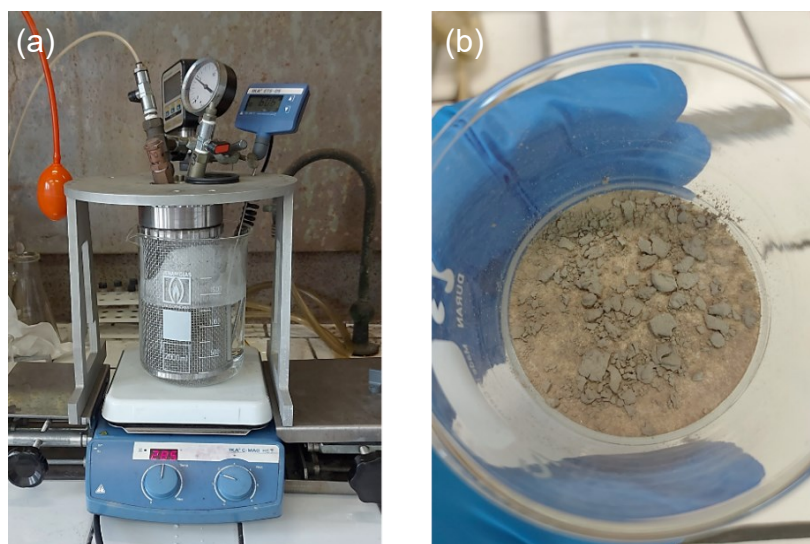
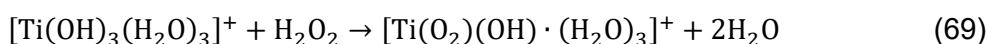
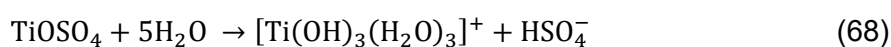


Figura 42: (a) Set-Up sperimentale impiegato per la riduzione con idrogeno; (b) solido ottenuto dopo l'essiccazione in stufa.

3.2 Determinazione spettrofotometrica del perossido di idrogeno

In questa Tesi, il perossido di idrogeno è stato quantificato mediante analisi spettrofotometrica UV-Vis. L'analisi si basa sulla formazione di un complesso perossidico del catione titanile (Equazioni 68 e 69).



Il complesso perossidico di Ti(IV) è di colore giallo, assorbe a 409 nm, ed è stabile per tempi lunghi a temperatura ambiente¹⁰⁰: questo rende possibile la misura UV-Vis anche

diverso tempo dopo la formazione del complesso (Paragrafo 5.5). Il valore della lunghezza d'onda di assorbimento dipende notevolmente dal solvente, pertanto il rapporto acqua/metanolo deve essere accuratamente controllato durante la preparazione del campione¹⁰⁰.

Inoltre, la presenza di particelle di catalizzatore, che si possono creare per abrasione meccanica durante il mescolamento, può alterare la misura UV-Vis: è stato dimostrato che le misure dei campioni non filtrati portano ad una sovrastima della quantità di perossido di idrogeno fino al 40% in più e che, anche applicando una correzione all'assorbanza, non si ottiene il valore reale (Figura 43).

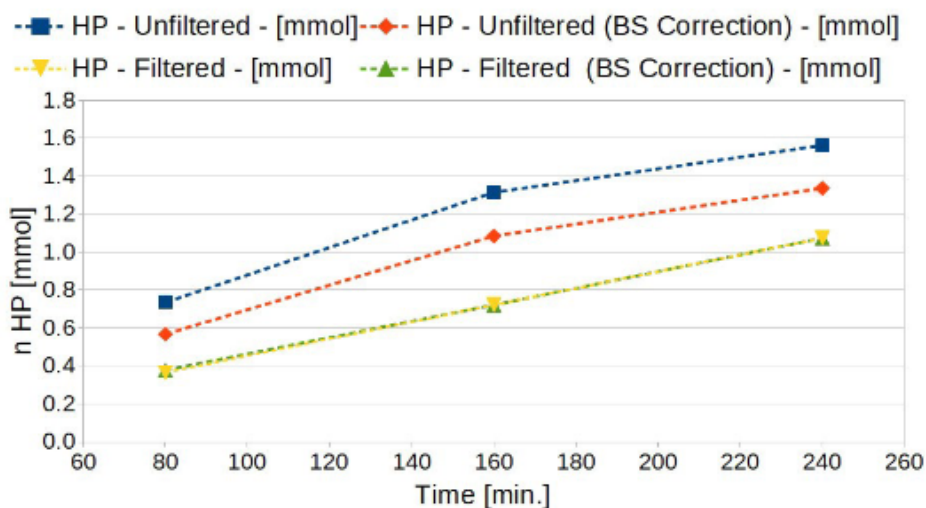


Figura 43: Moli di H_2O_2 determinate con analisi spettrofotometrica a 409 nm del campione non filtrato (curva blu) e dopo correzione con l'assorbanza a 800 nm (curva rossa). Come riferimento, vengono presentati anche i risultati dell'analisi spettrofotometrica dei campioni filtrati con e senza correzione (curve gialla e verde).

3.3 Test catalitici di sintesi diretta

3.3.1 Reattore per la sintesi diretta di H_2O_2

La reazione di sintesi diretta si svolge all'interno di un reattore di vetro incamiciato, del volume di 500 mL termostato a 25°C. Al suo interno vengono posti 300 mL di metanolo (Paragrafo 1.6.1) ed il catalizzatore, inserito dopo il suo rigonfiamento in una piccola aliquota di solvente al momento di inizio del test catalitico.

All'interno del reattore vengono fatti fluire 1 mL/min e 24 mL/min rispettivamente di idrogeno e ossigeno, controllati con mass-flow controller dedicati. La miscela gassosa in uscita dal reattore viene raffreddata a -9.0°C in un condensatore a serpentina per condensare il solvente presente in fase vapore. La miscela di gas prima di essere scaricata in atmosfera viene analizzata con un micro-gas cromatografo (μ -GC) per quantificare l'idrogeno (Paragrafo 5.6).

Nel caso in cui il test venga eseguito in presenza di irraggiamento UV, l'accensione della lampada avviene al momento dell'introduzione del catalizzatore.

Tutte le parti del reattore sono composte da materiali non metallici quali teflon, rilsan, vetro o quarzo, in modo da evitare che le superfici possano promuovere la disproporzione del perossido di idrogeno appena generato (Paragrafo 1.1.3).

Nel reattore viene inserita anche un'ancoretta magnetica ellissoidale al neodimio, dotata di alloggiamento circolare in teflon, che viene generalmente mantenuta a 1500 rotazioni al minuto. Il vortice creato dalla sua rotazione viene rotto dalla presenza di quattro frangiflutti, collegati alla testa del reattore, in modo da ottenere un moto di mescolamento turbolento che facilita la dissoluzione dei gas. Queste condizioni permettono di svolgere i test catalitici in regime cinetico, abbattendo significativamente la barriera diffusiva gas-liquido. L'effetto dei frangiflutti sulla fluidodinamica all'interno del reattore è riportato in Figura 44.

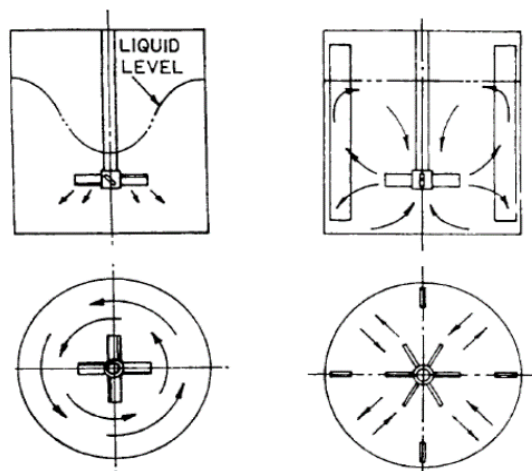


Figura 44: Mescolamento in assenza dei frangiflutti (a sinistra) con generazione del vortice; effetto della presenza dei frangiflutti (a destra) sulla rottura del vortice.

Il set-up sperimentale completo e il reattore sono presentati rispettivamente in Figura 45 e Figura 46.

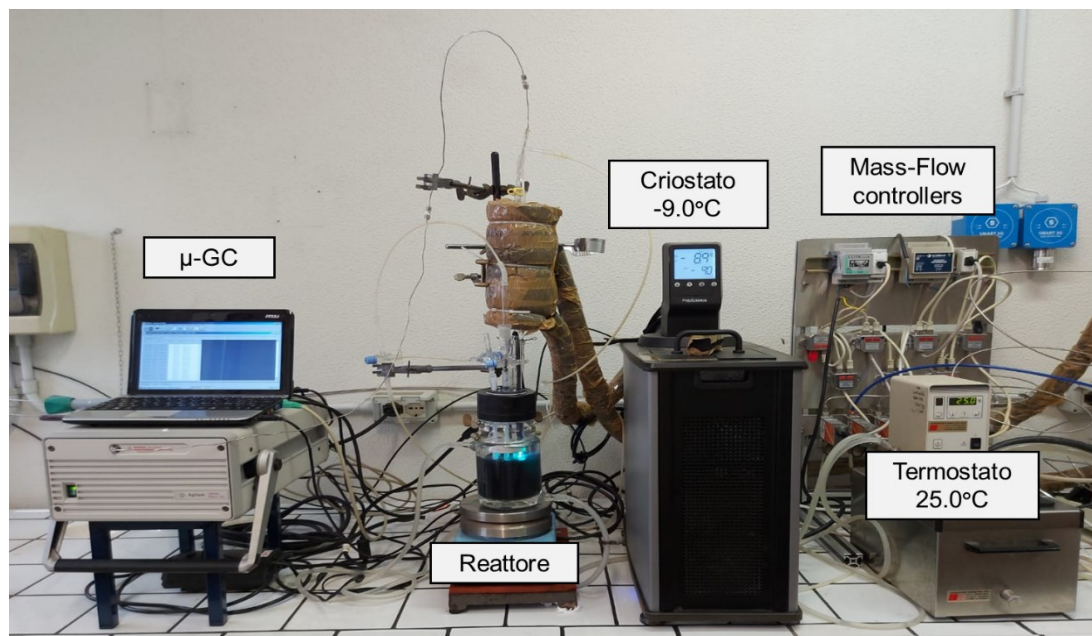


Figura 45: Set-up sperimentale per la sintesi diretta del perossido di idrogeno; da sinistra si trovano il μ -GC, il reattore, il criostato, i mass-flow controller ed il termostato.



Figura 46: Particolare dell'interno del reattore (a sinistra) e della sua raccordatura (a destra).

3.3.2 Determinazione del consumo di idrogeno

Il consumo di idrogeno viene determinato dalla misura gascromatografica della quantità di idrogeno presente nella miscela gassosa in uscita dal reattore, nota la quantità alimentata. Per l'analisi cromatografica, è stata utilizzata la calibrazione realizzata in un lavoro di Tesi precedente¹⁰¹ (Paragrafo 5.6).

3.3.3 Condizioni di reazione standard

In questo lavoro di Tesi tutti i test catalitici eseguiti in assenza di radiazione ultravioletta sono stati svolti nelle stesse condizioni di reazione, definite come *condizioni di reazione standard*:

- massa catalizzatore: 100 mg;
- tempo rigonfiamento catalizzatore: 2-3 ore;
- volume metanolo: 300 mL;
- rotazioni ancorretta: 1500 rpm;
- flusso idrogeno: 1 mL/min;
- flusso ossigeno: 24 mL/min;
- tempo di condizionamento reattore: 2-3 ore;
- pressione: 1 atm;
- temperatura reattore (termostato): 25.0°C;
- temperatura criostato: -9.0°C.

Le *condizioni di reazione standard* vengono mantenute identiche anche quando il test viene svolto in presenza di radiazione ultravioletta, con l'unica eccezione che non viene alimentato idrogeno. In questo caso, le condizioni di reazione vengono definite come *condizioni di reazione standard con radiazione UV*.

3.3.4 Valutazione delle prestazioni catalitiche

Le prestazioni dei catalizzatori vengono valutate con diversi parametri, a seconda delle condizioni in cui si svolgono i test catalitici. Per un esperimento in *condizioni di reazione standard* (Paragrafo 3.3.3) vengono impiegate la conversione percentuale (C%), la selettività percentuale (S%), la produttività del perossido di idrogeno ($P_{H_2O_2}$) e la *Turn-over frequency* (TOF).

La conversione percentuale [%] viene calcolata come il rapporto tra la quantità di idrogeno consumata, determinata mediante l'analisi del μ -GC, e la quantità di idrogeno alimentata nel reattore (Paragrafo 5.6), secondo l'Equazione 70.

$$C\% = \frac{\text{consumo H}_2 \text{ alimentato (mmol)}}{\text{H}_2 \text{ alimentato (mmol)}} \cdot 100 \quad (70)$$

La selettività percentuale [%] è invece calcolata come il rapporto tra la quantità di acqua ossigenata prodotta, determinata dalla misura UV-Vis (Paragrafo 3.2), e la quantità di idrogeno consumata (Paragrafo 5.6), secondo l'Equazione 71.

$$S\% = \frac{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ prodotta (mmol)}}{\text{consumo H}_2 \text{ alimentato (mmol)}} \cdot 100 \quad (71)$$

La produttività di perossido di idrogeno [$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$] si determina tramite il rapporto tra la quantità di acqua ossigenata prodotta (Paragrafo 3.2) ed il prodotto tra la massa del palladio presente nel catalizzatore ed il tempo di reazione considerato, secondo l'Equazione 72.

$$P_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ prodotta (mol)}}{\text{massa}_{\text{Pd}}(\text{kg}) \cdot \text{tempo (ore)}} \quad (72)$$

La *turn-over frequency* (TOF) [h^{-1}] si calcola come il rapporto tra la quantità di idrogeno consumata, determinata mediante l'analisi del μ -GC, ed il prodotto tra le moli di palladio presenti nel catalizzatore ed il tempo di reazione considerato, secondo l'Equazione 73.

$$\text{TOF} = \frac{\text{consumo H}_2 \text{ alimentato (mol)}}{\text{moli}_{\text{Pd}}(\text{mol}) \cdot \text{tempo (ore)}} \quad (73)$$

Nei test catalitici in *condizioni di reazione standard con radiazione UV*, in cui è presente la radiazione UV e non si alimenta idrogeno, la conversione percentuale e la selettività percentuale perdono significato. Poiché nel processo di fotolisi del metanolo viene prodotto idrogeno, si considera un nuovo parametro: la produttività dell'idrogeno [$\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]. Essa si determina tramite il rapporto tra la quantità di idrogeno prodotta ed il prodotto tra la massa del palladio presente nel catalizzatore ed il tempo di reazione considerato, secondo l'Equazione 74.

$$P_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2 \text{ prodotto (mol)}}{\text{massa}_{\text{Pd}}(\text{kg}) \cdot \text{tempo (ore)}} \quad (74)$$

Nei test di riferimento in cui è assente il catalizzatore le produttività vengono sostituite da forme di produttività modificate ($P'_{\text{H}_2\text{O}_2}$ e P'_{H_2}) [$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$], in cui non compare la massa del catalizzatore, secondo le Equazioni 75 e 76.

$$P'_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ prodotta (mol)}}{\text{tempo (ore)}} \quad (75)$$

$$P'_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2 \text{ prodotto (mol)}}{\text{tempo (ore)}} \quad (76)$$

Queste produttività modificate vengono calcolate anche per i test svolti in presenza di catalizzatore nelle *condizioni di reazione standard con radiazione UV* per permettere il confronto con i test condotti in presenza del solo solvente.

Poiché questi parametri dipendono dal tempo di reazione, per renderne possibile il confronto per test diversi, vengono generalmente determinati a tempi prefissati, quali 40, 80, 180 e 1440 minuti.

3.3.5 Caratteristiche della lampada UV impiegata

La lampada UV impiegata nei test svolti in *condizioni di reazione standard con radiazione UV* è una lampada a mercurio. Lo spettro di emissione della lampada presenta una riga principale a 253.6 nm (intensità pari a $4400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$), diverse righe secondarie a 184.9 nm, 312.5/313.1 nm, 365.0/366.3 nm e 435.8 nm ed altre emissioni minori a 312.5 nm e 404.7 nm (Figura 47).

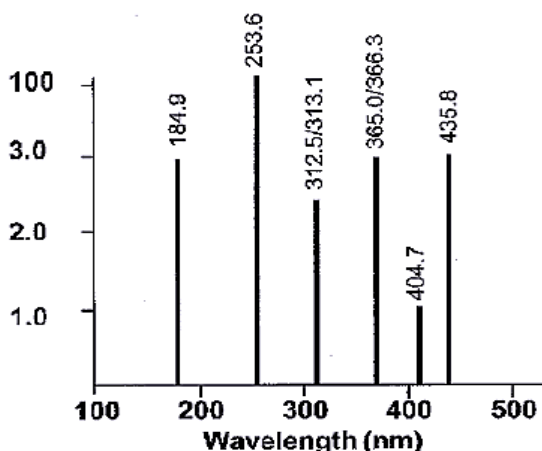


Figura 47: Spettro di emissione della lampada a mercurio.

La lampada viene inserita in un tubo di quarzo fissato alla testa del reattore che è trasparente alla sua radiazione. La lampada UV utilizzata ed il set-up sperimentale con essa presente sono riportati in Figura 48.

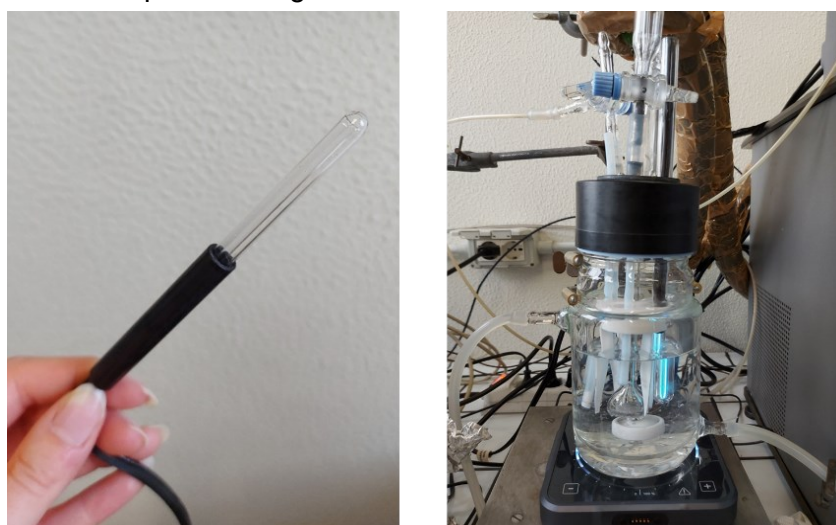


Figura 48: Lampada UV utilizzata (a sinistra) e reattore di sintesi diretta durante un test catalitico in condizioni di reazione standard con radiazione UV (a destra).

3.4 Risultati dei test catalitici

3.4.1 Test catalitici di riferimento

Sono stati eseguiti due test catalitici in assenza di catalizzatore, quindi con il solo metanolo.

In particolare, il primo test è stato svolto in assenza di irraggiamento UV e con idrogeno e ossigeno, nelle *condizioni di reazione standard*, per escludere eventuali problemi dovuti alla presenza di eventuali residui di palladio presenti nel reattore. Il test è durato tre giorni (72 ore) ed è stato eseguito un prelievo ogni 24 ore, a partire dal primo in corrispondenza del tempo zero. Come atteso, non è stato notato un consumo significativo di idrogeno e non è stata prodotta acqua ossigenata. Di conseguenza, è

possibile concludere che il protocollo utilizzato per la pulizia del reattore permette di rimuovere completamente il catalizzatore e di ottenere risultati catalitici affidabili. Inoltre, è stato svolto anche un test catalitico in assenza di catalizzatore ma nelle *condizioni di reazione standard con radiazione UV* (Paragrafo 3.3.3). Il risultato del test catalitico condotto in solo metanolo è riportato in Figura 49.

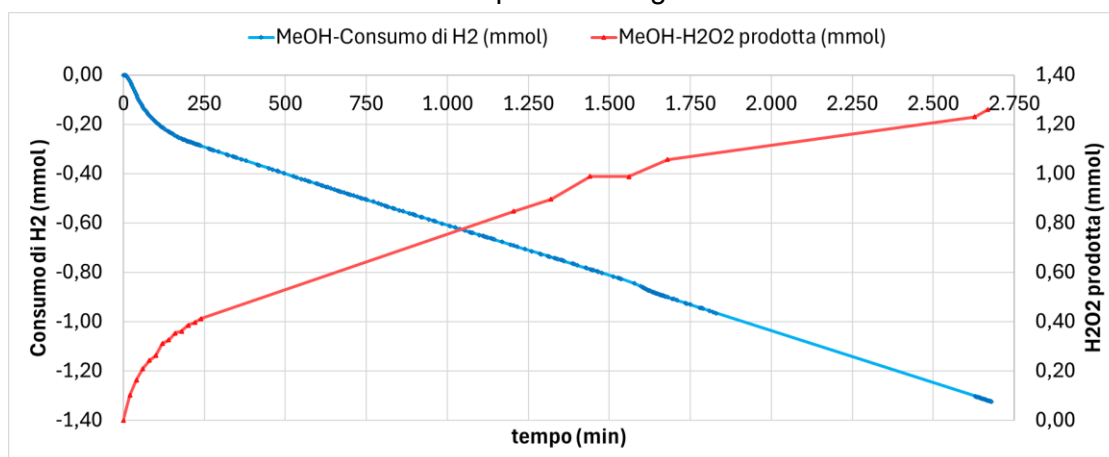


Figura 49: Test catalitico condotto in solo metanolo condotto nelle condizioni di reazione standard con radiazione UV.

I parametri sperimentali valutati (Paragrafo 3.3.4) sono riportati in Tabella 6.

Tabella 6: Produttività di acqua ossigenata ed idrogeno nel test catalitico con solo metanolo nelle condizioni di reazione standard con radiazione UV a diversi tempi di reazione.

	H ₂ O ₂	H ₂
	P' [$\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$]	P' [$\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$]
40'	247	122
80'	183	123
180'	121	86
1440'	41	33

I risultati dei test preliminari indicano che le produzioni di idrogeno e di acqua ossigenata osservate nel test con luce UV sono dovute all'irraggiamento e non ad eventuali residui metallici presenti nel reattore.

Il consumo cumulativo di idrogeno è una curva che, tranne nei primi minuti di reazione in cui si nota un periodo di induzione, può essere descritta da una retta di pendenza negativa, in quanto si ha una produzione netta di idrogeno (Figura 49). La produzione netta di idrogeno, in queste condizioni in cui è assente qualsiasi tipologia di catalizzatore o fase solida, può essere attribuita ad un processo di *photoreforming* del metanolo (Paragrafo 1.10), promosso dalla radiazione UV. Questo processo genera un insieme di sottoprodotti come, ad esempio, formaldeide, acido formico, acetaldeide, etc. I sottoprodotti non volatili sono stati individuati mediante analisi ¹H-NMR e ¹³C-NMR in un lavoro di Tesi precedente¹⁰² e sono consistenti con il processo di *photoreforming*.

Calcolando, inoltre, la pendenza della retta rappresentativa della produzione di idrogeno si ottiene una stima della produzione istantanea di idrogeno, pari a 0.03 mmol/h. La produzione cumulativa di idrogeno, dopo il periodo di induzione, aumenta linearmente per tutto il test catalitico, raggiungendo un valore di 1.3 mmol a fine test (Figura 49).

La produzione di acqua ossigenata, dopo un periodo iniziale di maggiore produzione, aumenta costantemente fino a raggiungere un valore di circa 1.3 mmol a fine test. Durante il test, tuttavia, si verifica una riduzione delle produttività sia di idrogeno che di acqua ossigenata nel tempo (da 122 a 33 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ per idrogeno e da 247 a 41 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ per acqua ossigenata, Tabella 6).

3.4.2 Prestazioni di Pd/C

Il catalizzatore di riferimento è il Pd/C all'1% m/m in Pd, che viene essiccato per una notte a 110°C prima di essere utilizzato.

Il Pd/C, inoltre, deve essere completamente bagnato dal solvente, per evitare il contatto diretto tra i gas ed il catalizzatore secco, che può causare la reazione di combustione.

Il Pd/C è stato impiegato per il test catalitico di riferimento svolto nelle *condizioni di reazione standard* e per il test analogo in presenza della radiazione UV (nelle *condizioni di reazione standard con radiazione UV*). Inoltre, sono stati svolti due test in cui oltre al Pd/C sono stati aggiunti, rispettivamente, pDVB e cumene, per verificare eventuali effetti sull'attività catalitica di composti aromatici che possiedono legami C-H benzilici.

3.4.2.1 Prestazione del test catalitico di riferimento

Il risultato del test catalitico di riferimento svolto con 100 mg di Pd/C 1% m/m in *condizioni di reazione standard* (Paragrafo 3.3.3) è riportato in Figura 50.

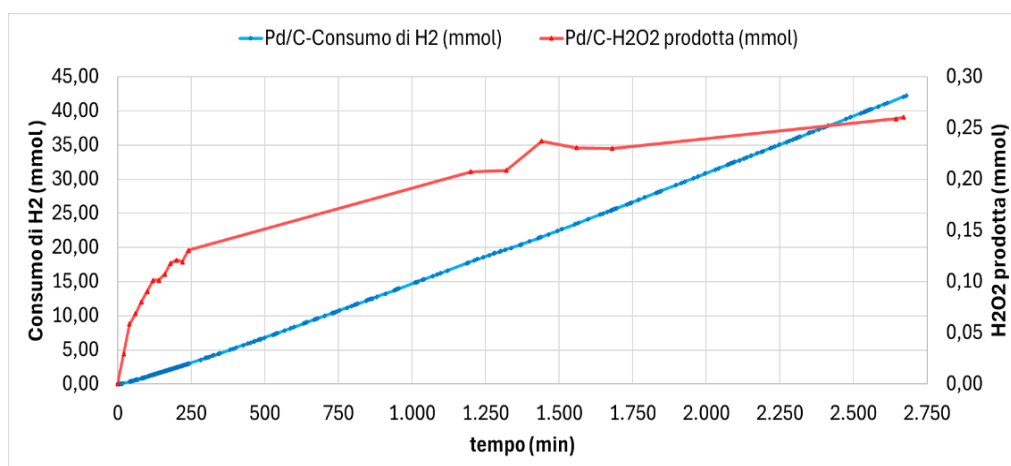


Figura 50: Test catalitico di riferimento con 100 mg di Pd/C all'1% m/m in condizioni standard di reazione.

I parametri sperimentali del test (Paragrafo 3.3.4) sono riportati in Tabella 7.

Tabella 7: Parametri del test catalitico di riferimento con Pd/C in condizioni di reazione standard a diversi tempi di reazione.

	C%	S%	$P_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}\cdot\text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]	TOF [h^{-1}]
40'	21	16	88	58
80'	26	10	60	66
180'	26	5	39	76
1440'	37	1	10	95

Il consumo istantaneo di idrogeno, calcolato come la pendenza della retta del consumo cumulativo (Figura 50), risulta pari a 0.95 mmol/h e resta approssimativamente costante lungo tutto il test catalitico, tranne nei minuti iniziali a causa del periodo di induzione (Figura 51). Il consumo cumulativo di idrogeno a fine test catalitico raggiunge il valore di circa 42 mmol (Figura 50).

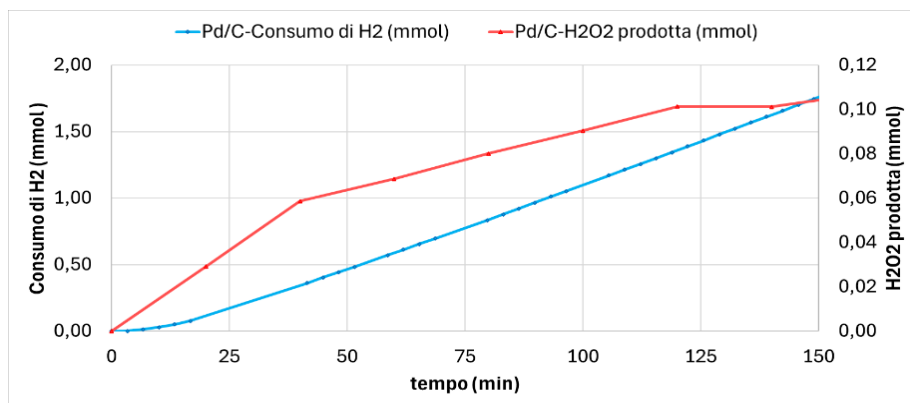


Figura 51: Primi minuti del test catalitico di riferimento con Pd/C.

La produzione di acqua ossigenata, invece, aumenta repentinamente nei primi minuti di test per assestarsi ad un valore di circa 0.26 mmol a fine test. Questo andamento suggerisce come, per tempi lunghi, le velocità di produzione e di consumo del perossido di idrogeno siano molto simili. Considerando che la reazione viene svolta all'interno di un reattore semi-batch l'andamento osservato per la quantità di acqua ossigenata prodotta risulta ragionevole, in quanto all'aumentare della sua concentrazione diventa sempre più probabile la sua idrogenazione ad acqua. Di conseguenza, anche quando a tempi lunghi la produzione di perossido di idrogeno aumenta lentamente, la velocità di consumo di idrogeno rimane pressoché costante. La selettività (da 16% ad 1%, Tabella 7) e la produttività (da 88 a 10 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 7), infatti, diminuiscono durante il test, specialmente a tempi lunghi.

3.4.2.2 Prestazioni di Pd/C in presenza di radiazione UV

Il test catalitico con Pd/C (Paragrafo 3.4.2.1) è stato ripetuto in presenza di irraggiamento UV (Figura 52).

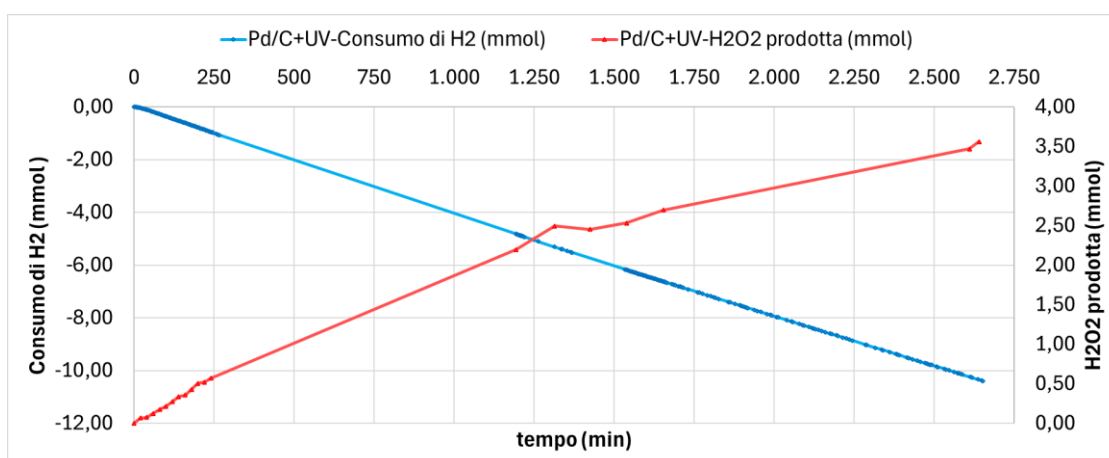


Figura 52: Test catalitico con 100 mg di Pd/C all'1% m/m in condizioni di reazione standard con radiazione UV.

Le produttività di acqua ossigenata ed idrogeno (Paragrafo 3.3.4) sono riportate in Tabella 8.

Tabella 8: Produttività di acqua ossigenata ed idrogeno del test catalitico Pd/C in condizioni di reazione standard con radiazione UV a diversi tempi di reazione.

	$P_{H_2O_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2O_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$	$P'_{H_2O_2} \left[\frac{\mu\text{mol}_{H_2O_2}}{\text{h}} \right]$	$P_{H_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$	$P'_{H_2} \left[\frac{\mu\text{mol}_{H_2}}{\text{h}} \right]$
40'	114	114	146	146
80'	132	132	199	199
180'	144	144	229	229
1440'	99	99	240	240

In questo caso il consumo cumulativo di idrogeno è rappresentato da una retta di pendenza negativa, in quanto si osserva una produzione netta di idrogeno (Figura 52). La velocità di produzione istantanea di idrogeno è pari a 0.24 mmol/h, e resta costante lungo tutto il test catalitico, tranne nei minuti iniziali a causa del periodo di induzione, come nel test precedente (Figura 53).

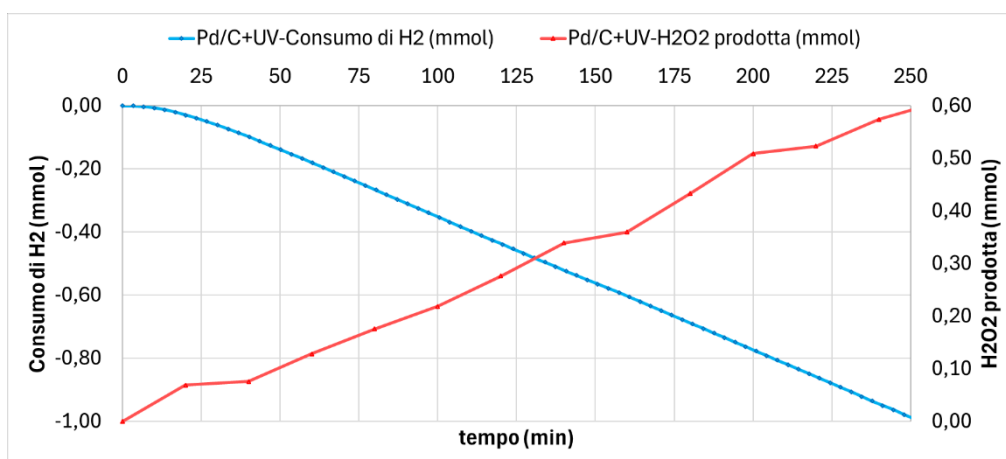


Figura 53: Primi minuti del test catalitico con Pd/C in presenza di radiazione UV.

La produzione cumulativa di idrogeno, dopo il periodo di induzione, aumenta linearmente per tutto il test catalitico (produttività da 146 a 240 $\text{mol}_{H_2} \cdot \text{kg}_{Pd}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Tabella 8), raggiungendo un valore di circa 10 mmol a fine test (Figura 52).

La produzione di acqua ossigenata, invece, aumenta costantemente fino a raggiungere un valore di circa 3.5 mmol a fine test: in questo caso, non è visibile l'andamento a *plateau* del test in assenza di luce UV (Paragrafo 3.4.2.1). Durante il test, tuttavia, si verifica una riduzione della produttività di acqua ossigenata nel tempo (da 114 a 99 $\text{mol}_{H_2O_2} \cdot \text{kg}_{Pd}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Tabella 8).

È possibile notare come in presenza del catalizzatore Pd/C si producano più idrogeno e acqua ossigenata rispetto al test con il solo metanolo (Paragrafo 3.4.1) e ciò suggerisce che il Pd/C intervenga nella reazione.

È utile confrontare la produzione di acqua ossigenata dei test catalitici con Pd/C in condizioni di reazione standard (Paragrafo 3.4.2.1) ed in presenza di luce UV (Figura 54).

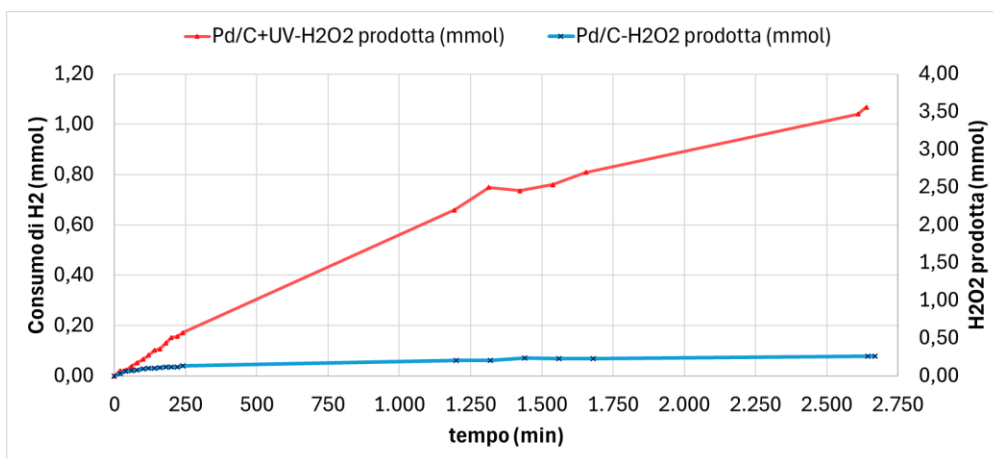


Figura 54: Produzione di acqua ossigenata per i test con Pd/C in assenza (curva blu) ed in presenza (curva rossa) di radiazione UV.

In Tabella 9 sono riportate, per confronto, le produttività di perossido di idrogeno per i due test.

Tabella 9: Produttività di acqua ossigenata per i test con Pd/C in assenza ed in presenza di radiazione UV.

	Pd/C senza UV	Pd/C con UV
	$P_{H_2O_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2O_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$	$P_{H_2O_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2O_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$
40'	88	114
80'	60	132
180'	39	144
1440'	10	99

Dalla Tabella 9 è possibile apprezzare come la radiazione UV aumenti la produttività di H_2O_2 a tutti i tempi di reazione. Questo suggerisce che l'irraggiamento UV favorisca la produzione di acqua ossigenata verosimilmente attraverso una reattività di tipo radicalico che coinvolge il catalizzatore.

3.4.2.3 Prestazioni di Pd/C in presenza di pDVB e cumene

Sono stati svolti due test con Pd/C e luce UV in presenza rispettivamente di 100 mg di pDVB e di cumene (Figura 55).

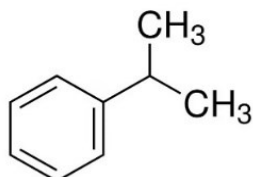


Figura 55: Struttura della molecola di cumene.

Lo scopo di queste prove è verificare un eventuale effetto sulla reattività di composti che possono formare in soluzione radicali di tipo benzilico. Specificamente, pDVB è il precursore del supporto catalitico più promettente studiato in questa Tesi e il cumene può essere considerato il suo analogo omogeneo. Con il cumene, quindi, si dovrebbero

produrre dei radicali analoghi a quelli che si formerebbero nel caso avvenisse un meccanismo come quello di autossidazione ipotizzato nel Paragrafo 1.9.2 e Figura 32. In Figura 56 e Figura 57 sono riportate le produzioni di idrogeno e acqua ossigenata per i due test e, per confronto, quelle del test con il solo metanolo (Paragrafo 3.4.1) e con il solo Pd/C (Paragrafo 3.4.2.2). In Tabella 10 sono riportate le produttività di idrogeno di acqua ossigenata per gli stessi quattro test.

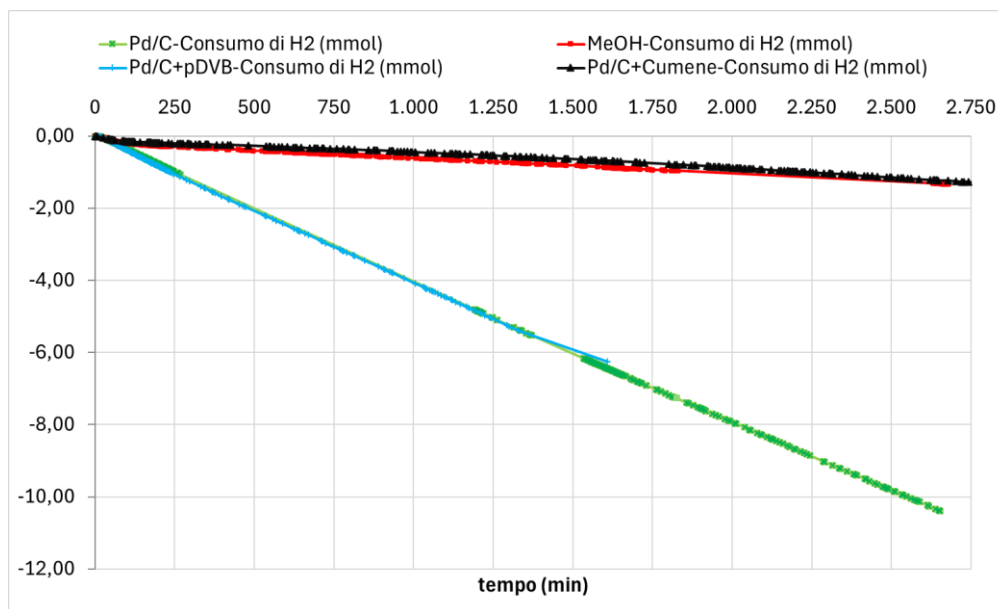


Figura 56: Produzione di idrogeno per i test in presenza di radiazione UV con il solo Pd/C (curva verde), Pd/C + pDVB (curva blu), Pd/C + cumene (curva nera) e per confronto il solo metanolo (curva rossa)

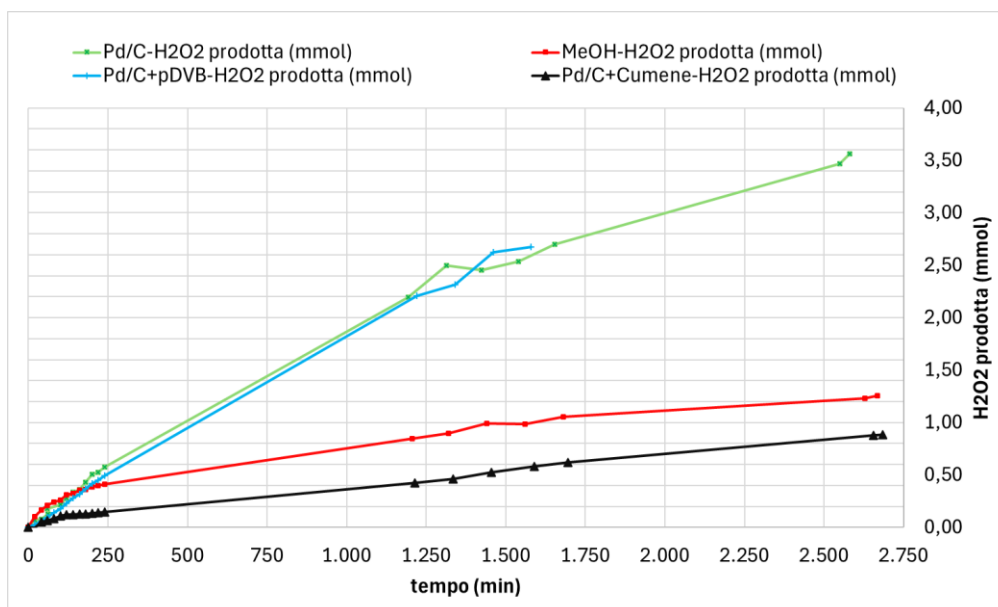


Figura 57: Produzione di perossido di idrogeno per i test in presenza di radiazione UV con il solo Pd/C (curva verde), Pd/C + pDVB (curva blu), Pd/C + cumene (curva nera) e per confronto il solo metanolo (curva rossa)

Tabella 10: Produttività di idrogeno e perossido di idrogeno per i test in presenza di radiazione UV, Pd/C + pDVB, Pd/C + cumene e per confronto il solo Pd/C ed il solo metanolo.

	$P'_{H_2} \left[\frac{\mu\text{mol}_{H_2}}{h} \right]$				$P'_{H_2O_2} \left[\frac{\mu\text{mol}_{H_2O_2}}{h} \right]$			
	MeOH	Pd/C	Pd/C + pDVB	Pd/C + cumene	MeOH	Pd/C	Pd/C + pDVB	Pd/C + cumene
40'	122	146	173	83	247	114	92	108
80'	123	199	225	63	183	132	106	94
180'	86	229	252	43	121	144	122	59
1440'	33	240	243	22	41	99	103	25

Sia nel test in presenza di pDVB (Figura 56, curva blu) che in quello con il cumene (Figura 56, curva nera), i consumi cumulativi di idrogeno sono rappresentati da rette di pendenza negativa, tranne nuovamente nei minuti iniziali a causa del periodo di induzione, come per il test in condizioni analoghe con Pd/C (Paragrafo 3.4.2.2). Le produzioni istantanee calcolate dalle pendenze di tali rette sono pari a 0.24 mmol/h per il test con pDVB e 0.03 mmol/h per il test con il cumene. Le produzioni cumulative di idrogeno a fine test raggiungono 6 mmol (Figura 56, curva blu) e 0.7 mmol (Figura 56, curva nera) rispettivamente per pDVB e cumene.

La produzione di acqua ossigenata in presenza di pDVB aumenta costantemente, fino ad un valore di circa 2.6 mmol a fine test (Figura 57, curva blu), mentre con il cumene raggiunge un valore di 0.6 mmol (Figura 57, curva nera).

È utile confrontare i risultati dei test con pDVB e cumene con quelli delle prove con il solo Pd/C. Si può notare come l'aggiunta della resina, almeno apparentemente, non modifichi significativamente né la produzione di idrogeno (produttività a 1440 minuti di 240 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ per Pd/C e di 243 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ per Pd/C + pDVB, Tabella 10 e Figura 56), né quella dell'acqua ossigenata (produttività a 1440 minuti di 99 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ per Pd/C e di 103 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ per Pd/C + pDVB, Tabella 10 e Figura 57).

È possibile che la produzione dell'acqua ossigenata non aumenti in quanto l'attivazione dell'idrogeno avviene sul Pd, depositato sul carbone, mentre i radicali utili alla formazione del perossido di idrogeno probabilmente si formano sul pDVB, distanti fisicamente dagli idruri con cui dovrebbero reagire per formare il prodotto stesso; è probabile, quindi, che i perossidi si formino sul pDVB, ma non siano poi in grado di staccarsi per formare l'acqua ossigenata. Questa ipotesi è supportata dai risultati ottenuti con le titolazioni iodometriche dei catalizzatori (Paragrafo 3.6.2.4) e con quelli dei test di idrogenazione (Paragrafo 3.7.2) e della caratterizzazione EPR (Paragrafo 3.8.2.3).

Al contrario, la presenza del cumene diminuisce in modo notevole la produzione di idrogeno (produttività a 1440 minuti di 240 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ per Pd/C e di 22 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ per Pd/C + cumene, Tabella 10), tanto da renderla inferiore a quella del solo metanolo (produttività 1440 minuti di 33 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, Tabella 10). Le curve di produzione di idrogeno del Pd/C + cumene e del solo metanolo sono infatti quasi sovrapposte (rispettivamente curva nera e curva rossa in Figura 56). La presenza del cumene fa diminuire in modo notevole anche la produzione di perossido di idrogeno (produttività a 1440 minuti di 99 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ per Pd/C e di 25 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ per Pd/C + cumene, Tabella 10), rendendola inferiore a quella del solo metanolo (produttività 1440 minuti di 41 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, Tabella 10); la curva relativa

al sistema catalitico Pd/C + cumene (curva nera in Figura 57) si trova, infatti, al di sotto di quella del solo metanolo (curva rossa in Figura 57).

In letteratura è riportato che, in condizioni di irraggiamento UV e in presenza di ossigeno, il cumene può formare il corrispondente idroperossido, secondo una reazione del tutto analoga allo stadio iniziale del processo Hock⁸⁰ (Paragrafo 1.9.1). Il cumene idroperossido, però, è in grado di associare in solvente organico, mediante la formazione di due legami idrogeno¹⁰³, formando dimeri stabili in soluzione fino a 75°C (Figura 58). La formazione di questi dimeri potrebbe spiegare la produzione limitata di acqua ossigenata in presenza di cumene: i perossidi si formano ma non rilasciano H₂O₂ in quanto stabilizzati dai legami idrogeno.

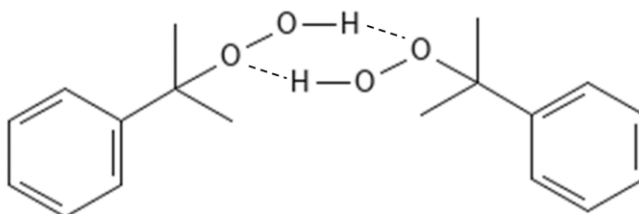


Figura 58: Dimeri di cumene idroperossido formati da due legami idrogeno.

3.4.3 Prestazioni del carbone attivo

Allo scopo di far emergere il ruolo del supporto nei test precedenti con Pd/C, sono stati eseguiti diversi test con il carbone attivo (AC). In questo modo, è possibile anche apprezzare l'effetto del metallo sulla reattività. In particolare, sono stati eseguiti due test catalitici in presenza di luce UV (Paragrafo 3.3.3), utilizzando 100 mg di AC e una miscela fisica di carbone attivo e pDVB (100 mg ciascuno, Figura 59 e Figura 60). Per confronto, vengono presentati anche i risultati dei test in condizioni analoghe con Pd/C e Pd/C in presenza di pDVB (Paragrafo 3.4.2.3). In Tabella 11 sono riportate le produttività di idrogeno di acqua ossigenata per gli stessi quattro test.

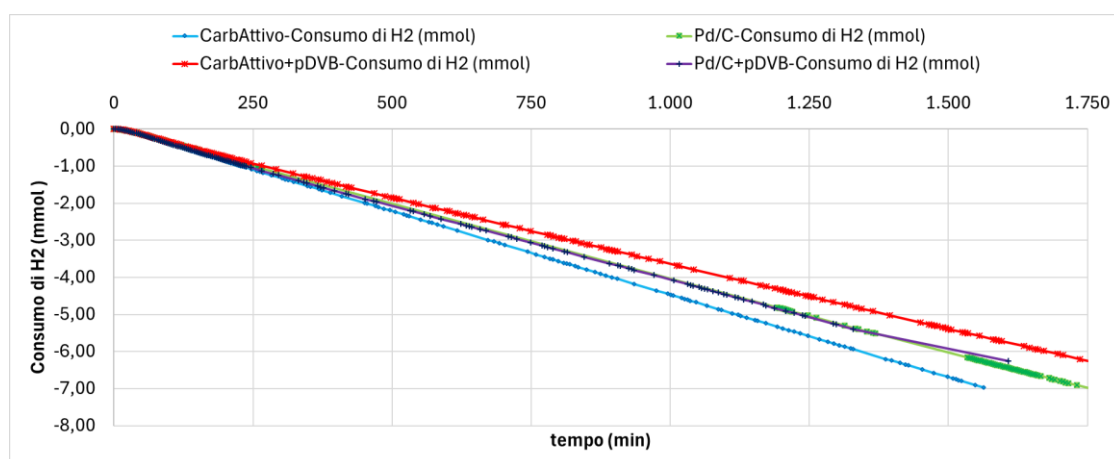


Figura 59: Produzione di idrogeno per i test con solo AC (curva blu), AC + pDVB (curva rossa), e per confronto quello con il solo Pd/C (curva verde) e con Pd/C + pDVB (curva viola)

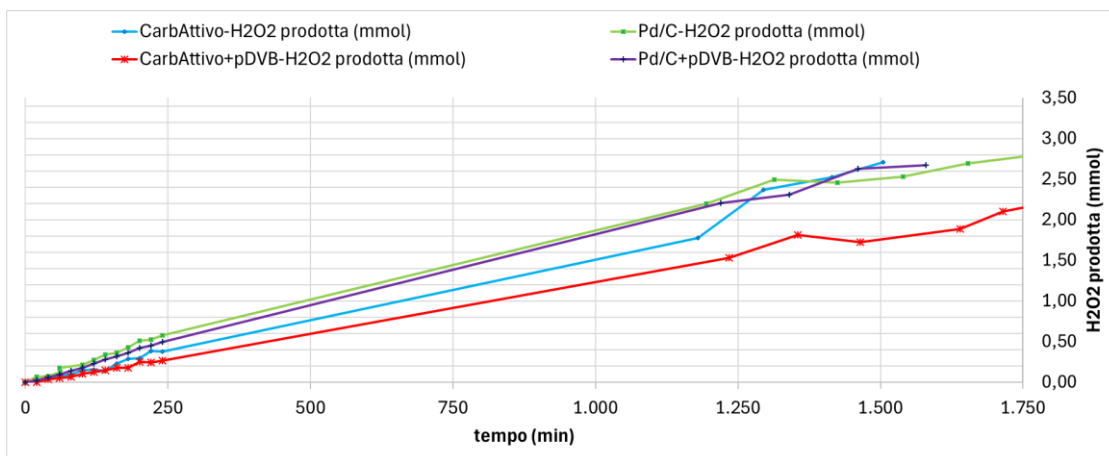


Figura 60: Produzione di acqua ossigenata per i test con solo AC (curva blu), AC + pDVB (curva rossa), e per confronto quello con il solo Pd/C (curva verde) e con Pd/C + pDVB (curva viola)

Tabella 11: Produttività di perossido di idrogeno ed idrogeno per i test in presenza di radiazione UV il solo AC, AC + pDVB e per confronto il solo Pd/C e Pd/C + pDVB.

	$P_{H_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$				$P_{H_2O_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2O_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$			
	AC	AC + pDVB	Pd/C	Pd/C + pDVB	AC	AC + pDVB	Pd/C	Pd/C + pDVB
40'	170	143	146	173	65	54	114	92
80'	225	194	199	225	75	49	132	106
180'	257	221	229	252	96	59	144	122
1440'	267	215	240	243	107	70	99	103

Anche in questo caso i consumi cumulativi di idrogeno vengono descritti con rette con pendenza negativa, in quanto si registrano produzioni nette di idrogeno (Figura 59). Calcolando le pendenze di queste rette si ottengono produzioni istantanee di idrogeno pari a 0.27 mmol/h per il test con il solo AC (Figura 59, curva blu) e 0.21 mmol/h per il test con AC + pDVB (Figura 59, curva rossa). La produzione cumulativa di idrogeno cresce (produttività da 170 a 267 $\text{mol}_{H_2} \cdot \text{kg}_{Pd}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ per AC e da 143 a 215 $\text{mol}_{H_2} \cdot \text{kg}_{Pd}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ per AC + pDVB, Tabella 11) fino a raggiungere un valore di circa 7.0 mmol per il solo AC e 5.5 mmol per AC + pDVB (Figura 59, curve blu e rossa). La produzione di acqua ossigenata, invece, aumenta costantemente (produttività da 65 a 107 $\text{mol}_{H_2O_2} \cdot \text{kg}_{Pd}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ per AC e da 54 a 70 $\text{mol}_{H_2O_2} \cdot \text{kg}_{Pd}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ per AC + pDVB, Tabella 11) fino a raggiungere un valore di circa 2.7 mmol per il solo AC e 1.9 mmol per AC + pDVB a fine test (Figura 60, curve blu e rossa).

La presenza del pDVB, in questo caso, fa diminuire le produttività di idrogeno (da 267 a 215 $\text{mol}_{H_2} \cdot \text{kg}_{Pd}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a fine test, Tabella 11) e acqua ossigenata (da 107 a 70 $\text{mol}_{H_2O_2} \cdot \text{kg}_{Pd}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a fine test, Tabella 11) rispetto al solo carbone attivo.

La produzione di perossido di idrogeno in presenza del solo supporto indica come il carbone attivo partecipi alla sua generazione. In letteratura, infatti, è riportato che il carbone attivo sottoposto a radiazione a 254 nm può produrre perossido di idrogeno¹⁰⁴, secondo il meccanismo riportato in Figura 61.

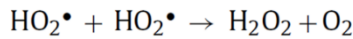
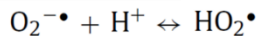
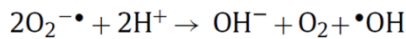
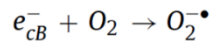
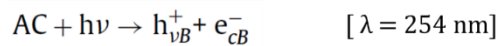


Figura 61: Meccanismo proposto di formazione di perossido di idrogeno dal carbone attivo sottoposto a radiazione a 254 nm.

La radiazione provoca la formazione di una buca (h^+) ed un elettrone (e^-): quest'ultimo può reagire con una molecola di ossigeno per formare un radicale $\text{O}_2^{\cdot -}$ che, in presenza di protoni H^+ , può riformare una molecola di ossigeno, un anione idrossido (OH^-) e un radicale OH^{\cdot} oppure un radicale idroperossido HOO^{\cdot} , che può combinarsi con sé stesso per dare acqua ossigenata e ossigeno (Figura 61).

Dal confronto con i test con il Pd/C, è possibile apprezzare l'effetto del palladio. Le nanoparticelle metalliche, infatti, permettono di ottenere produttività di acqua ossigenata mediamente più alte rispetto ai test con il solo AC, probabilmente grazie al loro contributo nell'attivazione dell'idrogeno.

Dai dati riportati in Tabella 11 e dalle curve rappresentate in Figura 59 e Figura 60, inoltre, è possibile apprezzare come la presenza del pDVB alteri più marcatamente le produzioni di acqua ossigenata e di idrogeno quando si ha il solo AC rispetto a quando è presente il palladio, in cui non si ha alcun effetto di riduzione apparente.

3.4.4 Prestazioni di Pd/Al₂O₃

Per studiare l'effetto del supporto sulla reattività osservata sono stati eseguiti test catalitici con catalizzatori di palladio supportati su materiali diversi dal carbone attivo, nonché con Pd/Al₂O₃ in quanto l'allumina non dovrebbe presentare alcuna reattività radicalica significativa. Anche in questo caso, i test eseguiti sono due, quello con il solo Pd/Al₂O₃ e quello in cui al catalizzatore è stato aggiunto del pDVB, entrambi svolti in presenza della radiazione UV (Paragrafo 3.3.3). Entrambi i test catalitici sono stati eseguiti con 100 mg di Pd/Al₂O₃ e nel secondo sono stati aggiunti 100 mg di pDVB (Figura 62 e Figura 63). Per confronto, vengono presentati anche i risultati dei test in condizioni analoghe con Pd/C e Pd/C in presenza di pDVB (Paragrafo 3.4.2.3).

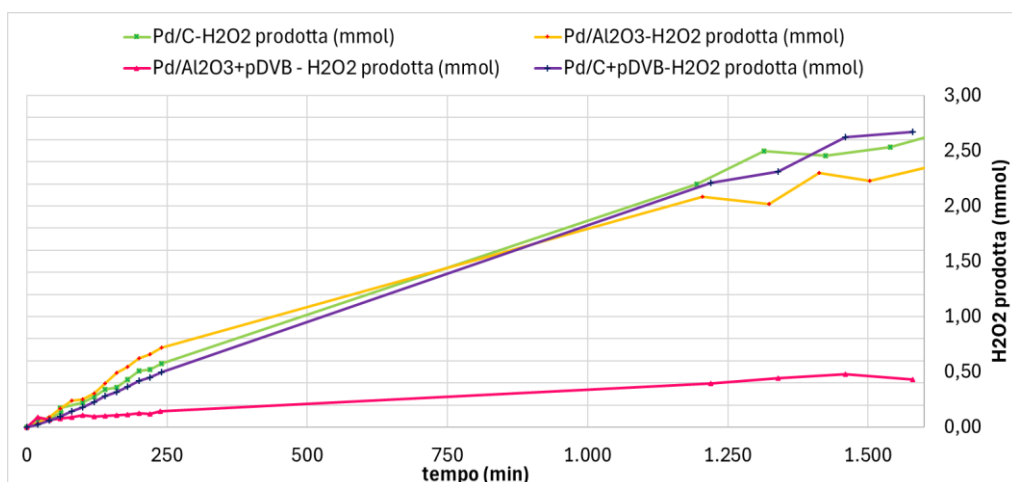


Figura 62: Produzione di acqua ossigenata per i test con solo Pd/Al₂O₃ (curva gialla), Pd/Al₂O₃ + pDVB (curva rosa), e per confronto quello con il solo Pd/C (curva verde) e con Pd/C + pDVB (curva viola).

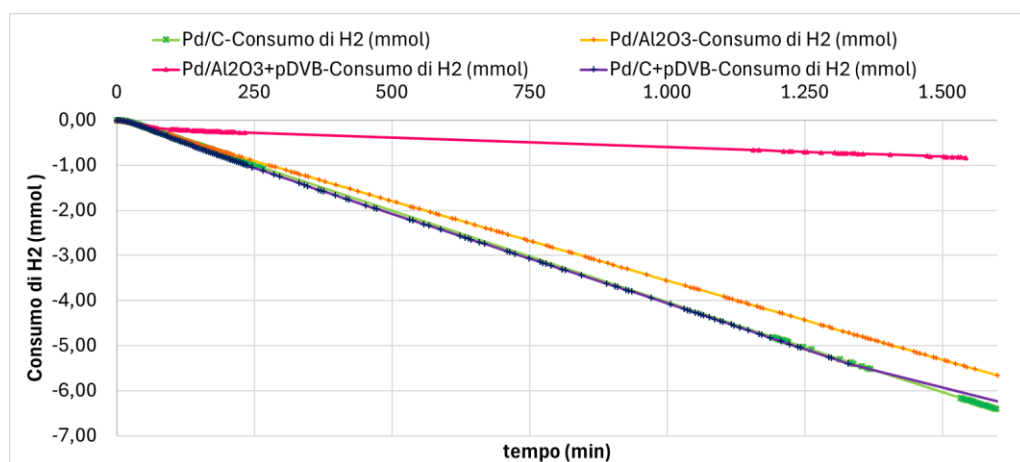


Figura 63: Produzione di idrogeno per i test con solo Pd/Al₂O₃ (curva gialla), Pd/Al₂O₃ + pDVB (curva rosa), e per confronto quello con il solo Pd/C (curva verde) e con Pd/C + pDVB (curva viola).

In Tabella 12 sono riportate le produttività di idrogeno e di acqua ossigenata per gli stessi test.

Tabella 12: Produttività di perossido di idrogeno ed idrogeno per i test in presenza di radiazione UV il solo Pd/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ + pDVB e per confronto il solo Pd/C e Pd/C + pDVB.

	$P_{H_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$				$P_{H_2O_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2O_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$			
	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃ + pDVB	Pd/C	Pd/C + pDVB	Pd/Al ₂ O ₃ + pDVB	Pd/C	Pd/C + pDVB	
40'	132	97	146	173	159	140	114	92
80'	177	68	199	225	198	140	132	106
180'	182	39	229	252	217	82	144	122
1440'	98	20	240	243	212	32	99	103

Il consumo cumulativo di idrogeno è ancora una volta descritto con rette di pendenza negativa, in accordo con la produzione netta di idrogeno (Figura 62). Le produzioni istantanee di idrogeno calcolate come le pendenze di tali rette sono pari a 0.21 mmol/h per il test con il solo Pd/Al₂O₃ (Figura 62, curva gialla) e 0.03 mmol/h per il test con Pd/Al₂O₃ + pDVB (Figura 62, curva rosa). La produzione cumulativa di idrogeno aumenta linearmente per tutto il test catalitico, raggiungendo un valore di circa 5.5 mmol per il solo Pd/Al₂O₃ (Figura 62, curva gialla) e 1 mmol per Pd/Al₂O₃ + pDVB (Figura 62, curva rosa), a parità di tempo di reazione considerato. La produttività, invece, si riduce durante entrambi i test catalitici (da 132 a 98 mol_{H₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ per Pd/Al₂O₃ e da 97 a 20 mol_{H₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ per Pd/Al₂O₃ + pDVB, Tabella 12).

La produzione di acqua ossigenata, invece, aumenta costantemente fino a raggiungere un valore di circa 2.5 mmol per il solo Pd/Al₂O₃ mentre il suo andamento piega verso fine test per Pd/Al₂O₃ + pDVB a circa 0.5 mmol. La produttività, invece, aumenta durante il test catalitico con Pd/Al₂O₃ (da 159 a 212 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 12) mentre si riduce per Pd/Al₂O₃+pDVB (da 140 a 32 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 12).

La presenza del pDVB, in questo caso, fa diminuire notevolmente le produttività di idrogeno (da 98 a 20 mol_{H₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹ a fine test, Tabella 12) e acqua ossigenata (da 121

a $32 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a fine test, Tabella 12) rispetto al solo Pd/Al₂O₃. Esse si riducono così tanto da diventare inferiori a quelle del test con il solo metanolo (Paragrafo 3.4.1). Durante lo svolgimento dei due test con Pd/Al₂O₃ è stato notato un intorbidimento notevole della miscela di reazione, molto più marcato in presenza del pDVB. La torbidità, inoltre, è aumentata progressivamente al decorrere del test catalitico, schermando quasi completamente la radiazione UV prodotta dalla lampada a fine test (Figura 64).

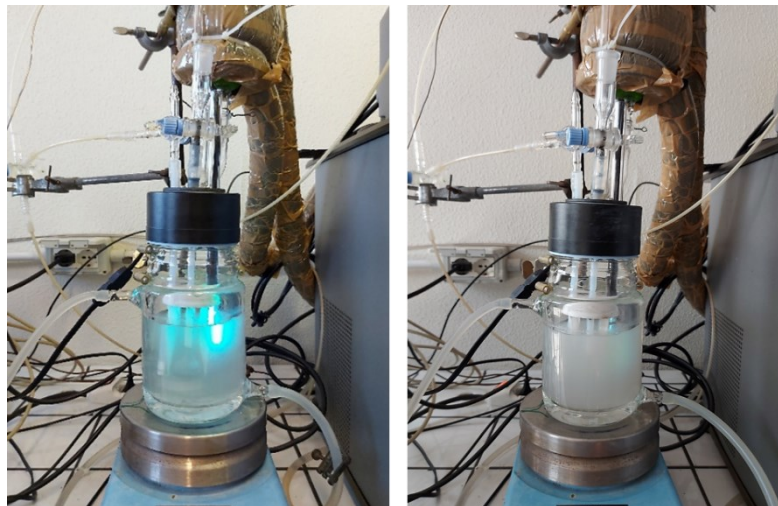


Figura 64: Reattore all'inizio (a sinistra) e alla fine (a destra) del test catalitico svolto in presenza di Pd/Al₂O₃.

Questo aumento di torbidità è probabilmente dovuto alla formazione di particelle molto piccole, che hanno reso, infatti, sempre più difficile il campionamento della miscela di reazione attraverso il setto poroso, intasandolo.

Inoltre, al termine del test svolto con Pd/Al₂O₃+pDVB si è notata la formazione di una patina di solido bianco/avorio sulle pareti interne del reattore e sui frangiflutti, probabilmente dovuta allo stesso materiale che ha intorbidito la miscela. La caratterizzazione ¹H-NMR in cloroformio deuterato del solido è riportata in Figura 65 mentre l'assegnazione dei segnali NMR¹⁰⁵ è riportata in Tabella 13. La caratterizzazione NMR non ha permesso di identificare la natura del prodotto incognito formatosi durante il test catalitico. È probabile, però, che sia dovuto a sottoprodotti di decomposizione del pDVB a causa dell'azione della radiazione UV. Questo intorbidimento si è reso evidente nel test con Pd/Al₂O₃ grazie al fatto che la miscela di reazione è di colore chiaro: nei test svolti con Pd/C e AC in presenza di pDVB non è stato possibile identificare un fenomeno simile, a causa della presenza di una miscela nera già torbida dovuta al catalizzatore solido finemente disperso.

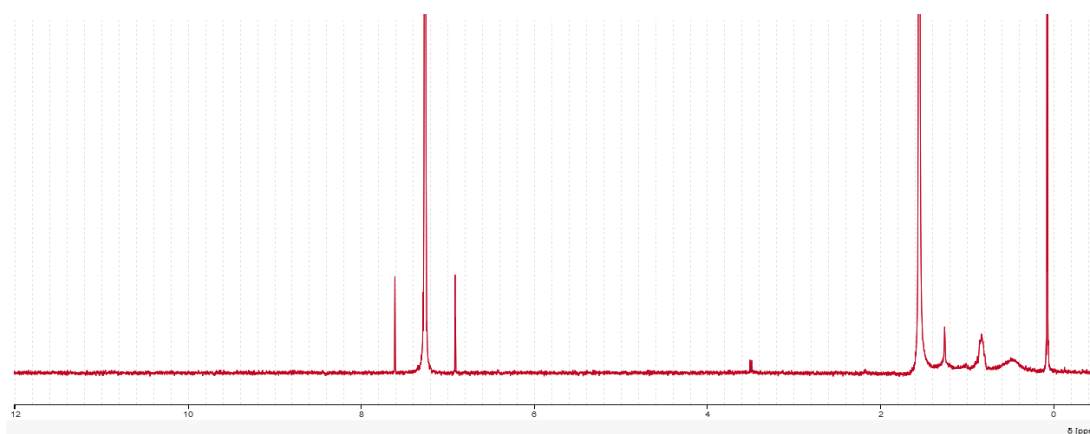


Figura 65: Spettro ¹H-NMR in CDCl₃ del solido recuperato dal reattore in seguito al test svolto con Pd/Al₂O₃+pDVB nelle condizioni di reazione standard con radiazione UV.

Tabella 13: Picchi e relativa assegnazione dello spettro $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 del solido recuperato dal test con $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{pDVB}$; si indica con “s” singoletto, “d” doppietto e “m” multipletto ed “n.a.” per non assegnato.

Chemical shift (ppm)	Tipologia picco	Assegnazione
0.07	s	Grasso siliconico
0.49	m	n.a.
0.83	m	Grasso siliconico
1.25	s	Grasso siliconico
1.55	s	Acqua
2.17	s	Acetone
3.49	d	Metanolo
7.26	s	CDCl_3

3.4.5 Prestazioni dei catalizzatori a base di pDVB

3.4.5.1 Prestazioni di Pd/pDVB-SO₃H in assenza di radiazione UV

Il risultato del test catalitico svolto con 100 mg di Pd/pDVB-SO₃H 1% m/m in Pd nelle condizioni di reazione standard (Paragrafo 3.3.3) è riportato in Figura 66.

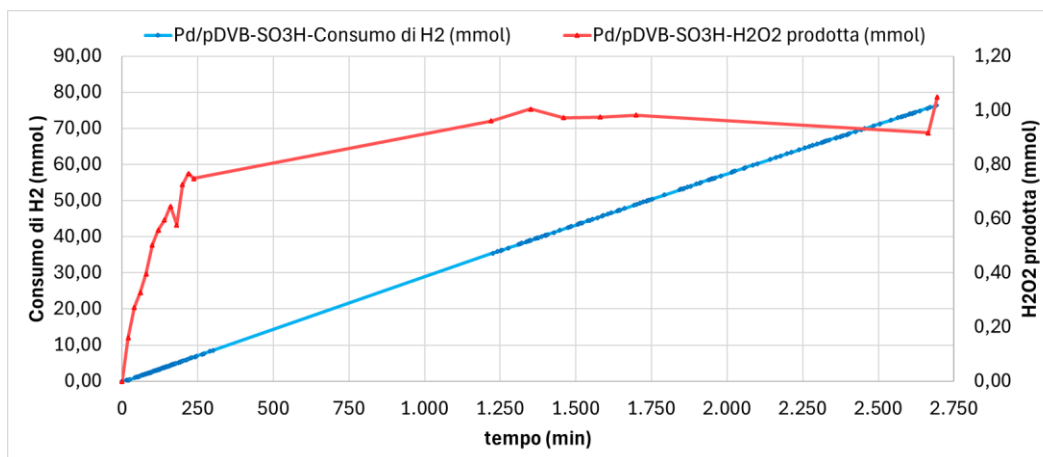


Figura 66: Test catalitico di riferimento con 100 mg di Pd/pDVB-SO₃H all'1% m/m in condizioni standard di reazione.

I parametri sperimentali (Paragrafo 3.3.4) ottenuti a diversi tempi di reazione sono riportati in Tabella 14.

Tabella 14: Parametri del test catalitico con Pd/pDVB-SO₃H a diversi tempi di reazione.

	C%	S%	$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}\cdot\text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]	TOF [h^{-1}]
40'	54	30	411	147
80'	62	20	299	162
180'	68	12	193	174
1440'	71	2	40	184

Il consumo istantaneo di idrogeno, calcolato come la pendenza della retta del consumo cumulativo (Figura 66), risulta pari a 1.73 mmol/h e resta costante lungo tutto il test catalitico. Il consumo cumulativo di idrogeno raggiunge il valore di 80 mmol a fine test (Figura 66). La produzione di acqua ossigenata, invece, aumenta repentinamente nei

primi minuti di test e poi raggiunge un *plateau* a tempi lunghi, assestandosi ad un valore di circa 1.1 mmol a fine test: questo comportamento è del tutto analogo a quello osservato nel test catalitico di riferimento con Pd/C (Paragrafo 3.4.2.2).

In accordo con il valore di consumo costante nel tempo e del raggiungimento di un valore di *plateau* per la produzione di acqua ossigenata, durante il test si verifica una diminuzione notevole sia della selettività (da 30% a 2%, Tabella 14) che della produttività (da 411 a 40 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 14). Si registra invece un aumento della conversione (da 54% a 71%, Tabella 14) e, conseguentemente, del TOF (da 181 a 299 h⁻¹, Tabella 14).

3.4.5.2 Prestazioni di Pd/pDVB-SO₃H all'1% m/m con radiazione UV

Il risultato del test catalitico con Pd/pDVB-SO₃H all'1% m/m in presenza di luce UV (Paragrafo 3.3.3) è riportato in Figura 67.

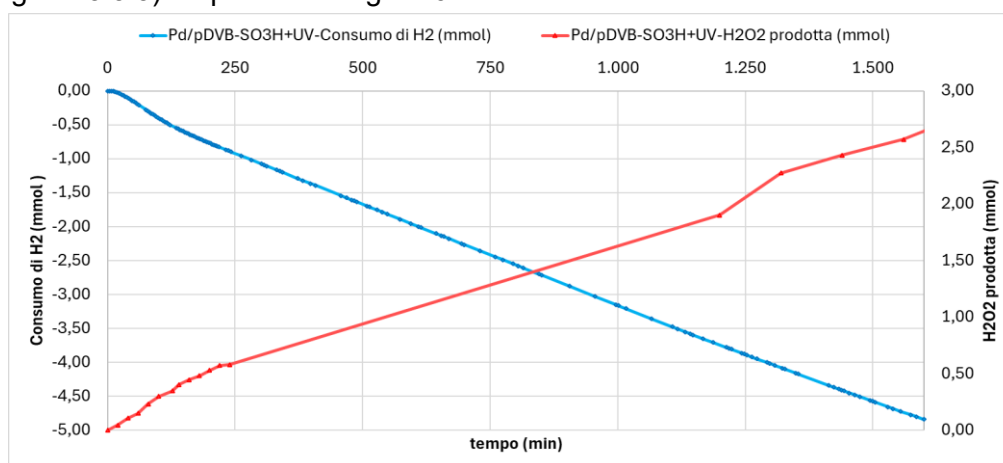


Figura 67: Test catalitico con 100 mg di Pd/pDVB-SO₃H all'1% m/m in presenza della radiazione UV.

Le produttività di acqua ossigenata ed idrogeno determinate a diversi tempi di reazione (Paragrafo 3.3.4) sono riportate in Tabella 15.

Tabella 15: Produttività di acqua ossigenata ed idrogeno del test catalitico Pd/pDVB-SO₃H con radiazione UV a diversi tempi di reazione.

	$P_{H_2O_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2O_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$	$P'_{H_2O_2} \left[\frac{\mu\text{mol}_{H_2O_2}}{\text{h}} \right]$	$P_{H_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$	$P'_{H_2} \left[\frac{\mu\text{mol}_{H_2}}{\text{h}} \right]$
40'	161	161	161	161
80'	176	176	225	225
180'	160	160	230	230
1440'	101	101	184	184

In questo caso il consumo cumulativo di idrogeno è una retta di pendenza negativa, in accordo con la produzione netta di idrogeno (Figura 67). La produzione istantanea di idrogeno risulta pari a 0.18 mmol/h e resta pressoché costante durante il test catalitico, tranne nei minuti iniziali in cui si ha il periodo di induzione. La produzione cumulativa di idrogeno aumenta linearmente per tutto il test catalitico, raggiungendo un valore di circa 5 mmol a fine test (Figura 67). La produzione di acqua ossigenata, invece, aumenta costantemente fino a raggiungere un valore di circa 2.7 mmol a fine test, senza mostrare

però un andamento a *plateau*. Durante il test si verifica una riduzione della produttività di acqua ossigenata nel tempo (da 161 a 101 mol_{H2O2}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 15).

L'aspetto della miscela di reazione è cambiato notevolmente durante il test catalitico: essa, inizialmente marroncina e mediamente torbida, è progressivamente diventata di un colore più chiaro, quasi bianco a fine test, e la torbidità è diminuita (Figura 68).



Figura 68: Reattore ad inizio, prima di accendere la lampada UV (a sinistra) e a fine (a destra) test catalitico svolto in presenza di Pd/pDVB-SO₃H

È utile confrontare questo test con quello analogo effettuato in assenza di radiazione UV (Paragrafo 3.4.5.1 e Figura 69). In Tabella 16 sono riportate le produttività di perossido di idrogeno per i due test.

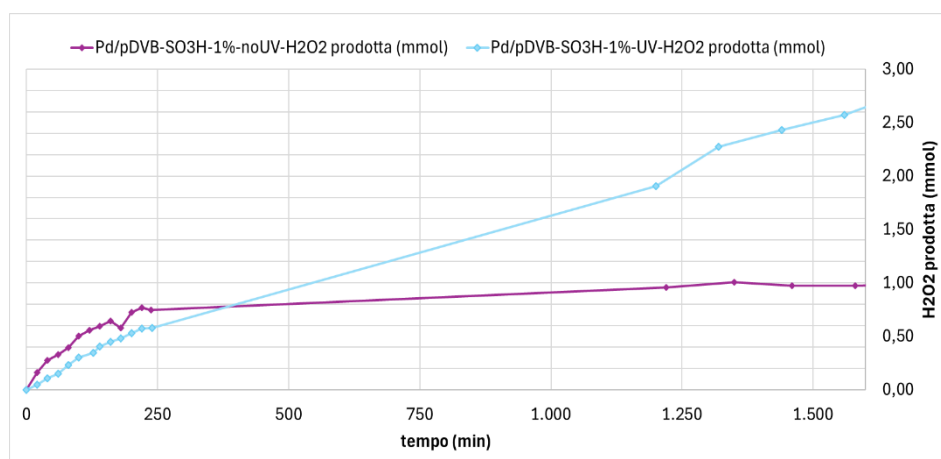


Figura 69: Produzione di acqua ossigenata per i test con Pd/pDVB-SO₃H in assenza (curva viola) ed in presenza (curva azzurra) di radiazione UV.

Tabella 16: Produttività di acqua ossigenata per i test con Pd/pDVB-SO₃H in assenza ed in presenza di radiazione UV.

	Pd/pDVB-SO₃H no UV	Pd/pDVB-SO₃H con UV
	P _{H₂O₂} [mol _{H₂O₂} ·kg _{Pd} ⁻¹ ·h ⁻¹]	P _{H₂O₂} [mol _{H₂O₂} ·kg _{Pd} ⁻¹ ·h ⁻¹]
40'	411	161
80'	299	176
180'	193	160
1440'	40	101

Dalla Tabella 16 è possibile apprezzare come l'irraggiamento UV permetta di ottenere una produttività di acqua ossigenata iniziale inferiore rispetto al test senza irraggiamento (rispettivamente 161 e 411 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 16), che diventa superiore a tempi di reazione più lunghi, (rispettivamente 101 e 40 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 16). Questo suggerisce come il processo di sintesi del perossido di idrogeno, come nel test con Pd/C (Paragrafo 3.4.2.2), sia promosso dalla radiazione UV e sia verosimilmente legato ad una reattività di tipo radicalico a carico della resina.

3.4.5.3 Prestazioni di pDVB-SO₃H, pDVB e Pd/pDVB-SO₃H (2%) con luce UV

Per valutare gli effetti delle nanoparticelle di palladio e dei gruppi solfonici sono stati eseguiti altri test catalitici, con pDVB-SO₃H e con pDVB. In particolare, è stato eseguito un test con pDVB-SO₃H in assenza di irraggiamento UV ed in presenza di idrogeno, analogamente al test con il solo solvente (Paragrafo 3.4.1). Il test è durato tre giorni (72 ore) ed è stato eseguito un prelievo ogni 24 ore, a partire dal primo in corrispondenza del tempo zero. Come atteso, non è stato notato un consumo significativo di idrogeno e non è stata prodotta H₂O₂.

In seguito, sono stati svolti alcuni test catalitici in *condizioni di reazione standard con radiazione UV* (Paragrafo 3.3.3), quindi in assenza di idrogeno ed in condizioni di irraggiamento UV, con 100 mg di pDVB-SO₃H e con 100 mg di pDVB. Poiché in questi esperimenti, a differenza del test con pDVB-SO₃H in assenza di radiazione UV, è stata prodotta acqua ossigenata, si può concludere che la reattività in esame venga attivata specificamente dalla presenza della radiazione UV.

Infine, è stato svolto un altro test in *condizioni di reazione standard con radiazione UV* (Paragrafo 3.3.3) con 100 mg di Pd/pDVB-SO₃H al 2% m/m, con lo scopo di valutare eventuali effetti dovuti alla quantità di palladio presente nel catalizzatore. Le produzioni di idrogeno e di acqua ossigenata per il test con pDVB-SO₃H, pDVB, Pd/pDVB-SO₃H al 2% m/m e, per confronto, Pd/pDVB-SO₃H all'1% m/m sono riportate rispettivamente in Figura 70 e Figura 71.

In Tabella 17 sono invece riportate le produttività di acqua ossigenata ed idrogeno per gli stessi test.

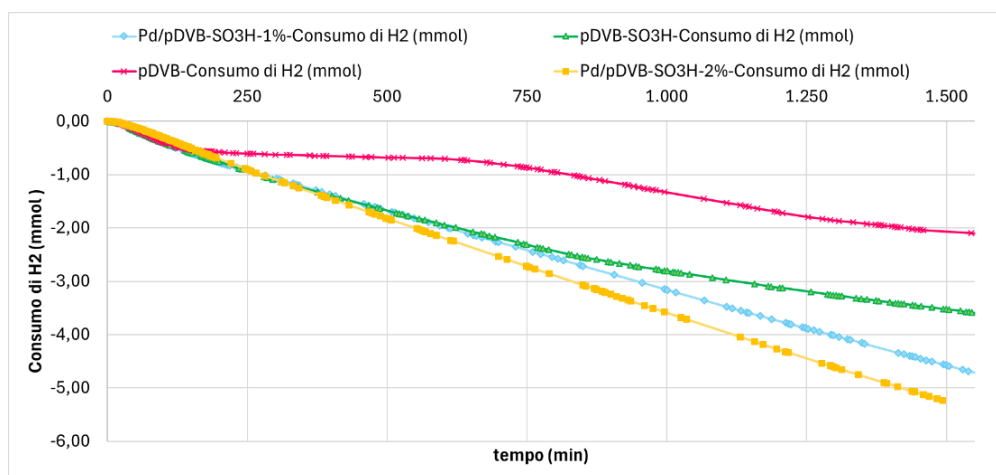


Figura 70: Produzioni di idrogeno per il test con pDVB-SO₃H (curva verde), pDVB (curva rosa), Pd/pDVB-SO₃H al 2% m/m (curva arancione) e, per confronto, per il test Pd/pDVB-SO₃H all'1% m/m con irraggiamento UV (curva azzurra).

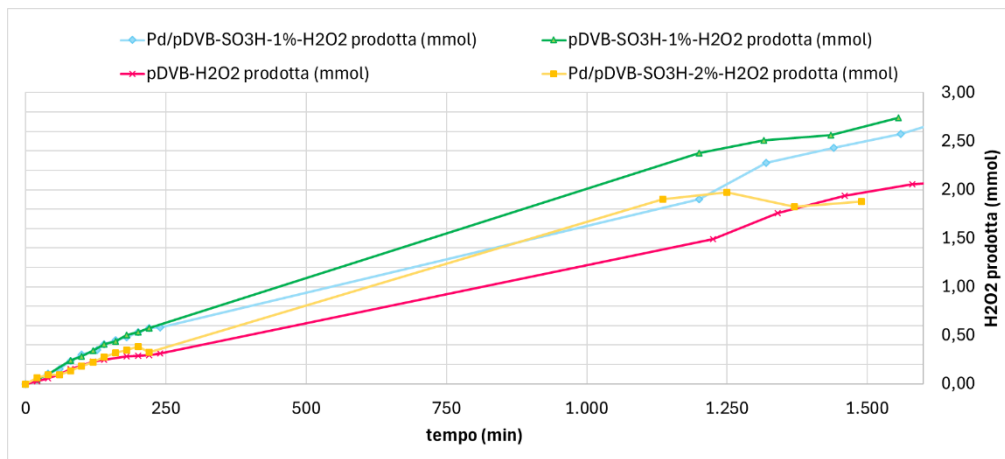


Figura 71: Produzioni di acqua ossigenata per il test con pDVB-SO₃H (curva verde), pDVB (curva rosa), Pd/pDVB-SO₃H al 2% m/m (curva arancione) e, per confronto, per il test Pd/pDVB-SO₃H all'1% m/m con irraggiamento UV (curva azzurra).

Tabella 17: Produttività di idrogeno ed acqua ossigenata per il test con pDVB-SO₃H, pDVB, Pd/pDVB-SO₃H al 2% e, per confronto, per il test Pd/pDVB-SO₃H all'1% con irraggiamento UV.

	$P_{H_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$				$P_{H_2O_2} \left[\frac{\text{mol}_{H_2O_2}}{\text{kg}_{Pd} \cdot \text{h}} \right]$			
	pDVB	pDVB-SO ₃ H	Pd/pDVB-SO ₃ H 1% m/m	Pd/pDVB-SO ₃ H 2% m/m	pDVB	pDVB-SO ₃ H	Pd/pDVB-SO ₃ H 1% m/m	Pd/pDVB-SO ₃ H 2% m/m
40'	180	197	161	116	83	148	161	135
80'	232	238	225	167	115	183	176	98
180'	186	231	230	209	93	169	160	115
1440'	84	144	184	210	79	107	101	75

Anche in questi test si ha una produzione netta di idrogeno (Figura 70), ma gli andamenti non sono rettilinei, tranne che per Pd/pDVB-SO₃H al 2%.

Per il pDVB-SO₃H è possibile stimare una produzione istantanea di idrogeno media pari a 0.14 mmol/h. La produzione cumulativa di idrogeno per il test con pDVB-SO₃H aumenta durante tutto l'esperimento, rallentando leggermente verso fine test per raggiungere un valore di circa 3.5 mmol (produttività da 197 a 144 mol_{H₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 17 e Figura 70).

La produzione di acqua ossigenata, invece, aumenta costantemente fino a raggiungere un valore di circa 2.7 mmol a fine test (Figura 71). Durante il test con il pDVB-SO₃H si verifica una riduzione della produttività di acqua ossigenata nell'arco dell'intero test (da 148 a 107 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 17).

Nel test con pDVB, invece, la velocità di produzione di idrogeno varia nel tempo e non è possibile definire un valore di velocità di produzione istantanea rappresentativo per tutto il test (Figura 70). La produzione cumulativa di idrogeno per pDVB aumenta per tutto il test catalitico, raggiungendo un valore di circa 2.0 mmol a fine test (Figura 70).

La produzione di acqua ossigenata, invece, aumenta costantemente fino a raggiungere un valore di circa 2.0 mmol a fine test (Figura 71). Durante il test si verifica una riduzione della produttività di idrogeno (da 180 a 84 mol_{H₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 17).

Nel test con il Pd/pDVB-SO₃H al 2% l'andamento della produzione di idrogeno è invece più rettilineo e la sua produzione istantanea è pari a 0.22 mmol/h. La produzione cumulativa di idrogeno aumenta linearmente per tutto il test catalitico (produttività da 116 a 210 mol_{H₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 17) e raggiunge un valore di circa 5.2 mmol (Figura 70).

La produzione di acqua ossigenata, invece, aumenta costantemente fino a raggiungere una sorta di *plateau* al valore di circa 1.9 mmol a fine test (Figura 71). Durante il test con il Pd/pDVB-SO₃H al 2% si verifica una riduzione della produttività di acqua ossigenata nel tempo (da 135 a 75 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 17).

Confrontando i test si nota, a fine esperimento, un andamento regolare della produttività dell'idrogeno, che aumenta nell'ordine: pDVB (84 mol_{H₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹), pDVB-SO₃H (144 mol_{H₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹), Pd/pDVB-SO₃H all'1% (184 mol_{H₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹) e Pd/pDVB-SO₃H al 2% (210 mol_{H₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹). Di conseguenza si osserva come la presenza dei gruppi solfonici sia benefica alla formazione dell'acqua ossigenata, in accordo con la reattività radicalica ipotizzata. I gruppi solfonici, infatti, essendo elettrone-attrattori stabilizzano la formazione dei radicali sugli atomi di carbonio benzilici per delocalizzazione elettronica e possono favorire il successivo rilascio dell'acqua ossigenata. Questa ipotesi è supportata anche dai risultati analoghi ottenuti nei test condotti con luce bianca (Paragrafo 3.5.3.3) e di idrogenazione (Paragrafo 3.7.2), nonché dalle misure EPR (Paragrafo 3.8.2.3).

Inoltre, una maggior quantità di palladio nel catalizzatore riduce la produttività di perossido di idrogeno, probabilmente a causa della promozione, insieme alla sintesi diretta, anche dell'idrogenazione di acqua ossigenata ad acqua. Questo aspetto è coerente con l'andamento a *plateau* della produzione di acqua ossigenata con il Pd/pDVB-SO₃H al 2% in corrispondenza del quale la quantità di perossido di idrogeno prodotto nel tempo corrisponde alla quantità che viene consumata.

È stata notata una variazione di colore del catalizzatore pDVB, dopo il recupero a fine test: esso, inizialmente bianco, è diventato giallo/beige, probabilmente a causa di variazioni indotte dalla radiazione UV. Questo processo, noto come "yellowing" o ingiallimento, è attribuibile alla formazione di perossidi ed idroperossidi sul polimero, tramite un meccanismo di autossidazione¹⁰⁶. Questa variazione di colore supporta, indirettamente, una reattività di tipo radicalico che porta alla formazione di perossidi sul materiale polimerico.

3.5 Test preliminari con luce bianca

Sulla base dei risultati dei test catalitici con irraggiamento UV sono state eseguite alcune prove preliminari in presenza di luce bianca, per valutarne gli effetti sulla reattività in condizioni meno drastiche.

3.5.1 Set-up sperimentale per test preliminari con luce bianca

Sebbene il reattore utilizzato per i test con luce bianca sia lo stesso impiegato nei test catalitici standard (Paragrafo 3.3.1), è stato necessario introdurre alcune modifiche (Figura 72, sinistra): nel reattore, infatti, non vengono fatti fluire idrogeno e ossigeno ma aria, che attraversa un contabolle per monitorarne il flusso, e viene aspirata da una pompa. Non sono presenti il criostato e il μ -GC mentre la lampada, a luce bianca, è posizionata all'esterno del reattore (Figura 72, destra).

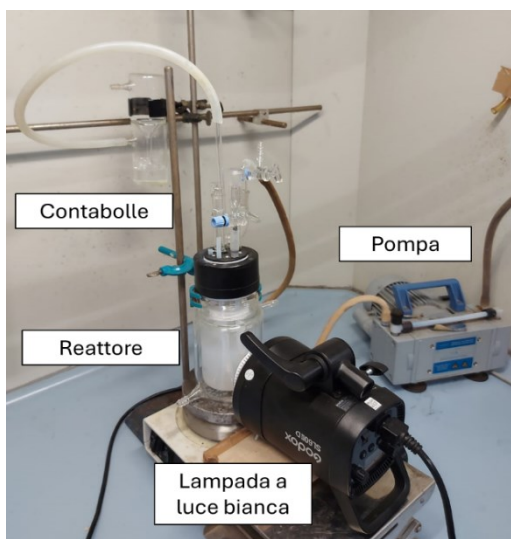


Figura 72: Set-up sperimentale per i test preliminari con luce bianca (a sinistra) e lampada a luce bianca utilizzata (a destra).

Il condizionamento, invece, avviene in modo del tutto analogo ai test catalitici in condizioni standard. Si fluisce aria per circa due ore per ottenere la stabilizzazione della quantità di ossigeno disciolta nel metanolo e contemporaneamente si rigonfia il catalizzatore. Quando quest'ultimo viene inserito nella miscela di reazione, si accende la lampada ed inizia il test, che può durare da 4 a 24 ore. Durante il test si eseguono prelievi della miscela di reazione in tempi variabili a seconda del tipo di test, per determinare la quantità di acqua ossigenata prodotta (Paragrafo 3.2).

3.5.2 Caratteristiche della lampada a luce bianca

La lampada impiegata è una lampada a LED prodotta da Godox ed emette una luce bianca fredda a 5600 K. Si basa su un'emissione RGB quindi la luce bianca è ottenuta dalla somma di tre colori, il rosso, il verde ed il blu. In Figura 73 è riportato lo spettro di emissione al 50% della potenza massima, registrato a 5 cm di distanza.

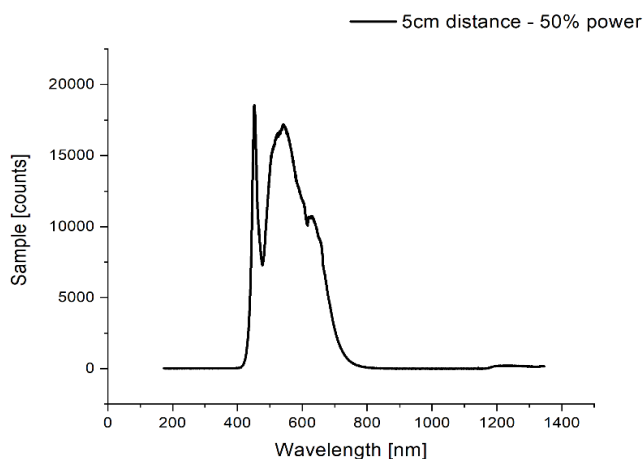


Figura 73: Spettro di emissione della lampada quando funzionante al 50% della sua potenza massima, registrato a 5 cm di distanza.

I valori di irradianza in mW/cm^2 misurati a diverse distanze e diverse potenze¹⁰⁷ sono riportati in Tabella 18. Il posizionamento della lampada avviene a circa 2 cm dal reattore quindi considerando anche lo spessore della camicia si raggiunge una distanza totale di 3-3.5 cm.

Tabella 18: Valori di irradianza in mW/cm^2 misurati a diverse distanze e a diverse potenze della lampada a luce bianca.

Distanza (cm)	Potenza	Irradianza (mW/cm^2)
5	50%	$6.04 \cdot 10^4$
5	75%	$1.15 \cdot 10^5$
5	100%	$1.37 \cdot 10^5$
10	50%	$2.47 \cdot 10^4$
10	75%	$3.56 \cdot 10^4$
10	100%	$3.98 \cdot 10^4$
3.5	70%	$2.11 \cdot 10^5$

3.5.3 Risultati dei test preliminari con luce bianca

Sono stati eseguiti tre test in presenza di luce bianca e con aria, impiegando come catalizzatori pDVB-SO₃H, pDVB e AC.

3.5.3.1 Prestazioni di pDVB-SO₃H

La produzione di acqua ossigenata ottenuta nel test svolto con pDVB-SO₃H è riportata in Figura 74.

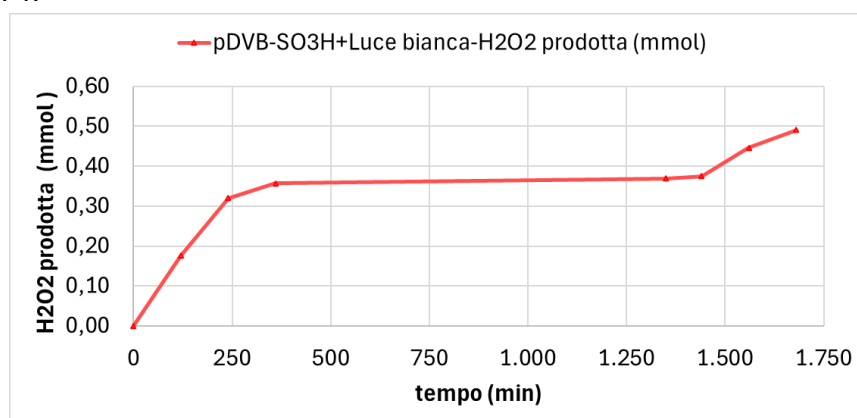


Figura 74: Produzione di acqua ossigenata del test svolto con 100 mg di pDVB-SO₃H con luce bianca e aria.

Mentre in Tabella 19 sono riportati le produttività di acqua ossigenata per il test.

Tabella 19: Produttività di acqua ossigenata del test svolto con pDVB-SO₃H con luce bianca e aria.

	$P_{H_2O_2}$ [$mol_{H_2O_2} \cdot kg_{Pd}^{-1} \cdot h^{-1}$]	$P'_{H_2O_2}$ [$\mu mol_{H_2O_2} \cdot h^{-1}$]
40'	90	88
80'	61	60
180'	16	16
1440'	18	18

La produzione di acqua ossigenata aumenta velocemente ad inizio reazione e poi cresce più lentamente (Figura 74) fino a raggiungere un valore di 0.5 mmol a fine test. Di conseguenza, la produttività di acqua ossigenata diminuisce lungo il test (da 90 a 18 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}⁻¹·h⁻¹, Tabella 19).

3.5.3.2 Prestazioni di pDVB e AC

Entrambi i test, della durata di un giorno, sono stati svolti con 100 mg di catalizzatore (pDVB o AC). Poiché tutti i prelievi di entrambi i test sono risultati incolori dopo l'aggiunta del TiOSO₄/H₂SO₄ non è stata prodotta acqua ossigenata (Paragrafo 3.5.3.1).

3.5.3.3 Confronto dei test con luce bianca

Dai risultati di questi test è possibile concludere che la reattività indotta dalla presenza della luce bianca dipende dal materiale: la produzione di acqua ossigenata è maggiore nel caso del pDVB-SO₃H rispetto a pDVB, analogamente a quanto è stato osservato nei test con radiazione UV (Paragrafo 3.4.5.3). Ciò conferma che la reattività è favorita dalla presenza dei gruppi solfonici e questo aspetto è in accordo con il meccanismo radicalico proposto (Paragrafo 1.9.2). I gruppi solfonici, infatti, sono elettron-attrattori e possono stabilizzare i radicali benzilici per delocalizzazione elettronica e favorire successivamente l'attacco dell'ossigeno molecolare per formare il radicale perossido (Figura 75)¹⁰⁸ secondo una reattività simile a quella già nota per il cumene solfonato¹⁰⁹ ed il polistirene solfonato¹¹⁰.

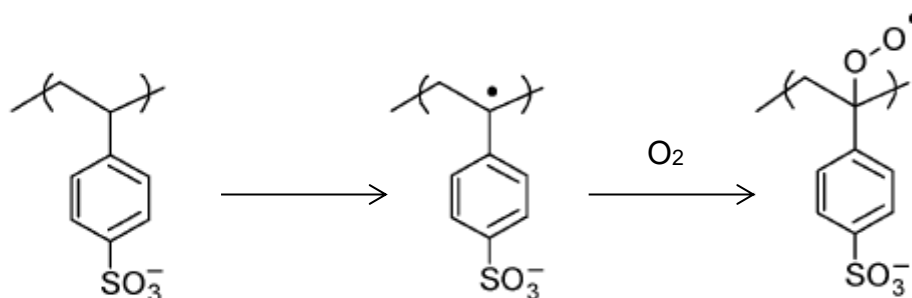


Figura 75: Formazione di radicali sul carbonio benzilico di un anello solfonato e successivo attacco dell'ossigeno con formazione del radicale perossido.

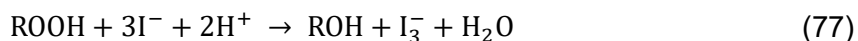
Il radicale perossido può estrarre facilmente un atomo di idrogeno da una molecola di metanolo per formare l'idroperossido corrispondente; esso può formare acqua ossigenata estraendo un atomo di idrogeno dal metanolo o dal supporto polimerico. È probabile che, nel caso del pDVB-SO₃H, il distacco sia facilitato dalla presenza dei gruppi solfonici; al contrario, nel caso di pDVB non solfonato, il materiale polimerico può arricchirsi in perossidi durante la reazione, senza che possano rilasciare acqua ossigenata in soluzione. Queste ipotesi sono consistenti con i risultati ottenuti dalle prove di determinazione dei perossidi mediante titolazione iodometrica (Paragrafo 3.6.2.4).

La formazione di queste specie è favorita dall'irraggiamento con luce visibile: in letteratura, infatti, è riportato che lasciando sotto agitazione del pDVB-SO₃H mesoporoso in metanolo per qualche giorno in presenza di aria si producono quantità misurabili di acqua ossigenata⁸⁴. La quantità di acqua ossigenata prodotta, tuttavia, è inferiore a quella ottenuta in presenza di irraggiamento con luce visibile: ciò significa che la radiazione promuove la formazione del perossido di idrogeno. A questo proposito, bisogna considerare anche la capacità dei materiali di assorbire la radiazione: il pDVB è bianco quindi, assorbirà una minima parte della radiazione, mentre il pDVB-SO₃H, marroncino, e il AC, nero, presenteranno un assorbimento decisamente superiore.

Questo aspetto potrebbe incidere significativamente sulla formazione di perossidi e la quantificazione di queste specie può fornire informazioni utili per capire la reattività di questi materiali (Paragrafo 3.6).

3.6 Determinazione dei perossidi

Poiché il meccanismo radicalico ipotizzato per spiegare la reattività dei materiali polimerici prevede la formazione di perossidi ed idroperossidi come intermedi (Paragrafo 1.9.2), buona parte di questo lavoro di Tesi è stata dedicata alla ricerca di un metodo per la determinazione di queste specie. In letteratura è riportato che i perossidi possono reagire con gli anioni ioduro per generare anioni triioduro¹¹¹, secondo l'Equazione 77.



Per determinare quantitativamente lo ione triioduro sono riportate diverse metodologie, le più comuni delle quali sono la determinazione spettrofotometrica UV-Vis e la titolazione iodometrica.

In tutte le procedure sperimentali che verranno descritte nei Paragrafi 3.6.1 e 3.6.2, l'impiego dell'isopropanolo viene preceduto dallo stesso test per i perossidi utilizzato per il THF con Na₂MoO₄ e KI, per evitare di sovrastimare la quantità di perossidi presente nel materiale polimerico (Paragrafo 5.3.1). Poiché non è mai stata rilevata la presenza di perossidi, non è mai stato necessario eseguire una purificazione utilizzando la colonna di allumina (Paragrafo 5.3.1).

3.6.1 Determinazione dei perossidi per via spettrofotometrica

Secondo quanto riportato in letteratura¹¹¹ è possibile determinare quantitativamente lo ione triioduro prodotto dall'ossidazione dell'anione ioduro (Equazione 77) tramite analisi spettrofotometrica. Lo iodio elementare, infatti, presenta un picco di assorbimento a 355 nm con un coefficiente di assorbimento $\epsilon=2.5 \cdot 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}^{-1}$ ed un picco di assorbimento secondario a 288 nm.

3.6.1.1 Calibrazione

La calibrazione è stata eseguita preparando una soluzione madre ($C_M = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) di iodio in una soluzione alcol isopropilico/acido acetico/acqua (20.6/1.4/7.8). Poiché durante questo procedimento sono state riscontrate alcune difficoltà nella dissoluzione dello iodio nella miscela idroalcolica, sono state valutate quattro strategie diverse. Le prime due prove sono state eseguite preparando inizialmente la soluzione idroalcolica e sciogliendo successivamente lo iodio in essa, prima in assenza e poi in presenza di un eccesso di anioni ioduro: in queste prove, lo iodio si scioglie molto lentamente e si ottiene la dissoluzione completa solo dopo aver lasciato sotto agitazione per tre giorni. Provando a sciogliere lo iodio prima in acqua non si ottiene la dissoluzione completa dello iodio stesso. Infine, sciogliendo lo iodio prima in alcol isopropilico e aggiungendo in un secondo momento l'acqua e l'acido acetico, per ottenere la soluzione idroalcolica richiesta per la misura dei perossidi, si ottiene la completa dissoluzione dello iodio in meno di un'ora e la formazione di una soluzione arancione/rossa (Figura 76).

A partire da questa soluzione per diluizione sono state ottenute le soluzioni necessarie alla calibrazione. Le diluizioni eseguite per ottenere le soluzioni standard sono riportate in Tabella 20.



Figura 76: Soluzione madre di iodio impiegata nella calibrazione.

Tabella 20: Diluizioni della soluzione madre $2 \cdot 10^{-3}$ M effettuate per ottenere le soluzioni di calibrazione e relative concentrazioni.

Soluzione	Diluizione	Concentrazione
1	1:2	$1.0 \cdot 10^{-3}$ M
2	1:5	$4.0 \cdot 10^{-4}$ M
3	1:10	$2.0 \cdot 10^{-4}$ M
4	1:20	$1.0 \cdot 10^{-4}$ M
5	1:25	$8.0 \cdot 10^{-5}$ M
6	1:100	$1.0 \cdot 10^{-5}$ M

È stato anche preparato un bianco, come soluzione alcol isopropilico/acido acetico/acqua nelle stesse proporzioni ed è stata eseguita la misura UV-Vis.

3.6.1.2 Preparazione campione per analisi spettrofotometrica

Per preparare il campione sono state impiegate diverse strategie (Paragrafi 5.8.1.2 e 5.8.1.3). Inizialmente, la preparazione è stata eseguita come descritto da Carlsson e Wiles¹¹²: il campione viene sospeso in una soluzione concentrata di ioduro di sodio in alcol isopropilico contenente anche alcol isopropilico e acido acetico e portato a riflusso per 5 minuti; si raffredda e si filtra la miscela per rimuovere il solido, si porta a volume noto e si esegue la misura UV-Vis.

Come secondo tentativo, la preparazione è stata eseguita secondo la metodica riportata da Cruz et. al.¹¹¹: il campione viene sospeso in una miscela di alcol isopropilico/acido acetico e dopo aver scaldato a riflusso si aggiunge la soluzione concentrata di ioduro di sodio in alcol isopropilico: dopo 15 minuti, si raffredda e si filtra e, infine, si porta a volume noto prima di raccogliere la misura UV-Vis.

Le due procedure prevedono lo stesso set-up sperimentale (Figura 77) ma differiscono per il momento di aggiunta dello ioduro e per il tempo di riflusso. Il momento di aggiunta dello ioduro influisce sulle caratteristiche della miscela ottenuta. Con la prima procedura impiegata, in cui lo ioduro viene aggiunto prima di portare a riflusso, si ottiene una soluzione debolmente colorata con il materiale fortemente colorato di rosso: è probabile che quest'ultimo, in qualche modo, trattenga il prodotto colorato al suo interno in seguito all'ossidazione e ne rilasci solo piccola parte in soluzione. Al contrario, con la seconda procedura, questo problema non si verifica: il solido resta del colore originale mentre la soluzione è diventata gialla o rossa. Per queste ragioni, la seconda procedura è stata preferita alla prima.

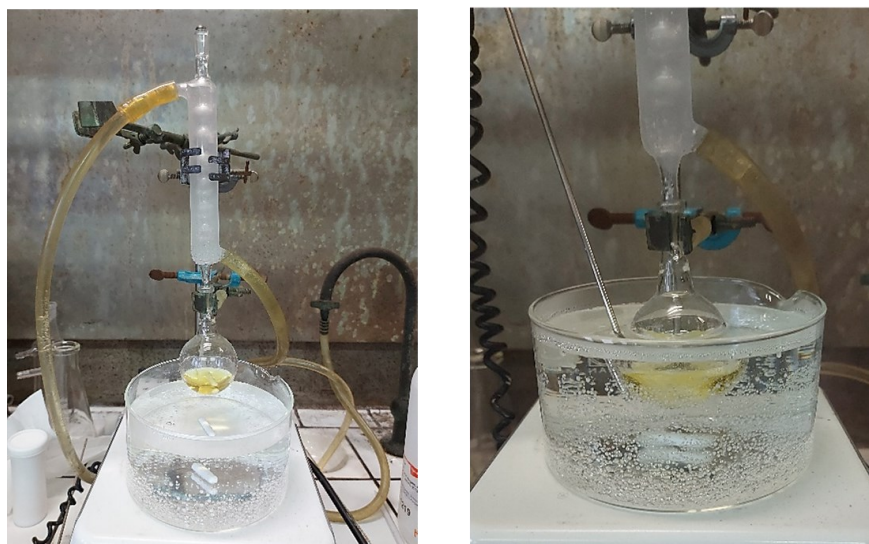


Figura 77: Set-up sperimentale impiegato nella preparazione del campione (a sinistra); dettaglio sul pallone (a destra);

3.6.1.3 Problemi dell'analisi spettrofotometrica

Questo metodo presenta, però, alcuni problemi. In primo luogo, gli spettri UV-Vis variano nel tempo: ripetendo le misure a distanza di qualche giorno si registrano variazioni importanti nell'intensità dei segnali di assorbimento. In Figura 78 sono riportati gli spettri di una soluzione di calibrazione (soluzione 1, Tabella 20) misurata di fresco (curva blu), dopo 4 giorni (curva verde) e dopo 8 giorni (curva viola).

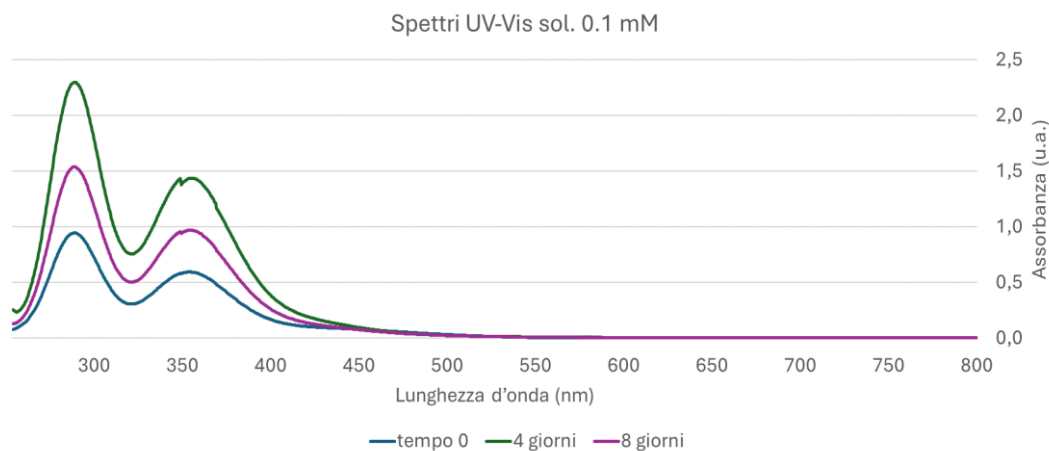


Figura 78: Spettri UV-Vis della soluzione di calibrazione $1.0 \cdot 10^{-3}$ M raccolti appena averla preparata (curva blu), dopo 4 giorni (curva verde) e dopo 8 giorni (curva viola).

Questa variazione significativa nel tempo rende impossibile una determinazione quantitativa affidabile della concentrazione di iodio e può essere spiegata con l'instaurarsi di un equilibrio di conversione del triioduro in iodio e ioduro, secondo quanto riportato nell'Equazione 78.



Questo equilibrio risulta molto veloce¹¹³ e la sua costante di equilibrio dipende dalle capacità coordinanti del solvente¹¹⁴: in acqua, ad esempio, la costante è pari a 740 M^{-1} . Il secondo problema risiede nella preparazione della soluzione concentrata (200 g/L) di NaI: essa, appena si scioglie il sale, diventa gialla, a causa dell'ossidazione dello ioduro a iodio ad opera dell'ossigeno atmosferico disciolto in soluzione. La presenza dell'ossigeno genera un'ulteriore complicazione al termine del periodo di reflusso:

durante il raffreddamento prima della filtrazione e della titolazione, la miscela continua a cambiare colore, diventando progressivamente più rossa e infine marrone. Questo problema, dovuto ancora alla presenza dell'ossigeno che ossida lo ioduro in eccesso, porta ad un errore importante nell'analisi spettrofotometrica.

Per queste ragioni è stata modificata la procedura e la determinazione quantitativa è stata svolta mediante titolazione iodometrica e non più tramite misura UV-Vis e la reazione dei perossidi con la soluzione di ioduro è stata condotta in atmosfera inerte.

3.6.2 Determinazione dei perossidi mediante titolazione iodometrica

3.6.2.1 Preparazione del campione per la titolazione iodometrica

Per preparare il campione è stata impiegata la procedura descritta da Cruz et. al¹¹ modificata per evitare l'ossidazione dello ioduro a iodio. A questo proposito, l'isopropanolo, utilizzato come solvente, è stato degassato mediante gorgogliamento prolungato di un gas inerte (argon o azoto) prima della dissoluzione di NaI. Inoltre, tutti gli stadi della procedura sono stati eseguiti in atmosfera di gas inerte, in modo da escludere l'ossigeno atmosferico dall'ambiente di reazione. Il campione è stato posto in un reattore incamiciato dotato di rubinetto con la miscela di alcol isopropilico/acido acetico ed è stato scaldato a riflusso in atmosfera di argon o azoto applicando una vescica da gas sul ricadere (Figura 79).



Figura 79: Set-up sperimentale per la preparazione dei campioni per le titolazioni iodometriche (a sinistra); particolare sul reattore (a destra).

La soluzione 200 g/L di ioduro di sodio in alcol isopropilico è stata a sua volta preparata in atmosfera di argon o azoto in linea di Schlenk e la quantità necessaria è stata prelevata con una siringa in controflusso del gas e trasferita all'interno del reattore incamiciato tramite il rubinetto. Dopo aver atteso 15 minuti la miscela è stata raffreddata e filtrata in modo da rimuovere il solido. Durante il tempo di raffreddamento, a differenza delle procedure svolte in assenza di gas inerte, la miscela non ha cambiato colore, ma ha mantenuto quello raggiunto al termine della reazione. La differenza di colore della stessa miscela dopo il periodo di raffreddamento senza gas inerte, e quindi esposta all'aria, ed in presenza del gas inerte è rappresentata in Figura 80.



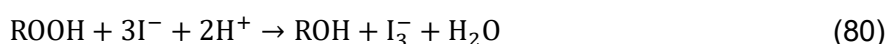
Figura 80: Colore dello stesso campione dopo il periodo di raffreddamento e prima della filtrazione condotto all'aria (a sinistra) ed in atmosfera inerte (a destra).

3.6.2.2 Titolazione iodometrica

Inizialmente è stata preparata la soluzione di tiosolfato di sodio impiegato come titolante, per diluizione 1:10 di una soluzione Normex $1.00 \cdot 10^{-2}$ M (Paragrafo 5.8.2.2). Successivamente è stata preparata la salda d'amido all'1% in acqua (Paragrafo 5.8.2.3), che è stata testata sulla soluzione madre di iodio preparata in precedenza (Paragrafo 3.6.1.1) per controllarne l'efficacia in soluzione idroalcolica: non è stata notata nessuna variazione di colore ma solo un intorbidimento della miscela, dovuto alla precipitazione dell'amido. Per questo, tutte le titolazioni sono state eseguite in assenza della salda d'amido ed il punto di fine titolazione è stato identificato dalla scomparsa della colorazione giallo-arancio della soluzione, dovuta alla presenza dell'anione triioduro. La reazione di titolazione¹¹⁵ è rappresentata dall'Equazione 79.



dove l'I⁻ viene prodotto secondo l'Equazione 80.



Dal volume di tiosolfato si ottengono le moli di tiosolfato (n_{tuo}) che corrispondono al doppio di quelle di triioduro (n_{tri}) e al doppio di quelle di perossidi (n_{per}) come riportato nell'Equazione 81.

$$n_{tuo} = 2 \cdot n_{tri} = 2 \cdot n_{per} \quad (81)$$

Da cui le moli di perossidi vengono calcolate secondo l'Equazione 82.

$$n_{per} = n_{tri} = \frac{1}{2} n_{tuo} \quad (82)$$

Le moli di perossidi vengono normalizzate per la massa in grammi di catalizzatore, in modo da permettere il confronto tra titolazioni di quantità di campione diverse.

3.6.2.3 Preparazione dei campioni trattati con perossido di idrogeno

Per preparare campioni di materiale polimerico che siano analoghi a quelli che si ottengono al termine di un test catalitico di sintesi diretta, 10 mg di resina sono stati sospesi in 30 mL di una soluzione di acqua ossigenata 5 mM in metanolo: in questo modo, la quantità di materiale ed il volume di soluzione sono scalati 1:10 rispetto alle

condizioni di reazione, mentre il loro rapporto risulta invariato. Il campione è stato lasciato reagire per un tempo variabile da 24 ore a 65 ore (Tabella 21).

Tabella 21: Tempi di reazione dei campioni trattati con perossido di idrogeno.

Materiale	Tempo di reazione (h)
pDVB	24
pDVB-SO ₃ H	24
pDVB	65
pDVB-SO ₃ H	65

Infine, il solido è stato recuperato per filtrazione, trattato come descritto nel Paragrafo 3.6.2.1 e sottoposto a titolazione iodometrica.

3.6.2.4 Risultati delle titolazioni iodometriche

In questo lavoro di Tesi sono stati titolati diversi campioni e dai valori ottenuti per i materiali a base di pDVB sono stati calcolati i rapporti tra le moli di anelli accessibili (n_{AA}) o totali (n_{AT}) (Paragrafo 3.1.4) e le moli di perossidi (n_{per}) ottenuti dalla titolazione, rispettivamente R_{AA} ed R_{AT} , secondo le Equazioni 83 e 84.

$$R_{AA} = n_{AA}/n_{per} \quad (83)$$

$$R_{AT} = n_{AT}/n_{per} \quad (84)$$

n_{AA} è stato determinato sulla base della capacità di scambio dei materiali polimerici. Infatti, mediante solfonazione con H₂SO₄ di materiali stirenici è possibile inserire un gruppo solfonico per ciascun anello aromatico accessibile. Il numero di anelli totali è stato, invece, determinato sulla base della formula bruta del materiale, attesa sulla base della composizione della miscela monomerica e del grado di solfonazione del materiale. I risultati ottenuti dalle titolazioni sono riportati in Tabella 22.

Tabella 22: Risultati delle titolazioni iodometriche e rapporti tra moli di anelli accessibili o totali e moli di perossidi; i materiali con la sigla "NT" sono quelli "non trattati", ovvero che non hanno subito trattamenti prima di essere titolati.

Materiale titolato	Trattamento subito	Massa (mg)	Moli perossidi/massa materiale (μmol/g)	R_{AA}	R_{AT}
pDVB	NT	13.5	143	15	45
pDVB	24h con H ₂ O ₂	10.9	46	45	138
pDVB	65h con H ₂ O ₂	11.1	63	33	101
pDVB	Test 24h con luce bianca	10.2	114	18	56
pDVB-SO ₃ H	NT	11.5	149	14	43
pDVB-SO ₃ H	24h con H ₂ O ₂	10.8	155	13	41
pDVB-SO ₃ H	65h con H ₂ O ₂	12.1	242	9	26
pDVB-SO ₃ H	Test 24h con luce bianca	5.1	763	3	8
Pd/pDVB-SO ₃ H	NT	10.4	440	5	14
AC	NT	13.1	1057	-	-

AC	Test 4h con luce bianca	6.6	2477	-	-
AC	Test con luce UV	11.1	1045	-	-
Pd/C	NT	11.3	876	-	-

Osservando i risultati in Tabella 22 è possibile notare come tutti i materiali titolati contengano perossidi anche prima di essere sottoposti a test catalitici o essere trattati con acqua ossigenata. Questi perossidi, probabilmente, si formano per la semplice esposizione del materiale all'ossigeno dell'aria, durante l'essiccamento in stufa e la conservazione. Alcuni fattori quali il contenitore utilizzato, il tempo di conservazione, la temperatura e l'esposizione alla luce probabilmente influiscono sulla quantità di perossidi generata nel materiale. Il materiale contenente il palladio, inoltre, è più ricco in perossidi rispetto a quelli che non lo contengono (440 $\mu\text{mol/g}$ per Pd/pDVB-SO₃H, 149 $\mu\text{mol/g}$ per pDVB-SO₃H e 143 $\mu\text{mol/g}$ per pDVB, Tabella 22). Come atteso, la quantità di perossidi aumenta all'aumentare del tempo di reazione in acqua ossigenata (da 24 a 65 h), sia nei campioni di pDVB (da 46 a 63 $\mu\text{mol/g}$, Tabella 22) che per quelli di pDVB-SO₃H (da 155 a 242 $\mu\text{mol/g}$, Tabella 22) e l'aumento è di un fattore paragonabile (Equazioni 85 e 86).

$$F_{\text{pDVB}} = \frac{n_{\text{pDVB},65\text{h}}}{n_{\text{pDVB},24\text{h}}} = \frac{63}{46} = 1.4 \quad (85)$$

$$F_{\text{pDVB-SO}_3\text{H}} = \frac{n_{\text{pDVB-SO}_3\text{H},65\text{h}}}{n_{\text{pDVB-SO}_3\text{H},24\text{h}}} = \frac{242}{155} = 1.6 \quad (86)$$

A parità di tempo di reazione con l'acqua ossigenata, invece, i campioni solfonati sono più ricchi in perossidi di quelli non solfonati (155 verso 46 $\mu\text{mol/g}$ per 24 ore di reazione e 242 verso 63 $\mu\text{mol/g}$ per 65 ore di reazione, Tabella 22). Questa evidenza è in accordo con la maggiore stabilità dei radicali benzilici e quindi della loro maggiore reattività con ossigeno, a causa dell'effetto elettron-attrattore dei gruppi solfonici.

I campioni trattati con luce bianca presentano lo stesso andamento: quello solfonato contiene più perossidi di quello non funzionalizzato (763 verso 114 $\mu\text{mol/g}$, Tabella 22). Questi risultati confermano quanto osservato in termini di produzione di perossido di idrogeno nei test catalitici con radiazione UV (Paragrafo 3.4.5.3) e nel test con luce bianca (Paragrafo 3.5.3).

Il pDVB-SO₃H trattato con luce bianca, inoltre, presenta una quantità di perossidi maggiore rispetto a quello non trattato (763 contro 146 $\mu\text{mol/g}$, Tabella 22) mentre in pDVB la quantità di perossidi diminuisce leggermente (143 contro 114 $\mu\text{mol/g}$, Tabella 22). Nei test con luce bianca, infatti, era stato osservato un comportamento diverso pDVB-SO₃H e pDVB: in particolare solo il primo aveva prodotto quantità misurabili di acqua ossigenata (Paragrafi 3.5.3.1 e 3.5.3.2). Questo comportamento è consistente con la maggiore stabilità dei radicali che si formano sul materiale solfonato, grazie alla presenza dei gruppi solfonici, e che possono essere rigenerati facilmente nel tempo; è ragionevole quindi che i perossidi presenti sul pDVB vengano rilasciati più difficilmente dal materiale come acqua ossigenata rispetto a pDVB-SO₃H, in accordo con i risultati dei test catalitici.

Anche il carbone attivo si arricchisce in perossidi in seguito al trattamento con la luce bianca (2477 verso 1057 $\mu\text{mol/g}$, Tabella 22) ma, nel test, non ha prodotto quantità misurabili di acqua ossigenata (Paragrafo 3.5.3.2). Il carbone attivo è un materiale amorfo con area superficiale molto elevata e, di conseguenza, con una struttura altamente difettiva, che presenta sulla superficie specie radicaliche diverse (Paragrafo

3.8.2.2). Tuttavia, tali radicali sono decisamente meno stabili rispetto ai radicali benzilici presenti sui polimeri stirenici, in particolare su pDVB-SO₃H che presenta anelli solfonati e una struttura particolarmente tensionata: nel caso del carbone attivo risulta più difficile la decomposizione di perossidi per formare acqua ossigenata a causa della conseguente formazione di radicali al carbonio relativamente poco stabili.

3.7 Test di idrogenazione

Sulla base dei risultati delle titolazioni iodometriche (Paragrafo 3.6.2.4) è stato possibile comprendere come i materiali si arricchiscano in perossidi durante la loro conservazione, anche senza che vengano trattati in alcun modo. Allo scopo di valutare la capacità di questi perossidi di generare l'acqua ossigenata sono stati eseguiti test di idrogenazione, in cui viene fornito idrogeno al sistema per favorirne la formazione. Sono stati svolti diversi test preliminari variando il tempo di reazione, il tipo di catalizzatore, la presenza o meno di fase metallica e il tempo di conservazione prima del test.

3.7.1 Procedura di idrogenazione

Il solido è stato inserito in un'autoclave di vetro con metanolo e trattato con azoto per rimuovere l'aria dallo spazio di testa. L'autoclave è stata chiusa e pressurizzata a 2 bar con H₂ e queste condizioni sono state mantenute per un tempo variabile a seconda del test. Al termine della reazione, un campione di miscela di reazione è stato trattato come per un test catalitico standard, per determinare la concentrazione di acqua ossigenata (Paragrafo 3.2).

3.7.2 Risultati dei test di idrogenazione

3.7.2.1 Test a diversi tempi di reazione

Sono stati eseguiti test con 100 mg di Pd/C (essiccato 4 mesi prima) in 30 mL di metanolo per tempi di reazione di 5, 15, 30 e 120 minuti. I dettagli sperimentali sono riportati in Tabella 23.

Tabella 23: Dettagli sperimentali dei test di idrogenazione con Pd/C a diversi tempi di reazione.

Massa (mg)	Durata test (min)	Temperatura (°C)	Variazione di pressione ΔP (bar)	H ₂ O ₂ prodotta (μ mol)
100.0	5	32	-0,27	0.0
100.0	15	33	↓	21.1
98.5	30	32	-0,40	0.0
99.2	120	35	↓	2.3

I test da 30 e 120 minuti hanno permesso di registrare una variazione della pressione durante l'esperimento: essa diminuisce repentinamente nei primi 5 minuti di reazione, scende più lentamente nei successivi 5 minuti e infine si stabilizza almeno fino ai 15 minuti. La caduta di pressione nella fase iniziale dell'esperimento è in parte dovuta alla dissoluzione dell'idrogeno nel metanolo. Questa circostanza potrebbe anche spiegare l'assenza di quantità misurabili di acqua ossigenata nel test della durata di 5 minuti: è possibile che la quantità di idrogeno non sia sufficiente per liberare l'acqua ossigenata. Nel test a 15 minuti si osserva la massima produzione di perossido di idrogeno, probabilmente perché esso si è appena formato e deve ancora essere idrogenato. A 30

minuti e a 120 minuti la quantità di acqua ossigenata prodotta è piccola o non misurabile, probabilmente perché ne viene idrogenata una quantità significativa. Infatti, in questo intervallo di tempo si registra una continua riduzione della pressione di idrogeno, dovuta al suo continuo consumo. Date le migliori prestazioni, tutti i test successivi sono stati svolti con una durata di reazione di 15 minuti.

3.7.2.2 Test con catalizzatori con diversa conservazione

Le titolazioni iodometriche hanno mostrato come anche i materiali non sottoposti a test siano ricchi in perossidi (Paragrafo 3.6.2.4). Per valutare un eventuale effetto del tempo di conservazione sulla quantità di acqua ossigenata che viene prodotta per idrogenazione dei materiali, sono state confrontate le prestazioni di un test della durata di 15 minuti di un campione Pd/C essiccato in stufa a 110°C la notte precedente (indicato come Pd/C “nuovo”) con quelle di un campione di Pd/C essiccato 4 mesi prima e conservato all’aria in un tubo falcon chiuso (indicato come Pd/C “vecchio”). I dettagli sperimentali sono riportati in Tabella 24.

Tabella 24: Dettagli sperimentali dei test di idrogenazione con Pd/C con diversa conservazione.

Test	Massa (mg)	Temperatura (°C)	Variazione di pressione ΔP (bar)	H ₂ O ₂ prodotta (μmol)
Pd/C vecchio	100.0	33	↓	21.1
Pd/C nuovo	101.5	31	-0.14	0.0

Si nota come il catalizzatore conservato all’aria e alla luce nel tubo falcon produca acqua ossigenata, verosimilmente a causa della presenza di una quantità significativa di perossidi, come osservato nella titolazione iodometrica (876 $\mu\text{mol/g}$, Paragrafo 3.6.2.4). È possibile che il trattamento a 110°C sia sufficiente per formarne di nuovi come indicato dalla caratterizzazione EPR (Paragrafo 3.8.2.1) ma che essi non siano in grado di generare quantità misurabili di perossido di idrogeno nemmeno in condizioni di idrogenazione.

3.7.2.3 Test in ambiente acido

I test di durata superiore (30 e 120 minuti) hanno mostrato come l’acqua ossigenata formata a 15 minuti, venga idrogenata per tempi di reazione prolungati. Per cercare di limitare la reazione parassita è stato eseguito un test aggiungendo solfato di titanile nella miscela di reazione, in modo da complessare l’acqua ossigenata appena generata e stabilizzarla nei confronti dell’idrogenazione ad acqua. Il test è stato svolto con 100 mg di Pd/C (essiccato 4 mesi prima) in 30 mL di metanolo ed è stato aggiunto 1.5 mL di TiOSO₄/H₂SO₄ (27-30%). Per verificare l’effetto dell’acidità introdotta è stato eseguito un test di riferimento introducendo in soluzione una quantità di H₂SO₄ pari a quella presente nella miscela di reazione contenente TiOSO₄. Entrambi i test hanno avuto una durata di 15 minuti. I dettagli sperimentali sono riportati in Tabella 25.

Tabella 25: Specifiche sperimentali dei test di idrogenazione con Pd/C aggiunto $\text{TiOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ o H_2SO_4 .

Test	Reagenti aggiunti	Massa (mg)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Variazione di pressione ΔP (bar)	H_2O_2 prodotta (μmol)
Pd/C	1.5 mL di $\text{TiOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$	101.7	34	↑	0.0
Pd/C	1.5 mL di H_2SO_4 (30%)	101.3	32	+0.28	0.0

Entrambi i test non hanno prodotto quantità misurabili di acqua ossigenata e hanno mostrato un aumento di pressione. L'effetto osservato è perciò dovuto all'acido solforico, che promuove la dismutazione di acqua ossigenata ad acqua ed ossigeno molecolare. Questa ipotesi è confermata dall'aumento della pressione registrato durante il test, diversamente da tutti i test precedenti che sono caratterizzati dalla sua diminuzione.

3.7.2.4 Test in assenza di fase metallica

Allo scopo di valutare il contributo del solo AC rispetto al Pd/C è stato eseguito un test di 15 minuti con 100 mg di AC, essiccato 4 mesi prima lo stesso giorno del Pd/C e conservato nello stesso modo. I dettagli sperimentali del test insieme a quello con Pd/C per confronto sono riportati in Tabella 26.

Tabella 26: Dettagli sperimentali dei test di idrogenazione con AC e, per confronto, con Pd/C conservati nello stesso modo.

Test	Massa (mg)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Variazione di pressione ΔP (bar)	H_2O_2 prodotta (μmol)
AC	99.3	33	+0.06	0.0
Pd/C	100.0	33	↓	21.1

Il test con AC non ha prodotto quantità misurabili di acqua ossigenata ed è stato accompagnato da un aumento di pressione. Questo risultato è analogo a quanto osservato nel test svolto con AC e luce bianca, in cui non è stato ottenuto perossido di idrogeno (Paragrafo 3.5.3.2). La sua produzione, infatti, è risultata significativa solo nei test con radiazione UV (Paragrafo 3.4.3), sebbene la titolazione indichi la presenza di perossidi nel materiale (Paragrafo 3.6.2.4). Questo suggerisce come, probabilmente, i perossidi che si formano su AC siano in grado di generare acqua ossigenata solo in condizioni di reazione più drastiche, come ad esempio in presenza di radiazione UV, nonostante esso si arricchisca ulteriormente in condizioni di irraggiamento con luce bianca, in accordo con i risultati delle titolazioni e della caratterizzazione EPR (Paragrafi 3.6.2.4 e 3.8.2.2).

3.7.2.5 Test con materiali a base di pDVB

Sono stati eseguiti, infine, diversi test di idrogenazione con 100 mg di catalizzatori a base di pDVB, tutti della durata di 15 minuti. I materiali sono stati conservati nello stesso modo, ma per tempi diversi, a seconda del momento della loro preparazione. I dettagli sperimentali dei test di idrogenazione eseguiti sono riportati in Tabella 27.

Tabella 27: Dettagli sperimentali dei test di idrogenazione con diversi catalizzatori a base di pDVB conservati nello stesso modo.

Catalizzatore	Tempo di conservazione	Massa (mg)	Temperatura (°C)	Variazione di pressione ΔP (bar)	H ₂ O ₂ prodotta (μmol)
pDVB	4 mesi	97.2	31	+0.09	3.3
pDVB-SO ₃ H	3 mesi	103.3	31	0.00	3.7
Pd/pDVB-SO ₃ H (1%) (lotto 1.1)	3 mesi	104.5	33	↓	446.1
Pd/pDVB-SO ₃ H (1%) (lotto 1.2)	2.5 mesi	98.8	33	+0.02	3.2
Pd/pDVB-SO ₃ H (2%) (lotto 1.3)	2 mesi	105.1	31	-0.03	9.1
Pd/pDVB-SO ₃ H (0.5%) (lotto 1.4)	2 mesi	99.6	31	-0.07	16.2

I test con pDVB e pDVB-SO₃H producono quantità paragonabili di acqua ossigenata, in accordo con un contenuto paragonabile di perossidi determinato mediante titolazione iodometrica (Paragrafo 3.6.2.4).

I test eseguiti con catalizzatori contenenti palladio producono una quantità superiore di acqua ossigenata, probabilmente grazie alla capacità del palladio stesso di attivare l'idrogeno. I due test svolti con catalizzatore all'1%, tuttavia, si comportano diversamente: il primo (lotto 1.1) produce quantità notevoli di acqua ossigenata ed è accompagnato da una riduzione della pressione (lotto 1.2), mentre il secondo ne produce in quantità inferiore ed è caratterizzato da un aumento della pressione. Queste differenze nelle variazioni della pressione mostrano come la diversa produttività non possa essere attribuita solamente alla differenza del tempo di conservazione dei due catalizzatori. La caratterizzazione EPR (Paragrafo 3.8.2.3) rivela proprietà notevolmente diverse per i due materiali: in particolare, il lotto 1.2 mostra inaspettatamente proprietà ferromagnetiche. Questa caratteristica, che è incompatibile con le caratteristiche del polimero e della fase metallica di palladio, è difficile da razionalizzare. È probabile che le caratteristiche ferromagnetiche siano dovute a contaminazione da ossidi di ferro, verosimilmente introdotti nell'ambiente di reazione con l'ancoretta magnetica durante la preparazione del catalizzatore. Questa ipotesi potrebbe spiegare la produttività limitata di acqua ossigenata, che viene degradata dagli ioni ferro (II) e ferro (III), secondo una reattività di tipo Fenton (Paragrafo 1.1.3), che porta alla dismutazione del perossido di idrogeno. L'ossigeno che si forma da questa reazione aumenta la pressione durante il test. Al contrario, nel test con il lotto 1.1 la diminuzione della pressione registrata al

termine dell'esperimento indica una dismutazione di acqua ossigenata più limitata (o assente), rispetto alle reazioni di idrogenazione, che portano al rilascio del prodotto desiderato e alla sua riduzione ad acqua.

I test eseguiti variando le quantità di palladio, ovvero quelli con i catalizzatori al 2% e allo 0.5%, presentano produzioni inferiori di acqua ossigenata, analogamente a quanto osservato nei test catalitici con radiazione UV (Paragrafo 3.4.5.3). È difficile razionalizzare questo risultato solo sulla base della produttività di acqua ossigenata, in quanto il prodotto desiderato viene generato per reazione dei perossidi presenti sul materiale, ma può essere facilmente idrogenato ad acqua in presenza di nanoparticelle di Pd. Sulla base dei risultati ottenuti è possibile ipotizzare che la produttività limitata del catalizzatore con un contenuto elevato di palladio (2%) sia dovuta alla promozione efficiente delle reazioni di idrogenazione sia dei perossidi ad acqua ossigenata che di quest'ultima ad acqua. Nel caso del catalizzatore con un contenuto di palladio limitato (0.5%), invece, è verosimile supporre che la scarsa produttività osservata sia semplicemente dovuta all'attività limitata del catalizzatore.

3.8 Caratterizzazione EPR

3.8.1 Materiali sottoposti alla caratterizzazione EPR

Molti dei catalizzatori, dopo essere stati recuperati al termine dei test catalitici mediante filtrazione su carta della miscela di reazione, sono stati asciugati all'aria e caratterizzati mediante EPR per ottenere informazioni sulle specie radicaliche determinate mediante titolazione iodometrica (Paragrafo 3.6.2.4) e responsabili della formazione di acqua ossigenata in condizioni di idrogenazione (Paragrafo 3.7.2). Per confronto, sono stati inoltre caratterizzati i materiali non trattati (NT), ovvero di quelli che non sono stati sottoposti a test. I campioni caratterizzati mediante EPR e le loro caratteristiche sono riportati in Tabella 28.

Tabella 28: Campioni sottoposti alla caratterizzazione EPR.

Catalizzatore	Trattamento subito
Pd/C	NT (seccato 4 mesi prima)
Pd/C	NT (seccato il giorno stesso)
Pd/C	Test standard con UV e ossigeno
AC	NT
AC	Test con luce bianca e aria
AC	Test standard con UV e ossigeno
pDVB	NT
pDVB	Test con luce bianca e aria
pDVB	Test standard con UV e ossigeno
pDVB-SO ₃ H	NT
Pd/pDVB-SO ₃ H (1%)	NT (lotto 1.1)
Pd/pDVB-SO ₃ H (1%)	NT (lotto 1.2)

Inoltre, alcuni materiali sono stati caratterizzati mediante EPR all'aria e in condizione di irraggiamento UV a 365 nm *in-situ*, per valutare l'eventuale evoluzione dei perossidi. In particolare, è stato eseguito uno studio cinetico sia in condizioni di irraggiamento (1000 secondi) che dopo aver interrotto l'irraggiamento (1000 secondi).

3.8.2 Risultati delle misure EPR

3.8.2.1 Caratterizzazione di Pd/C

Gli spettri di Pd/C essiccato in stufa a 110°C e conservato in un tubo falcon per 4 mesi (in nero) e quello di Pd/C essiccato per una notte a 110°C (in rosso) sono riportati in Figura 81.

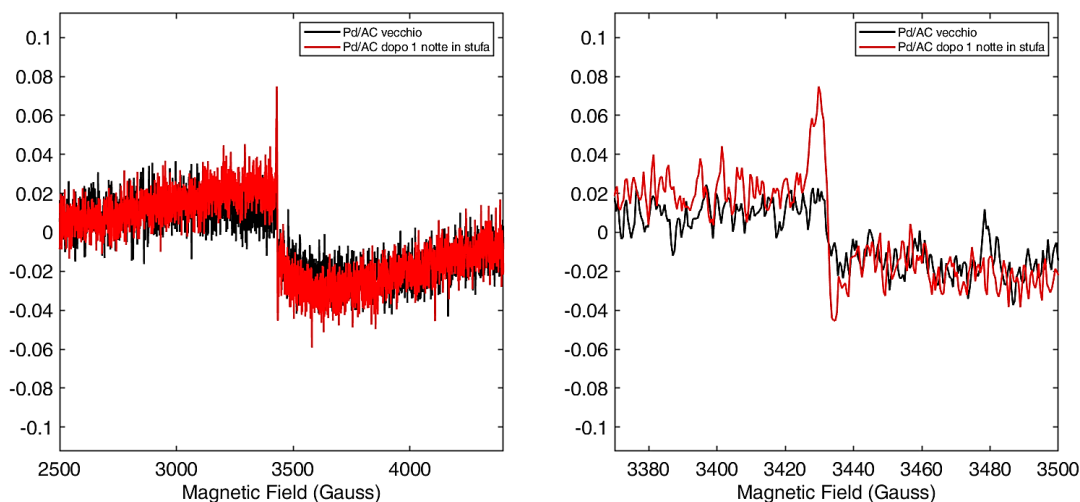


Figura 81: Spettri EPR di Pd/C essiccato a 110°C 4 mesi prima (in nero) e di Pd/C essiccato in stufa a 110°C il giorno stesso (in rosso).

Dagli spettri riportati in Figura 81 è possibile osservare come l'intensità del segnale registrato per il Pd/C essiccato immediatamente prima della misura sia superiore rispetto a quello del campione invecchiato. Questi segnali possono essere ricondotti, in base ai valori di campo magnetico corrispondenti, a radicali all'ossigeno¹¹⁶. Poiché il Pd/C appena essiccato risulta più ricco di radicali rispetto a quello invecchiato, è ragionevole assumere che il riscaldamento a 110°C abbia promosso la formazione di radicali, che non si formano o si formano molto più lentamente a temperatura ambiente. Probabilmente, gli stessi radicali si erano formati anche al momento dell'essiccazione del campione Pd/C "vecchio" ma poi, dato il tempo trascorso, sono in parte o totalmente decomposti: nel Pd/C "nuovo" la decomposizione non ha avuto il tempo di avvenire, poiché l'analisi EPR è stata eseguita immediatamente dopo il trattamento a 110°C.

In Figura 82 è riportata la caratterizzazione EPR del campione di Pd/C recuperato dopo il test catalitico a due giorni con radiazione UV e in presenza di ossigeno (rosso) e, per confronto, quello del campione di Pd/C essiccato a 110°C quattro mesi prima (nero).

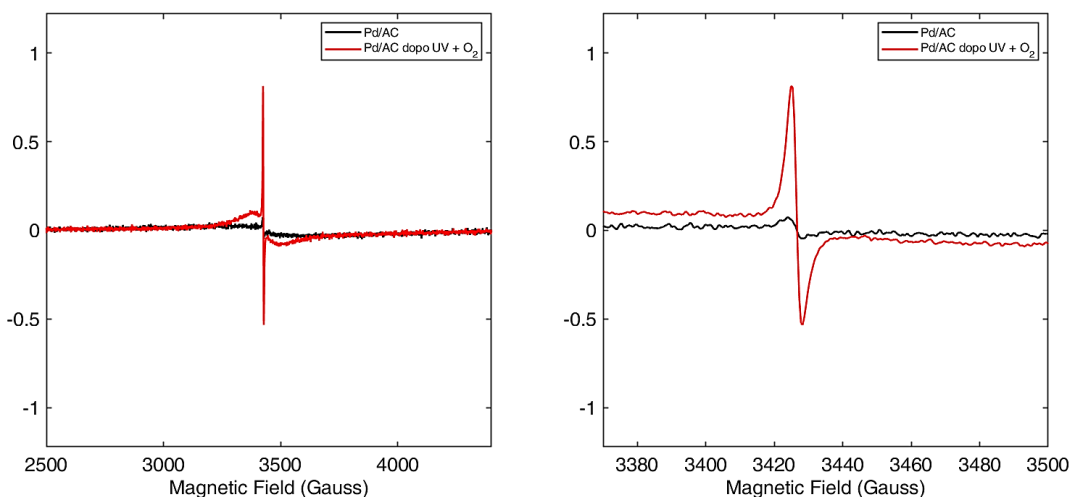


Figura 82: Spettri EPR di Pd/C recuperato dopo il test con luce UV e ossigeno (rosso) e di Pd/C essiccato a 110°C 4 mesi prima (in nero).

Dagli spettri riportati in Figura 82 è possibile osservare come l'intensità del segnale relativo al Pd/C sottoposto a radiazione UV in presenza di ossigeno sia decisamente superiore a quello non trattato, come atteso sulla base del meccanismo ipotizzato (Paragrafo 1.9.2).

3.8.2.2 Caratterizzazione del carbone attivo (AC)

La caratterizzazione EPR dei tre campioni di carbone attivo sono riportati in Figura 83: essi rappresentano AC non trattato (nero), AC recuperato dopo il test a quattro ore con luce bianca in presenza di aria (rosso) e AC recuperato dopo il test di 24 ore con luce UV e condotto in presenza di ossigeno (blu).

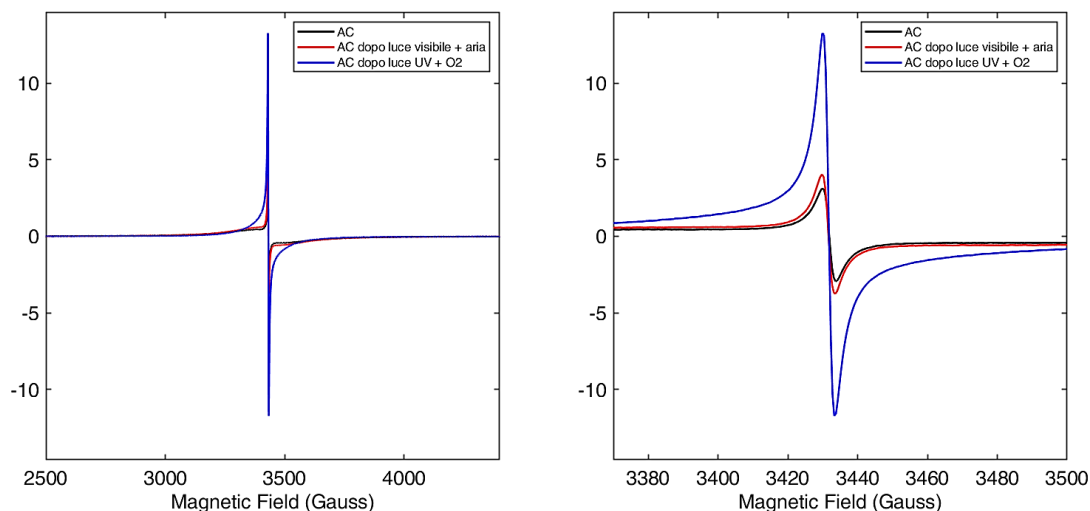


Figura 83: Spettri EPR di AC non trattato (nero), AC recuperato dopo il test con luce bianca e aria (rosso) e AC recuperato dopo il test con luce UV e ossigeno (blu).

Questi segnali possono essere ricondotti, nuovamente, a radicali all'ossigeno¹¹⁶. In Figura 83 è evidente che la quantità di specie radicaliche presenti su AC non trattato sia leggermente inferiore rispetto allo stesso campione trattato con luce bianca, mentre in AC trattato con radiazione UV in presenza di ossigeno la quantità di tali specie risulta notevolmente più elevata. Questi risultati sono consistenti con quelli ottenuti dalle titolazioni iodometriche (Paragrafo 3.6.2.4) che indicano un aumento della quantità di perossidi su AC dopo il trattamento con luce bianca.

Il segnale osservato nello spettro EPR di AC è la convoluzione di due segnali: uno molto stretto e uno molto allargato. Ciò è dovuto alla presenza di tipologie diverse di radicali, che si formano su siti difettivi diversi del carbone attivo¹¹⁷.

In Figura 84 è riportata la caratterizzazione EPR di AC acquisita in condizioni di irraggiamento UV a 365 nm (blu) e, per confronto, quello di AC recuperato dopo il test catalitico di 24 ore con radiazione UV e ossigeno (viola).

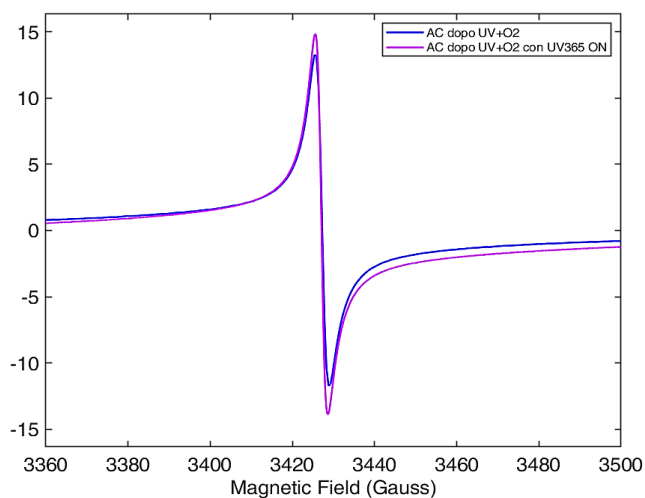


Figura 84: Spettri EPR di AC recuperato dopo il test con luce UV e ossigeno (blu) e di AC sottoposto a radiazione UV a 365 nm (viola).

Dopo il trattamento con radiazione UV a 365 nm si nota un lieve aumento dell'intensità del segnale EPR, dovuto all'arricchimento del materiale in specie radicaliche per reazione degli atomi di carbonio sulla superficie di AC con l'ossigeno, promossa dalla radiazione.

3.8.2.3 Caratterizzazione EPR dei materiali a base di pDVB

La caratterizzazione EPR di pDVB tal quale (nero) e di pDVB recuperato dopo il test con luce bianca e in presenza di aria (rosso) sono riportati in Figura 85.

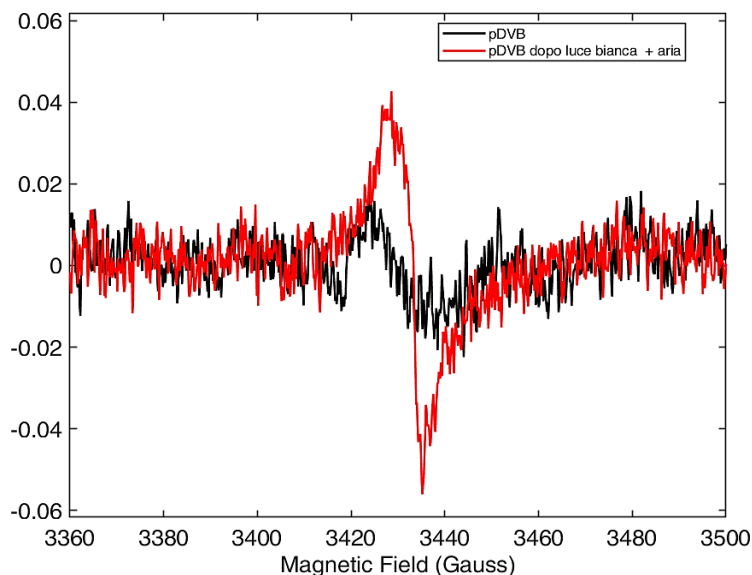


Figura 85: spettri EPR di pDVB non trattato (nero) e di pDVB recuperato dopo il test con luce bianca e aria (rosso).

Questi segnali sono molto più deboli rispetto a quelli osservati per il carbone attivo e possono essere ricondotti, nuovamente, a radicali all'ossigeno¹¹⁶. In Figura 85 è evidente come l'esposizione all'aria in presenza di luce bianca aumenti significativamente la quantità di specie radicaliche presenti su pDVB: questa evidenza è consistente con le quantità di perossidi determinate mediante titolazione iodometrica (Paragrafo 3.6.2.4).

Gli spettri EPR di pDVB recuperato dopo il test catalitico a due giorni con radiazione UV in presenza di ossigeno (rosso) e, per confronto, quello di pDVB non trattato (nero) sono riportati in Figura 86.

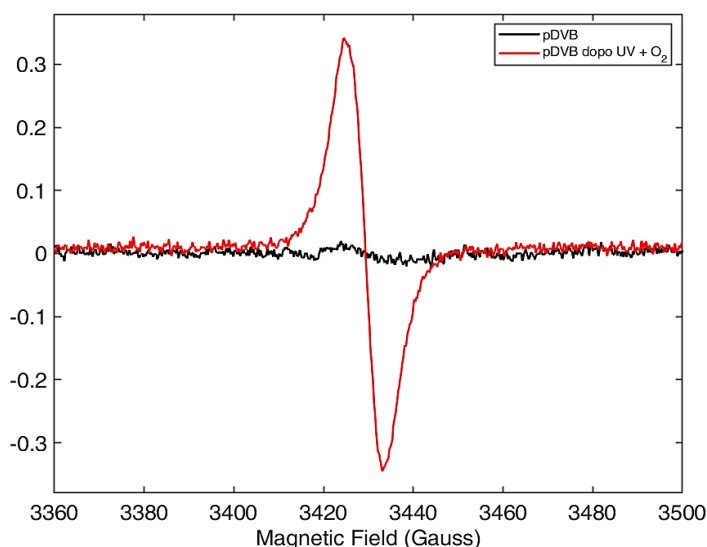


Figura 86: Spettri EPR di pDVB recuperato dopo il test catalitico con radiazione UV e ossigeno (rosso) e di pDVB non trattato (nero)

In Figura 86 è evidente che per pDVB, come per AC, la radiazione UV è in grado di promuovere in modo molto efficace la reazione del materiale con l'ossigeno, in accordo con il meccanismo radicalico ipotizzato (Paragrafo 1.9.2).

In Figura 87 sono riportati gli spettri EPR di pDVB-SO₃H (in nero) e Pd/pDVB-SO₃H lotto 1.1 (in rosso) tal quali.

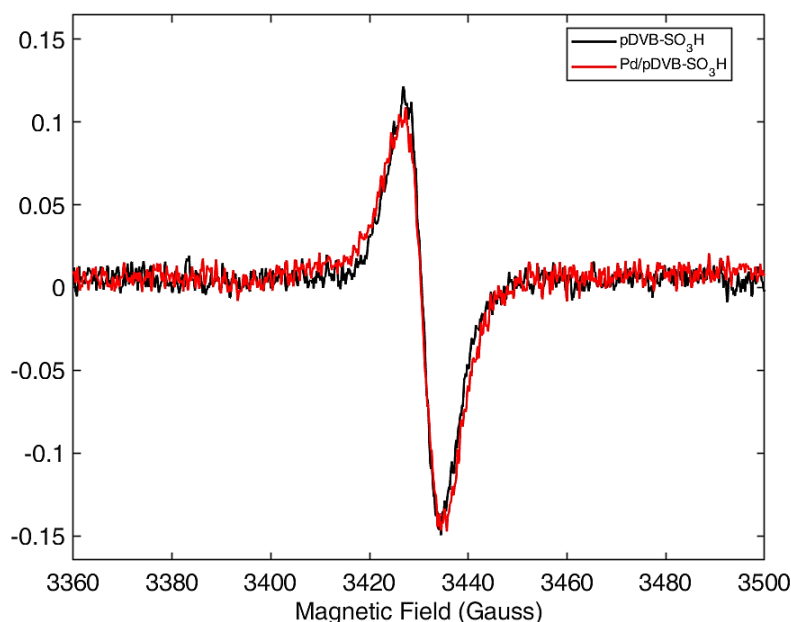


Figura 87: Spettri EPR di pDVB-SO₃H (in nero) e Pd/pDVB-SO₃H (in rosso) non trattati.

Questi segnali sono molto più intensi di quelli osservati per il corrispondente materiale non funzionalizzato (pDVB, Figura 85), grazie alla presenza dei gruppi solfonici elettron-attrattori, che stabilizzano le specie radicaliche. Questa osservazione è in linea con i risultati dei test catalitici di sintesi diretta (Paragrafo 3.4.5.3) e di idrogenazione (Paragrafo 3.7.2).

In Figura 88 sono riportati lo spettro EPR di Pd/pDVB-SO₃H lotto 1.2 (in nero) non trattato e, per confronto, quello di Pd/pDVB-SO₃H lotto 1.1 (in rosso) non trattato.

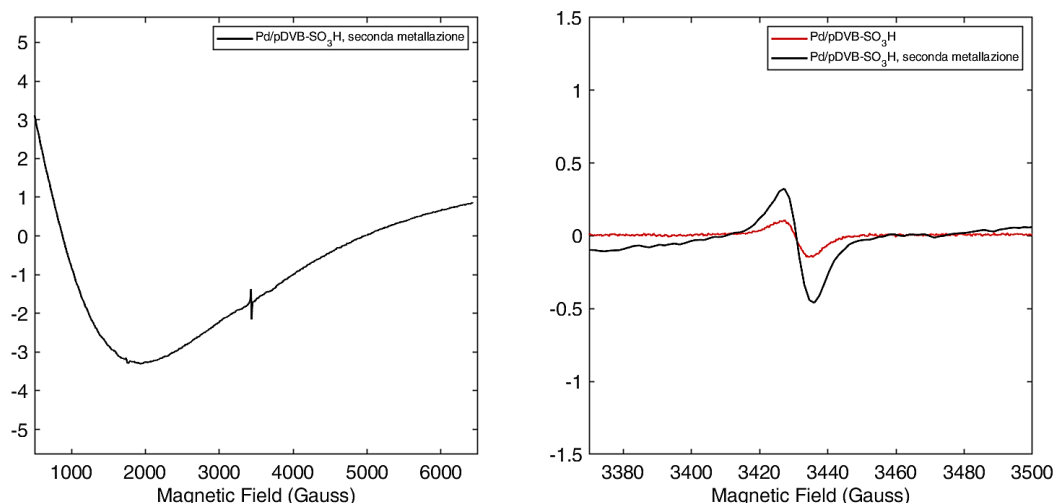


Figura 88: Spettri a 30dB (a sinistra) e 20 dB (a destra) di Pd/pDVB-SO₃H lotto 1.2 (in nero) di Pd/pDVB-SO₃H lotto 1.1 (in rosso) non trattati.

La forma peculiare dello spettro EPR del materiale Pd/pDVB-SO₃H (lotto 1.2) è attribuibile alla presenza di specie ferromagnetiche. Come discusso per i test di idrogenazione (Paragrafo 3.7.2) è difficile razionalizzare questa evidenza sulla base della natura chimica attesa per il campione e può essere tentativamente attribuita alla presenza di contaminazioni di ossidi di ferro introdotte con l'ancoretta magnetica.

Il pDVB recuperato dopo il test catalitico a due giorni con radiazione UV (254 nm) con ossigeno è stato caratterizzato all'aria in condizioni di irraggiamento UV a 365 nm per 1000 secondi (50% della potenza massima, Figura 89). La caratterizzazione EPR è stata ripetuta per 1000 secondi anche dopo aver interrotto l'irraggiamento (Figura 90).

La caratterizzazione EPR del materiale in condizioni di irraggiamento indica la crescita progressiva della quantità di specie radicaliche nel materiale (Figura 89, a destra), in accordo con il meccanismo radicalico ipotizzato (Paragrafo 1.9.2). Al contrario, dopo aver interrotto l'irraggiamento UV, l'intensità del segnale EPR diminuisce progressivamente, a causa del quenching dei radicali generati nell'esperimento precedente (Figura 90, a destra).

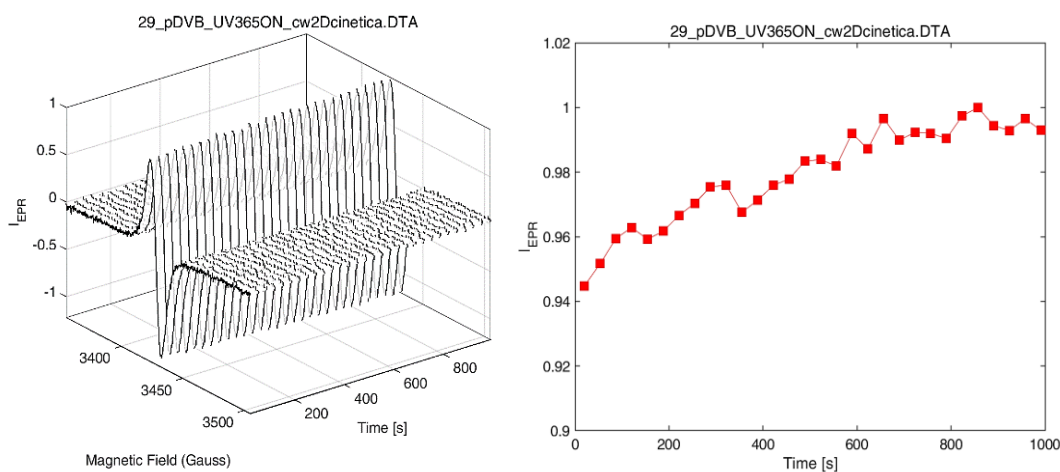


Figura 89: Spettri EPR nel tempo (a sinistra) e variazioni dell'intensità del segnale nel tempo (a destra) di pDVB recuperato dopo il test catalitico con radiazione UV e ossigeno mentre sottoposto a radiazione UV a 365 nm.

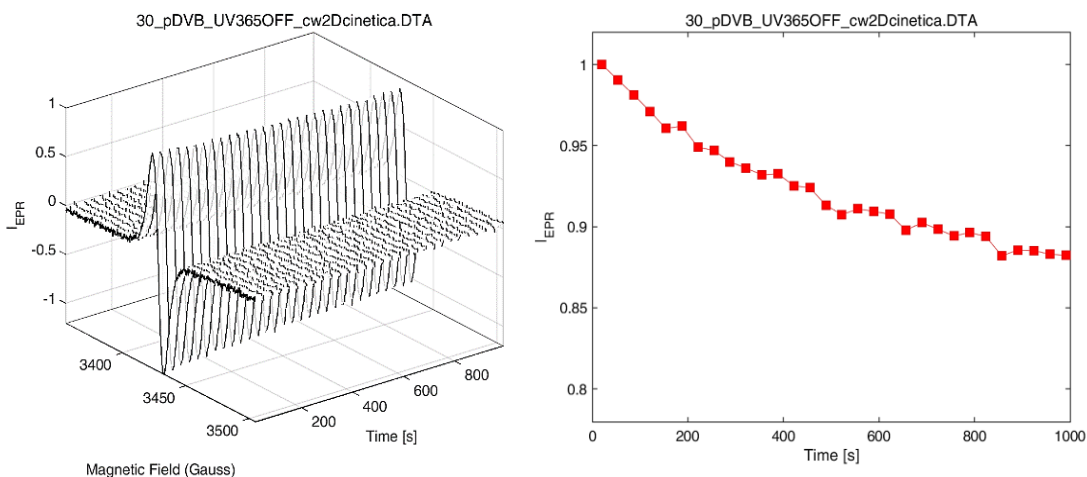


Figura 90: Spettri EPR nel tempo (a sinistra) e variazioni dell'intensità del segnale nel tempo (a destra) di pDVB recuperato dopo il test catalitico con radiazione UV e ossigeno dopo essere stato sottoposto a radiazione UV a 365 nm.

Il medesimo esperimento è stato ripetuto per il materiale pDVB-SO₃H. L'evoluzione del segnale EPR nel tempo in condizioni di irraggiamento UV in presenza di aria indica la formazione progressiva di specie radicaliche nel materiale, come atteso sulla base del meccanismo radicalico ipotizzato (Figura 91, a destra). Analogamente a pDVB, anche per pDVB-SO₃H si osserva il quenching delle specie radicaliche in seguito all'interruzione dell'irraggiamento (Figura 92, a destra): in questo caso, si osserva un decadimento piuttosto veloce a tempi brevi mentre a tempi più lunghi l'andamento risulta simile a quello di pDVB. Questo risultato suggerisce la presenza di due tipologie diverse di radicali, caratterizzati da una stabilità diversa. Queste diverse specie potrebbero essere radicali all'ossigeno presenti su anelli solfonati e non solfonati. Sarà importante approfondire lo studio della natura di queste specie per razionalizzare nel dettaglio la reattività delle diverse tipologie di materiali polimerici.

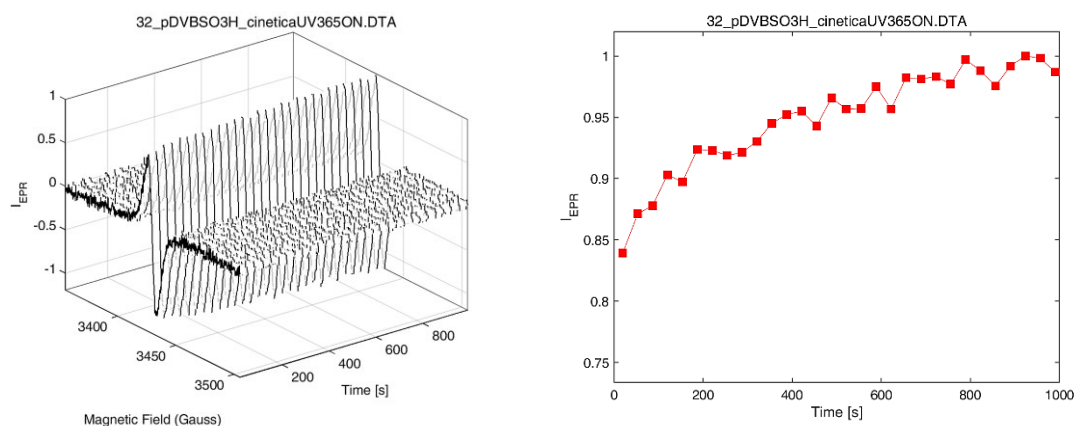


Figura 91: Spettri EPR nel tempo (a sinistra) e variazioni dell'intensità del segnale nel tempo (a destra) di pDVB-SO₃H non trattato durante l'applicazione della radiazione UV a 365 nm.

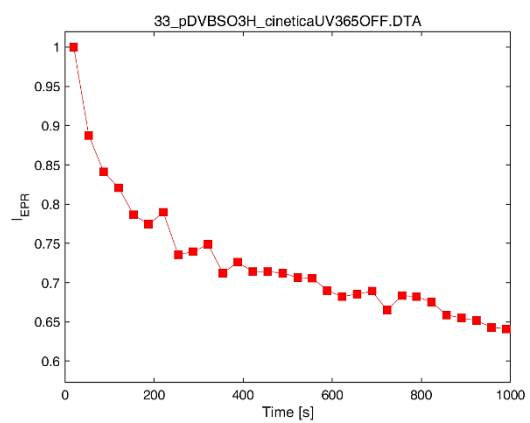
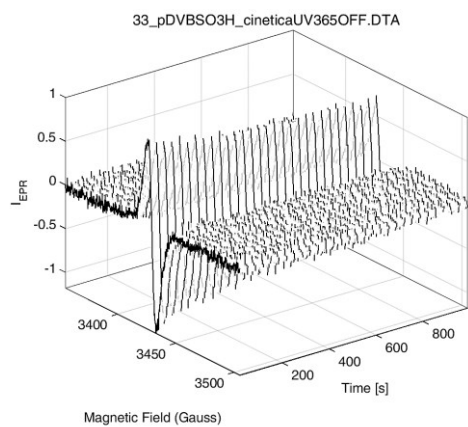


Figura 92: Spettri EPR nel tempo (a sinistra) e variazioni dell'intensità del segnale nel tempo (a destra) di pDVB-SO3H non trattato dopo essere stato sottoposto a radiazione UV a 365 nm.

4 CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di Tesi è stata studiata la reazione di sintesi diretta dell'acqua ossigenata impiegando diverse tipologie di catalizzatori e utilizzando il Pd/C come riferimento.

Gli esperimenti svolti con il solo metanolo in presenza di radiazione UV hanno mostrato una produzione netta di idrogeno che, in queste condizioni in cui è assente qualsiasi tipologia di catalizzatore o fase solida, può essere attribuita ad un processo di *photoreforming* del metanolo, promosso dalla radiazione stessa.

Il confronto dei test Pd/C in presenza dell'irraggiamento UV ha suggerito come la radiazione favorisca la produzione di acqua ossigenata verosimilmente attraverso una reattività di tipo radicalico che coinvolge il catalizzatore.

Le prove svolte con Pd/C e irraggiamento UV in presenza di cumene e di pDVB hanno permesso di verificare un eventuale effetto sulla reattività di composti che possono formare in soluzione radicali di tipo benzilico. Nel caso dell'aggiunta del cumene, le produttività di idrogeno e acqua ossigenata sono diminuite rispetto al test svolto con il solo Pd/C, probabilmente a causa della formazione di dimeri del cumene idroperossido. Nel caso dell'aggiunta del pDVB, invece, le produzioni non sono variate, probabilmente a causa della mancata interazione tra il sito di attivazione dell'idrogeno, che avviene sul Pd depositato sul carbone, ed i radicali utili alla formazione del perossido di idrogeno, localizzati sul pDVB.

Dai test svolti in presenza del carbone attivo e irraggiamento UV in assenza della fase metallica e dal confronto con gli esperimenti svolti con il Pd/C, è stato possibile apprezzare l'effetto del palladio. La presenza del metallo, infatti, permette di ottenere produttività di acqua ossigenata mediamente più alte rispetto ai test con il solo carbone attivo, probabilmente grazie al suo contributo nell'attivazione dell'idrogeno.

Anche con il carbone attivo è stata svolta una prova con irraggiamento UV ed in presenza di pDVB ed il confronto con quella di Pd/C con pDVB ha mostrato come la presenza del pDVB alteri più marcatamente le produzioni di acqua ossigenata e di idrogeno quando si ha il solo supporto rispetto a quando è presente il palladio, in cui non si hanno effetti apparenti.

Successivamente sono stati svolti esperimenti catalitici con Pd/Al₂O₃ con irraggiamento UV, in quanto l'allumina non dovrebbe presentare alcuna reattività radicalica significativa, anche in presenza di pDVB: in questo caso le produttività di idrogeno e acqua ossigenata sono diminuite così tanto da diventare inferiori a quelle del test con il solo metanolo.

Gli esperimenti svolti con Pd/pDVB-SO₃H all'1% m/m in presenza ed in assenza di radiazione UV hanno suggerito come il processo di sintesi del perossido di idrogeno, analogamente a quanto osservato nel test con Pd/C, sia favorito dalla radiazione UV e sia quindi in accordo con una reattività di tipo radicalico a carico della resina.

I test catalitici svolti in presenza di irraggiamento UV con catalizzatori a base di pDVB, sia nella sua forma solfonica che in quella non solfonata, hanno permesso di studiare l'influenza di tale funzionalizzazione sulla reattività. È stato possibile notare come la presenza dei gruppi solfonici favorisca la formazione dell'acqua ossigenata, in accordo con la reattività radicalica ipotizzata. Infatti, i gruppi solfonici essendo elettron-attrattori stabilizzano la formazione dei radicali sugli atomi di carbonio benzilici per delocalizzazione elettronica. L'ingiallimento del pDVB in seguito al test con radiazione UV, inoltre, è indirettamente a supporto di una reattività di tipo radicalico che porta alla formazione di perossidi sul materiale polimerico.

Inoltre, i test svolti con Pd/pDVB-SO₃H al 2% m/m con irraggiamento UV hanno mostrato come una maggior quantità di palladio nel catalizzatore porti ad una produttività di perossido di idrogeno minore, probabilmente a causa dell'aumento della velocità di idrogenazione del perossido di idrogeno.

Sono stati eseguiti anche alcuni test preliminari in presenza di luce bianca in sostituzione di quella ultravioletta, per poter verificare l'effetto di una radiazione meno energetica sull'andamento della reazione, alimentando solo l'aria. La produzione di acqua ossigenata è risultata maggiore nel caso del pDVB-SO₃H rispetto a pDVB, analogamente a quanto è stato osservato nei test con radiazione UV: ciò conferma che la reattività è favorita dalla presenza dei gruppi solfonici e questo aspetto è in accordo con il meccanismo radicalico proposto.

Buona parte di questo progetto di Tesi è stata dedicata alla determinazione quantitativa dei perossidi presenti in questi materiali. In particolare, sono valutate la spettrofotometria UV-Vis e le titolazioni iodometriche. Poiché lo sviluppo dell'analisi spettrofotometrica ha presentato diversi problemi, è stata preferita la determinazione iodometrica. I risultati raccolti indicano come tutti i materiali titolati contengano perossidi anche prima di essere sottoposti a test catalitici o essere trattati con acqua ossigenata, probabilmente grazie alla semplice esposizione del materiale all'ossigeno dell'aria durante la sua preparazione e conservazione. Inoltre, il materiale contenente il palladio è risultato più ricco in perossidi rispetto a quelli che non lo contengono e, come atteso, la quantità di perossidi aumenta all'aumentare del tempo di reazione nei materiali lasciati in soluzione 5 mM di acqua ossigenata. A conferma di quanto già osservato in termini di produzione di perossido di idrogeno nei test con radiazione UV e con luce visibile, la quantità di perossidi è risultata sempre superiore nei campioni solfonati rispetto a quelli non solfonati.

Il diverso comportamento di pDVB-SO₃H e pDVB nei test con luce bianca è risultato consistente con le quantità di perossidi determinate dalle titolazioni iodometriche.

Anche il carbone attivo si arricchisce in perossidi in seguito al trattamento con la luce bianca, sebbene nel test non siano state prodotte quantità misurabili di acqua ossigenata. Il risultato potrebbe essere legato alla scarsa stabilità delle specie radicaliche presenti sulla struttura amorfa altamente difettiva del carbone attivo: poiché tali radicali sono meno stabili rispetto ai radicali benzilici che si formano su pDVB-SO₃H, è verosimile che la decomposizione dei perossidi sulla superficie del carbone per formare acqua ossigenata sia poco favorita a causa della formazione di radicali al carbonio poco stabili.

Sono stati svolti, inoltre, degli esperimenti preliminari di idrogenazione, utilizzando diversi catalizzatori, per poter apprezzare il rilascio del perossido di idrogeno unicamente formato grazie alle specie radicaliche già presenti sul materiale stesso. Inizialmente sono stati eseguiti test con Pd/C a diversi tempi di reazione. I test di 5, 30 e 120 minuti non hanno prodotto quantità elevate di acqua ossigenata mentre nel test a 15 minuti è stata osservata la massima produzione di perossido di idrogeno.

Il test di idrogenazione con AC non ha prodotto quantità misurabili di acqua ossigenata, come nel test con luce bianca: ciò ha suggerito come, probabilmente, i perossidi che si generano su AC siano in grado di generare acqua ossigenata solo in condizioni di reazione più drastiche, come si è verificato nel test catalitico in presenza di radiazione UV.

Infine, per ottenere informazioni sulle specie radicaliche, alcuni catalizzatori rappresentativi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia EPR. Tutti i segnali osservati, sulla base dei valori di campo magnetico, sono riconducibili a radicali all'ossigeno. La caratterizzazione EPR rivela che la quantità di specie radicaliche

presenti sul catalizzatore Pd/C essiccato a 110°C quattro mesi prima sia inferiore a quello dello stesso materiale appena essiccato: probabilmente il riscaldamento a 110°C ha promosso la formazione di radicali e nel Pd/C “vecchio”, dato il tempo trascorso prima della misura EPR, sono in parte o totalmente decomposti. Nel Pd/C “nuovo”, invece, la decomposizione non è ancora avvenuta completamente, poiché l’analisi EPR è stata eseguita subito dopo il trattamento a 110°C. Inoltre, l’intensità del segnale EPR relativo al Pd/C sottoposto a radiazione UV in presenza di ossigeno è risultata superiore a quello del materiale tal quale, probabilmente perché il materiale si è arricchito in radicali durante il trattamento con radiazione UV e in presenza di ossigeno, come atteso sulla base del meccanismo ipotizzato. La caratterizzazione EPR, inoltre, ha dimostrato una quantità di radicali all’ossigeno leggermente superiore per il carbone attivo trattato con luce bianca rispetto al materiale tal quale, mentre AC trattato con radiazione UV e in presenza di ossigeno produce un segnale notevolmente più intenso, analogamente a quanto osservato nelle titolazioni iodometriche. La caratterizzazione EPR di AC raccolta in condizioni di irraggiamento UV a 365 nm in presenza di aria rivela l’arricchimento del materiale in specie radicaliche.

Il pDVB non trattato è risultato meno ricco in specie radicaliche rispetto a quello trattato con luce bianca, compatibilmente con quanto osservato nelle titolazioni iodometriche, ma entrambi hanno mostrato segnali meno intensi rispetto a quelli presentati dal carbone attivo. Inoltre, il pDVB non trattato è risultato notevolmente meno ricco in specie radicaliche rispetto a quello trattato con radiazione UV, in accordo nuovamente con il meccanismo radicalico ipotizzato.

In accordo con le titolazioni iodometriche, il pDVB non trattato è risultato meno ricco in specie radicaliche rispetto a quello trattato con luce bianca, ma entrambi i materiali hanno presentato una quantità di specie radicaliche inferiore al carbone attivo. Inoltre, trattando il pDVB con radiazione UV, aumenta la quantità di specie radicaliche, in accordo con il meccanismo radicalico ipotizzato.

Infine, il pDVB recuperato dopo il test catalitico con radiazione UV in presenza di ossigeno ed il pDVB-SO₃H tal quale sono stati caratterizzati mediante spettroscopia EPR in condizioni di irraggiamento UV a 365 nm in presenza di aria. L’andamento del segnale EPR durante la misura indica l’aumento progressivo della quantità di radicali nel materiale, in accordo con il meccanismo radicalico ipotizzato; l’interruzione dell’irraggiamento provoca, invece, la diminuzione della quantità di specie radicaliche, a causa della decomposizione dei radicali stessi. Nel caso di pDVB-SO₃H, tuttavia, il decadimento delle specie radicaliche suggerisce la presenza di due tipologie diverse di radicali, verosimilmente localizzati su anelli aromatici funzionalizzati con gruppi solfonici e non solfonati.

Completare lo studio delle specie radicaliche presenti su materiali stirenici sviluppato in questa Tesi può permettere non solo di razionalizzare le proprietà catalitiche dei corrispondenti catalizzatori di palladio, ma anche di proporre sistemi catalitici innovativi per la produzione di H₂O₂, basati sulla reattività delle specie perossidiche supportate.

5 PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti

In Tabella 29 sono riportati i reagenti utilizzati in questo lavoro di Tesi.

Tabella 29: Reagenti utilizzati nel lavoro di Tesi.

Reagente	Formula	Densità a 20°C (g/mL)	PM (g/mol)	Produttore
Metanolo per HPLC (≥99,9%)	CH ₃ OH	0.792	32.04	Carlo Erba
Solfato di titanile in soluzione di acido solforico (27-31%)	TiOSO ₄ /H ₂ SO ₄	1.320	159.94/98.08	Sigma-Aldrich
Palladio, 1% m/m, su carbone attivo eggshell, ridotto	Pd/C	-	-	Alfa Aesar
Carbone attivo (AC)	C	-	-	WVR
Palladio su allumina (1% Pd)	Pd/Al ₂ O ₃	-	-	Alfa Aesar
Tetraidrofurano per HPLC (≥ 99,9%)	C ₄ H ₈ O	0.888	72.11	Sigma-Aldrich
Allumina neutra (colonna)	Al ₂ O ₃	-	101.96	-
Molibdato di sodio	Na ₂ MoO ₄	-	205.92	Sigma-Aldrich
Ioduro di potassio	KI	-	166.00	Sigma-Aldrich
Divinilbenzene (80%)	C ₁₀ H ₁₀	0.954	130.19	Aldrich
AIBN (2,2'-azobisisobutirronitrile)	((CH ₃) ₂ (CN)C) ₂ N ₂	-	164.21	Sigma-Aldrich
Acido solforico (95.0-97.0%)	H ₂ SO ₄	1.840	98.08	Sigma-Aldrich
1,2-dicloroetano (anidro, >99%)	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.256	98.96	Aldrich
Palladio (II) tetramminosolfato (99.9%)	(Pd(NH ₃) ₄)SO ₄	-	270.60	Alfa Aesar
Idrossido di sodio (>98%, pellets)	NaOH	-	40.00	Merck

Acido Cloridrico Normex (1 M)	HCl	1.010	36.46	Titolchimica
Fenoltaleina (1% in etanolo)	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	-	318.31	Sigma-Aldrich
Cumene	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	0.864	120.19	Janssen Chimica
Ioduro di sodio	NaI	-	149.89	Carlo Erba
Iodio bisublimato	I ₂	-	253.81	-
2-propanolo (99.8%)	C ₃ H ₈ O	0.785	60.10	Sigma-Aldrich
Acido Acetico	CH ₃ COOH	1.049	60.05	Sigma-Aldrich
Amido solubile	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	-	-	Carlo Erba
Tiosolfato di sodio Normex 0.01 M	Na ₂ S ₂ O ₃	-	158.11	Titolchimica
Perossido di idrogeno (35.0-36.5 %)	H ₂ O ₂	1.130	34.02	Merck
Acido cloridrico fumante (> 37%)	HCl	1.200	36.46	Sigma-Aldrich
Acido nitrico (> 65%)	HNO ₃	1.400	63.01	Sigma-Aldrich
Idrogeno	H ₂	-	2.02	Air Liquide
Ossigeno	O ₂	-	32.00	Air Liquide

5.2 Strumentazione

In Tabella 30 sono riportati gli strumenti utilizzati in questo lavoro di Tesi.

Tabella 30: Strumenti utilizzati nel lavoro di Tesi.

Strumento	Modello
Micro-gas-cromatografo (μ-GC)	Agilent 3000 Micro GC
Mass-flow controller	Bronkhorst EI-flow select
Termostato ad acqua	Haake DC3
Criostato	PolyScience MX07R-20-A11B
Termostato ad olio	Haake F3
Lampada UV a mercurio	UVP Pen-Ray 11SC-2.12

Lampada luce bianca	Godox SL60IID
Titolatore automatico	Brand Titrette
Spettrofotometro UV-Vis	Varian Cary 100 Bio
Bilancia analitica	Sartorius
Bagno ad ultrasuoni	Sonica Sweep System
Stufa	Memmert

La lampada UV a mercurio presenta le seguenti caratteristiche: la sua lunghezza totale è di 11.73 cm mentre quella della parte illuminata è pari a 5.38 cm; le tensioni nominali a cui lavora sono 800 V in fase di avviamento e 270 V in fase operativa mentre la corrente della lampada è pari a 15 mAAC; la tipica intensità a 254 nm è pari a 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ e la temperatura del corpo della lampada è di 100°C. L'alimentatore impiegato, invece, lavora a 0.21 A e 230 V.

5.3 Sintesi del supporto mesoporoso

5.3.1 Purificazione del THF da perossidi

Il THF, prima di essere utilizzato, viene purificato da eventuali perossidi facendolo scorrere lentamente attraverso una colonna di allumina neutra. Esso viene subito utilizzato per evitare la formazione di nuovi perossidi oppure conservato in frigo in un matraccio sigillato. Prima di ogni utilizzo il THF viene testato per controllare che sia esente da perossidi attraverso un test colorimetrico: circa 10 mL di THF vengono inseriti in una provetta e con una pipetta si aggiungono circa 2 mL di una soluzione acquosa di Na_2MoO_4 0.13 g/L e 3 mL di una soluzione acquosa di KI 10 g/L. La soluzione resta incolore se non sono presenti perossidi mentre diventa gialla o rossa se essi sono presenti.

5.3.2 Sintesi del polidivinilbenzene

In un liner di Teflon si inseriscono 6 g di divinilbenzene tecnico (purezza 80%), un'ancoretta magnetica, 60 mL di THF purificato da perossidi (Paragrafo 5.3.1), 6 g di acqua deionizzata e 165 mg di AIBN (Azobisisobutirronitrile). La soluzione ottenuta viene poi lasciata sotto agitazione magnetica per 4 ore, al termine delle quali il liner di Teflon viene inserito e sigillato in un'autoclave di alluminio e posto in stufa a 110°C per tre giorni (72 ore). Il solido ottenuto sotto forma di monolite bianco viene quindi estratto dal contenitore e rotto con una spatola in pezzi grossolani e posto nuovamente in stufa per essere seccato a 110°C per una notte. Al momento della rimozione dalla stufa si nota un'importante riduzione del volume. In questo lavoro di Tesi sono stati preparati due lotti di polimero: le quantità dei reagenti impiegate sono riportate in Tabella 31.

Tabella 31: Quantità di reagenti impiegate per la sintesi dei due lotti di polidivinilbenzene.

Lotto	Divinilbenzene (g)	THF (mL)	Acqua deionizzata (g)	AIBN (mg)
1	6.0304	60	6.0125	165.2
2	5.9254	60	5.9826	163.8

5.3.3 Solfonazione del polidivinilbenzene

In un reattore incamiciato sono stati inseriti 2 g di polidivinilbenzene ed un'ancoretta magnetica. Sono stati quindi aggiunti 30 mL di 1,2-dicloroetano ed il reattore è stato chiuso per lasciare il polimero a rigonfiare sotto agitazione magnetica per 2 ore. Sono stati aggiunti 100 mL di acido solforico concentrato (97%), è stato posto un ricadere a bolle sopra il reattore ed è stato acceso un bagno riscaldante ad olio ad 80°C: la miscela è stata lasciata sotto agitazione magnetica in queste condizioni per 3 ore. La colorazione, inizialmente bianca, è passata ad essere rosa con l'aggiunta dell'acido solforico fino ad un viola scuro al termine della reazione. Il reattore, al termine delle 3 ore, è stato lasciato raffreddare ed è stato rimosso il 1,2-dicloroetano surnatante con una pipetta Pasteur. La miscela è stata filtrata su Gooch G3 ed il polimero recuperato è stato lavato con 6 aliquote da 20 mL di soluzioni ad acidità decrescente di acido solforico (10 M, 5 M, 2.5 M, 1.25 M, 0.625 M e 0.315 M). Infine, il solido è stato lavato con abbondante quantità di acqua deionizzata fino a neutralità delle acque di lavaggio, controllando il pH con una cartina tornasole. Durante i lavaggi il solido è progressivamente diventato di un colore più chiaro, virando verso il marrone e diventando beige a lavaggi terminati. La resina è stata quindi lavata con 100 mL di metanolo e seccata in stufa per una notte a 110°C. Il giorno successivo la resina è stata macinata con un pestello in un mortaio e ne è stata recuperata la frazione granulometrica tra 180 µm e 400 µm tramite l'utilizzo di setacci in acciaio. Quest'ultima è stata lavata in continuo con metanolo per una notte grazie ad un estrattore Soxhlet. Il solido lavato è stato quindi seccato in stufa a 110°C per una notte. In questo lavoro di Tesi sono state eseguite due solfonazioni per i due lotti di polimero: le quantità dei reagenti impiegate sono riportate in Tabella 32.

Tabella 32: Quantità di polimero impiegate per la solfonazione dei due lotti di polidivinilbenzene.

Lotto	Massa polidivinilbenzene (g)
1	2.2104
2	2.0430

5.3.4 Determinazione della carica acida del polidivinilbenzene solfonato

Per determinare la carica acida del polidivinilbenzene solfonato è stata eseguita una titolazione di ritorno. È stata preparata una soluzione 0.1 M di NaOH e sono stati prelevati 10 mL di tale soluzione e posti in una beuta da 50 mL (beuta A). 100 mg di polidivinilbenzene solfonato pesati esattamente sono stati posti in 10 mL di soluzione 0.1 M di NaOH appena preparata in una seconda beuta da 50 mL (beuta B). Entrambe le beute sono state chiuse con tappo di vetro ingrassato, sigillate con parafilm e poste in agitatore orbitalico per 24 ore. Sono stati quindi preparati 100 mL di soluzione 0.1 M di HCl diluendo 1:10 una soluzione Normex HCl 1 M. Quest'ultimo è stato impiegato il giorno successivo per titolare le due soluzioni. Come indicatore sono state usate 5 gocce di fenolftaleina 1% in etanolo. Dalla titolazione della beuta contenente solo NaOH (beuta A) è stato possibile calcolarne la concentrazione esatta, che a sua volta è stata usata per determinare la carica acida del polidivinilbenzene solfonato insieme al volume ottenuto dalla titolazione della beuta contenente anche la resina (beuta B). La capacità di scambio è stata ottenuta con l'Equazione 87.

$$\text{Capacità di scambio} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{m_{\text{pDVB-SO}_3\text{H}}} \quad (87)$$

dove C_{NaOH} e C_{HCl} sono le concentrazioni molari della soluzione di NaOH, ottenuta dalla prima titolazione (beuta A) e di quella di HCl 0.1 M; V_{NaOH} e V_{HCl} sono invece i volumi della soluzione di NaOH presente nelle beute e della soluzione di HCl utilizzata nella seconda titolazione (beuta B); $m_{\text{pDVB-SO}_3\text{H}}$ è la massa del polidivinilbenzene solfonato inserita nella seconda beuta (beuta B). Le quantità dei reagenti impiegate in questo lavoro di Tesi vengono riportate in Tabella 33.

Tabella 33: Valori ottenuti dalla titolazione del polidivinilbenzene solfonato. Il lotto con "" non è stato utilizzato nei test catalitici pertanto, non è stata determinata la sua carica acida mediante titolazione acido-base.*

Lotto	$m_{\text{pDVB-SO}_3\text{H}}$ (mg)	C_{NaOH} (mol/L)	V_{HCl} (mL)	Capacità di scambio (mmol H+/g)
1	100.5	0.1001	7.92	2.08
2*	-	-	-	-

5.3.5 Metallazione del polidivinilbenzene solfonato

Per la metallazione si pongono circa 0.4 g di polidivinilbenzene solfonato in una beuta e si aggiungono circa 10 mL di acqua deionizzata: si lascia la sospensione marrone sotto agitazione orbitalica per due ore, in modo da permettere il rigonfiamento della resina. Dopo questo tempo viene pesata una quantità di $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ tale da ottenere un catalizzatore con la percentuale in peso di palladio desiderata. La quantità viene calcolata secondo l'Equazione 88.

$$m_{\text{complesso}} = \frac{\%_{\text{peso}} \cdot m_{\text{resina}} \cdot \text{MM}_{\text{complesso}}}{100 \cdot \text{MM}_{\text{Pd}}} \quad (88)$$

Dove m_{resina} è la massa pesata del polimero solfonato, $\text{MM}_{\text{complesso}}$ è la massa molare del complesso metallico e MM_{Pd} è la massa molare del palladio elementare. Il complesso metallico è stato sciolto in circa 2 mL di acqua deionizzata e aggiunto alla beuta precedente. Il tutto è stato lasciato in agitatore orbitalico fino al giorno successivo. In Tabella 34 sono riportate le quantità di polidivinilbenzene solfonato e di complesso impiegate per le diverse metallazioni.

Tabella 34: Quantità di resina e di complesso impiegate per la metallazione del polidivinilbenzene.

Lotto	% m/m Pd desiderata	Peso resina (g)	Peso complesso (mg)
1.1	1.0%	0.3990	10.4
1.2	1.0%	0.4000	10.3
1.3	2.0%	0.4012	20.7
1.4	0.5%	0.3987	5.2
1.5	1.0%	0.2100	5.6

La sospensione ottenuta è stata quindi filtrata a vuoto su filtro gooch G4 ed il solido è stato lavato con tre porzioni di 50 mL di acqua deionizzata.

5.3.6 Riduzione del Palladio depositato su polidivinilbenzene solfonato

Il solido ottenuto, marroncino, è stato lavato con 50 mL di THF purificato da perossidi (Paragrafo 5.3.1) su filtro gooch G4 ed è stato trasferito in un'autoclave di vetro con 50 mL di THF purificato da perossidi (Paragrafo 5.3.1) ed un'ancoretta magnetica. L'autoclave è stata chiusa e sono stati eseguiti tre lavaggi dello spazio di testa pressurizzando a 1.5 bar con H₂ e rilasciando il gas per tre volte. Il reattore è stato quindi pressurizzato a 5 bar e lasciato sotto agitazione magnetica a 65°C grazie ad un bagno ad acqua: queste condizioni sono state mantenute per 5 ore. Al termine della reazione l'autoclave è stata sfiatata e lasciata raffreddare. La sospensione ottenuta è stata quindi filtrata su filtro gooch G4 per recuperare il solido che è stato poi lavato con 50 mL di THF purificato da perossidi (Paragrafo 5.3.1). Il catalizzatore grigio/verde è stato quindi seccato in stufa a 70°C per una notte.

5.3.7 Preparazione dei campioni per l'analisi ICP

Le tre porzioni di acqua deionizzata impiegate per lavare il solido dopo filtrazione a vuoto sono state inserite in un matraccio da 250 mL e trattate con 6 mL di HCl concentrato e 2 mL di HNO₃ concentrato, per formare acqua regia *in-situ*. Per permettere l'allontanamento dei gas prodotti, il matraccio è stato lasciato aperto per circa 24 ore. È stato poi portato a volume con acqua deionizzata in modo da ottenere la soluzione che verrà sottoposta all'analisi ICP. Dalla misura ICP, infatti, si ottiene la quantità di Pd presente in soluzione: per differenza dalla quantità impiegata per la metallazione è possibile ricavare la quantità effettivamente presente nella resina. In Tabella 35 sono riportati i valori attesi di Pd, i risultati delle analisi ICP delle acque di metallazione ed il relativo valore effettivo di Pd.

Tabella 35: Risultati delle analisi ICP delle acque di metallazione, valori attesi e reali di % m/m di Pd per i diversi lotti. I lotti indicati con "n.d." (non determinata) sono quelli per cui non è stata eseguita l'analisi ICP.

Lotto	% m/m Pd attesa	Volume finale (mL)	Pd in soluzione (ICP-OES) (ppb)	% m/m Pd effettiva
1.1	1,0251%	250	n.d.	n.d.
1.2	1,0127%	250	n.d.	n.d.
1.3	2,0291%	250	n.d.	n.d.
1.4	0,5129%	250	n.d.	n.d.
1.5	1,0487%	250	195	1.0255 %

5.4 Test catalitici standard

5.4.1 Set-up sperimentale

In Figura 93 è schematizzato il set-up sperimentale impiegato nei test catalitici standard.

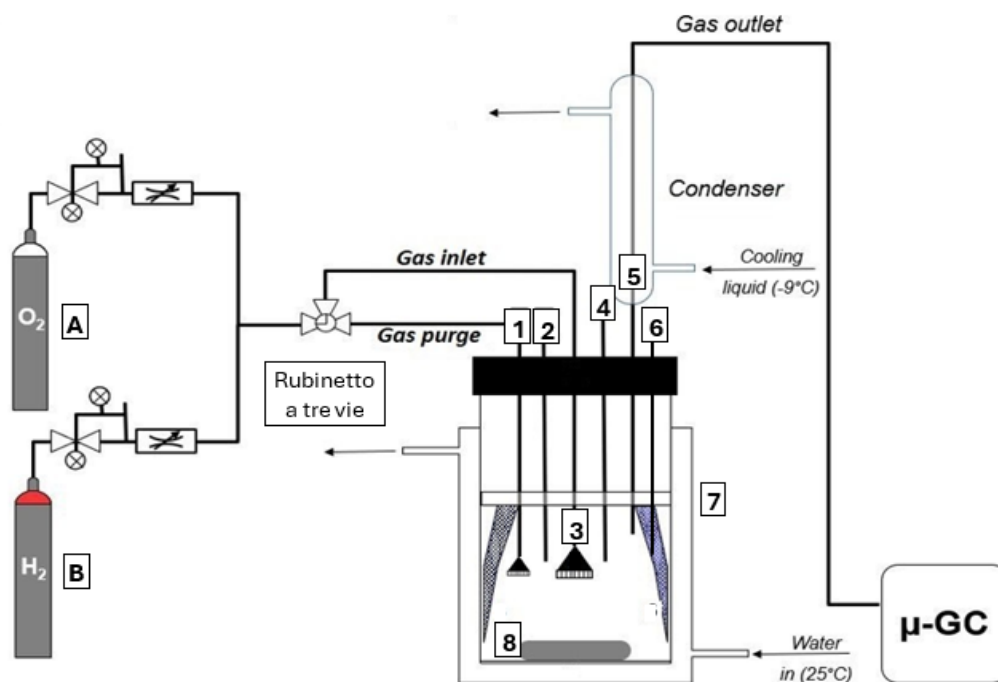


Figura 93: Set-up sperimentale per test catalitici standard.

Il reattore è una bottiglia di vetro incamiciata con tappo a vite che compone la testa in Teflon del reattore stesso. Quest'ultima presenta dei fori, numerati da 1 a 6, attraverso i quali è possibile l'inserimento di altri elementi nel reattore stesso:

1. un tubo in rilsan che mette in comunicazione un rubinetto a tre vie con un setto poroso immerso nella miscela di reazione; questa via permette di eseguire i prelievi della miscela di reazione;
2. un tubo in rilsan, dotato di rubinetto, aperto all'estremità inferiore per inserire il catalizzatore nel reattore all'inizio del test;
3. un tubo di vetro con un setto poroso in silice immerso nella miscela di reazione attraverso il quale vengono fatti fluire i gas all'interno del reattore; esso è inoltre collegato al rubinetto a tre vie citato al punto 1;
4. un tubo di rilsan chiuso all'estremità inferiore impiegato per misurare la temperatura, se necessario, all'interno del reattore attraverso l'uso di una termocoppia;
5. un raccordo di vetro a Y connesso ad un refrigerante a serpentina raffreddato a -9°C da un criostato;
6. un tubo di quarzo chiuso all'estremità inferiore all'interno del quale viene inserita la lampada UV.

La testa del reattore presenta un disco in teflon (Figura 93, 7) al quale sono collegati quattro frangiflutti, necessari ad impedire la formazione del vortice all'interno del reattore

a causa dell'elevata velocità di rotazione dell'ancoretta magnetica (Figura 93, 8) e a mantenere un moto turbolento. Nella camicia del reattore viene fatta fluire acqua in continuo, mantenuta a 25°C da un termostato esterno. Ossigeno e idrogeno vengono fatti fluire nel reattore attraverso due linee dedicate (Figura 93, rispettivamente A e B) e regolati attraverso due mass-flow controller. I gas vengono mescolati in una linea comune e inviati al rubinetto a tre vie a sua volta collegato ai due setti porosi (Figura 93, 1 e 3). I gas in uscita dal reattore attraversano il raccordo a Y ed entrano nel refrigerante a serpentina raffreddato a -9°C e vengono inviati ad un μ -GC, che permette l'analisi.

5.4.2 Svolgimento di un test catalitico standard

Il reattore viene lavato con acqua deionizzata e lasciato in bagno ad ultrasuoni per circa due ore; viene poi lavato con metanolo e lasciato asciugare. Lo stesso lavaggio viene eseguito anche per frangiflutti, rubinetti e ancoretta magnetica. Vengono misurati 300 mL di metanolo per HPLC con un matraccio e viene pesato il catalizzatore, di solito circa 100 mg pesati esattamente. Il metanolo viene quindi inserito nel reattore tranne una piccola aliquota che viene impiegata per rigonfiare, quando necessario, il catalizzatore e per completarne l'inserimento ad inizio test. Solo nel caso di test effettuati in assenza del catalizzatore si inserisce l'intero volume di metanolo nel reattore. Si chiude il reattore, si collegano i tubi di alimentazione dei gas, si mette il catalizzatore a rigonfiare nel rubinetto adibito e si aziona l'agitazione magnetica a 1500 rpm. Si accendono il criostato, impostato a -9.0°C, ed il termostato, che fa circolare acqua a 25.0°C nella camicia del reattore. Si impostano quindi i mass-flow controller in modo da ottenere un flusso di 24 mL/min per ossigeno e, quando presente, di 1 mL/min per idrogeno: in questo modo si ottiene una miscela non esplosiva dei due gas (rapporto molare 96:4). Si accende il μ -GC e, dopo aver atteso il riscaldamento della colonna, si campiona la miscela gassosa in uscita dal reattore ogni 3 minuti. Inizialmente nel cromatogramma è presente il picco dell'azoto, dovuto all'aria residua contenuta nel reattore appena chiuso, e bisogna attendere circa due ore prima di osservarne la scomparsa. Durante questo tempo si nota anche la progressiva stabilizzazione delle aree di ossigeno ed idrogeno, a dei valori simili per ogni test. A questo punto è possibile dare inizio al test: si aggiunge il catalizzatore appena rigonfiato e si accende la lampada UV, quando presente. Questo istante costituisce il tempo zero del test. Un test ha una durata variabile da 24 a 48 ore, distribuite su due o tre giorni. Durante questo tempo si eseguono dei prelievi della miscela di reazione ad intervalli regolari, che per un test completo sono:

- ogni 20 minuti per il primo giorno di test, in particolare per le prime 4 ore per un totale di 12 prelievi;
- ogni 2 ore durante il secondo giorno di test per un totale di 5 prelievi;
- due prelievi a distanza di 30 minuti il terzo giorno di test;

per un totale di 19 prelievi, per un test completo. Un prelievo si compone di circa 1 mL di miscela di reazione: grazie al rubinetto a tre vie si devia il flusso dei gas all'interno del setto poroso (Figura 93, 1) per qualche minuto in modo da pulirlo e poi grazie ad una siringa si aspira il liquido all'interno del tubo di vetro del reattore, attraverso il setto poroso stesso, in modo che risalga fino al livello desiderato. Infine, grazie ad una siringa con un tubo flessibile è possibile raccogliere il volume di miscela necessario. Al termine del test il catalizzatore viene recuperato mediante filtrazione della miscela di reazione su carta.

5.5 Determinazione quantitativa di H₂O₂ tramite analisi spettrofotometrica UV-Vis

Il campione prelevato dalla miscela di reazione viene filtrato all'interno di una fiala di vetro con un filtro da siringa in politetrafluoroetilene (PTFE) con pori da 0.20 µm (tranne nei test condotti con solo solvente, dove non è necessaria la filtrazione data l'assenza del solido). La fiala, di cui è nota la tara, viene pesata in modo da poter determinare in modo esatto il peso del campione. Questa aliquota viene trasferita quantitativamente in un matraccio da 10 mL dove vengono aggiunti 0.5 mL di soluzione di solfato di titanile in acido solforico (27-31%) e si porta a volume con acqua deionizzata. La soluzione così ottenuta viene trasferita in una fiala numerata e posta in frigorifero (5.0°C) per essere conservata fino al momento della misura UV-Vis. Il solfato di titanile forma un complesso perossidico stabile con il perossido di idrogeno, di colore giallo. La misura spettrofotometrica viene eseguita nella finestra 800-355 nm, con una velocità di scansione di 200 nm/min e ad una temperatura controllata di 25.0°C grazie ad un termostato presente nello strumento stesso. In Figura 94 sono riportati gli spettri ottenuti in un test completo.

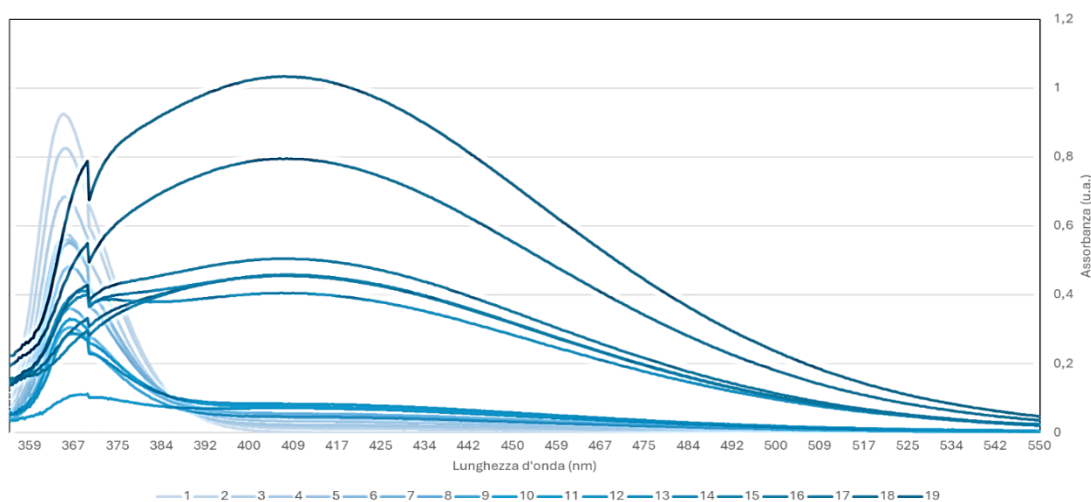


Figura 94: Esempio di spettri ottenuti da un test completo.

Non si raccoglie lo spettro completo 800-200 nm poiché al di sotto dei 355 nm si ha la saturazione del segnale causato dall'assorbimento del solfato di titanile. Si utilizzano due cuvette di quarzo di cammino ottico di 1 cm che vengono pulite con una soluzione di acido solforico 0.1 M e lavate infine con metanolo. Il bianco viene ottenuto con una soluzione preparata diluendo in un matraccio da 10 mL con acqua deionizzata 1 mL di metanolo per HPLC e 0.5 mL di solfato di titanile in acido solforico (27-31%). Questa preparazione permette di ottenere una soluzione del tutto analoga a quella che si ottiene dai prelievi della miscela di reazione. Per determinare la quantità di acqua ossigenata si considera il valore di assorbanza del picco a 409 nm, relativo all'assorbimento del complesso perossidico. In particolare, per determinare la concentrazione di H₂O₂ nel campione si utilizza la retta di calibrazione ottenuta in un lavoro precedente di Tesi¹¹⁸ (Figura 95).

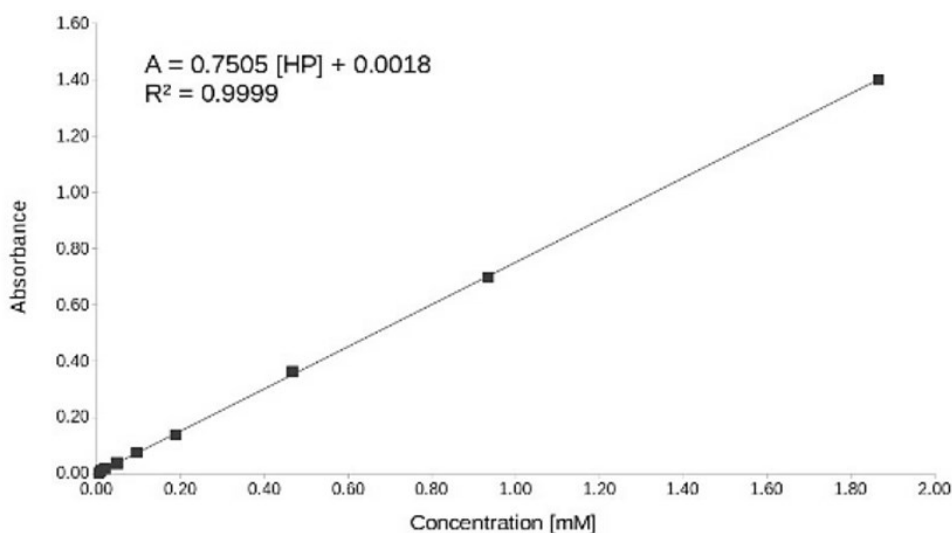


Figura 95: Retta di calibrazione impiegata per la determinazione della concentrazione di H₂O₂ a partire dal valore di assorbanza a 409 nm.

La concentrazione di H₂O₂ nel reattore è stata determinata tenendo conto del rapporto di diluizione (Equazione 89).

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{reattore}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{matraccio}} (10 \text{ mL}) \cdot V_{\text{matraccio}} (10 \text{ mL})}{V_{\text{prelievo}}} \quad (89)$$

dove il volume del prelievo viene calcolato utilizzando la massa ottenuta pesando la fiala e approssimando la densità della miscela di reazione con quella del metanolo ($\rho_{\text{MeOH}}=0.792 \text{ g/mL}$), secondo l'Equazione 90.

$$V_{\text{prelievo}} = \frac{m_{\text{prelievo}}}{\rho_{\text{miscela reazione}}} \cong \frac{m_{\text{prelievo}}}{\rho_{\text{MeOH}}} \quad (90)$$

Dalla concentrazione di H₂O₂ nel reattore sono state calcolate le moli di H₂O₂ presenti nel reattore, conoscendone il volume ($V_{\text{reattore}}= 300\text{mL}$), secondo l'Equazione 91.

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{reattore}} = C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{reattore}} \cdot V_{\text{reattore}} (300 \text{ mL}) \quad (91)$$

5.6 Determinazione gas-cromatografica del consumo di idrogeno

I consumi di idrogeno e ossigeno vengono determinati grazie a delle misure effettuate con il μ -GC ad intervalli regolari. Esso, infatti, campiona la miscela gassosa in uscita dal reattore, permettendo di misurare il flusso di H₂. Noto il flusso di idrogeno alimentato, è possibile calcolarne il consumo istantaneo. Lo strumento è equipaggiato con due colonne, una di polifenilsulfone (PPU) e una a setacci molecolari (MS5A): quest'ultima permette di separare i gas incondensabili (H₂, O₂ e N₂). In Tabella 36 sono riportate le condizioni utilizzate per le analisi.

Tabella 36: Condizioni operative del μ -GC.

Colonna	MS5A	PPU
T iniettore (°C)	60	60
T colonna (°C)	100	90
t di campionamento (ms)	5	5

t iniezione (ms)	300	300
t scarico (ms)	20	-
t corsa (s)	90	90
P colonna (psi)	30	28
Sensibilità	Standard	Standard
Rilevatore	TCD	TCD
Carrier	Argon	Argon

Tramite una retta di calibrazione costruita in un precedente lavoro di Tesi¹⁰¹, riportata in Figura 96, è stato possibile calcolare la percentuale in volume dei gas a partire dalle aree dei picchi cromatografici.

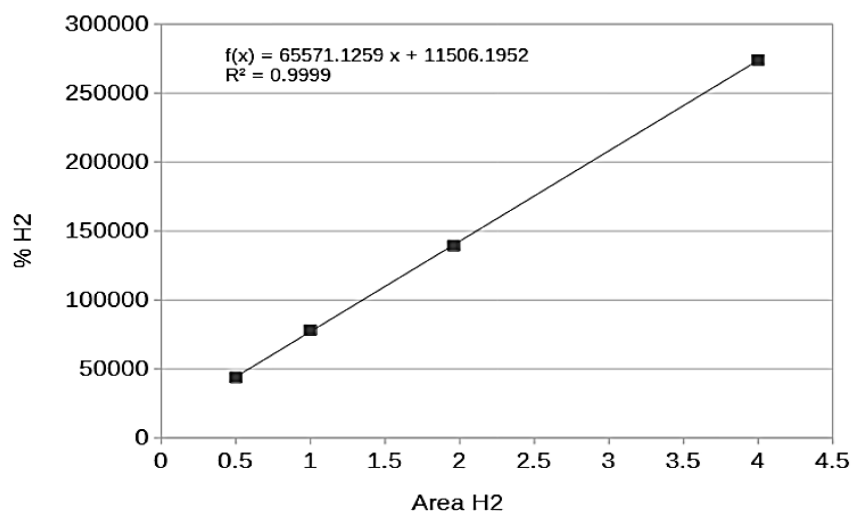


Figura 96: Retta di calibrazione utilizzata per calcolare la percentuale in volume di idrogeno a partire dall'area del picco cromatografico.

Le analisi generalmente vengono svolte ogni tre minuti per un test catalitico standard. Il flusso di H₂ in uscita ($\Phi_{H_2,uscita}$) si ricava con l'Equazione 92, a partire da quello in entrata ($\Phi_{H_2,entrata}$), che è noto, e dall'area del picco cromatografico ($A_{H_2,uscita}$).

$$\Phi_{H_2,uscita} = A_{H_2,uscita} - b \cdot a \cdot \Phi_{H_2,entrata} \quad (92)$$

dove "a" e "b" sono rispettivamente la pendenza e l'intercetta della retta di calibrazione (Figura 95). Il consumo istantaneo di idrogeno viene quindi ricavato sottraendo dal flusso in entrata quello in uscita, secondo l'Equazione 93.

$$\Phi_{H_2,consumato} = \Phi_{H_2,entrata} - \Phi_{H_2,uscita} \quad (93)$$

Questo valore è stato poi normalizzato rispetto al consumo iniziale a tempo zero, in modo da tenere in considerazione le piccole variazioni dell'area di idrogeno che si possono avere rispetto al valore presente nella retta di taratura. Sono quindi stati calcolati i consumi dell'idrogeno in millimoli dividendo il consumo appena ottenuto per il volume molare del gas a 25°C, che è stato calcolato con la legge di Gay-Lussac secondo l'Equazione 94.

$$V_{M(298.15K)} = \frac{V_{M(273.15K)} \cdot 298.15K}{273.15K} \quad (94)$$

dove $V_{M(298.15K)}$ è il volume molare di H₂ a 298.15 K (25°C) e $V_{M(273.15K)}$ è il volume molare di H₂ a 273.15 K (0°C), che corrisponde a 22.414 L/mol. Da cui il consumo dell'idrogeno in millimoli si ottiene secondo l'Equazione 95.

$$\Phi_{\text{H}_2, \text{consumato (mmol)}} = \frac{\Phi_{\text{H}_2, \text{consumato}}}{V_{\text{M}(298.15\text{K})}} \quad (95)$$

Infine, il consumo cumulativo di idrogeno è stato calcolato come sommatoria dei consumi istantanei, moltiplicati per l'intervallo di tempo a cui sono riferiti, secondo l'Equazione 96.

$$\text{Consumo cumulativo H}_2(\text{mmol}) = \sum_{i=0}^N C_{\text{istantaneo}}(t) \cdot \Delta t_i \quad (96)$$

5.7 Test catalitici con luce bianca

5.7.1 Set-up sperimentale per i test catalitici con luce bianca

Il reattore utilizzato è lo stesso dei test catalitici standard, però presenta i collegamenti sulla testa di Teflon diversi rispetto al caso precedente. In particolare, mantenendo la stessa numerazione riportata in Figura 93 si ha:

1. un tubo in rilsan che permette di eseguire i prelievi della miscela di reazione;
2. un tubo in rilsan, dotato di rubinetto, aperto all'estremità inferiore per inserire il catalizzatore nel reattore all'inizio del test;
3. un tubo di vetro con un setto poroso in silice immerso nella miscela di reazione attraverso il quale viene gorgogliata l'aria all'interno del reattore: esso è collegato ad un contabolle per controllare il flusso in entrata;
4. un tubo di rilsan chiuso all'estremità inferiore impiegato per misurare la temperatura, se necessario, all'interno del reattore attraverso l'uso di una termocoppia;
5. un raccordo di vetro a Y con al di sopra un rubinetto a tre vie, che permette il controllo del flusso di aria in entrata, collegato a sua volta ad una pompa da vuoto;
6. un tubo di quarzo chiuso all'estremità inferiore che non viene impiegato in questi test.

In questi test non sono presenti il criostato ed il μ -GC mentre l'agitazione magnetica viene mantenuta allo stesso valore degli altri test, 1500 giri/minuto. La lampada di luce bianca viene posizionata a circa 2 cm dalla parete del reattore, in modo da colpire la miscela di reazione.

5.7.2 Svolgimento di un test catalitico con luce bianca

Il reattore viene preparato in modo analogo a quando viene eseguito un test catalitico standard (Paragrafo 5.4). Dopo aver chiuso il reattore, si collegano i tubi di alimentazione dell'aria e della pompa, si rigonfia il catalizzatore nel rubinetto apposito e si aziona l'agitazione magnetica a 1500 rpm. Dopo aver atteso circa due ore in modo da aver ottenuto il rigonfiamento del catalizzatore e la stabilizzazione della quantità di ossigeno disciolta nel metanolo, è possibile iniziare il test: si trasferisce nel reattore il catalizzatore appena rigonfiato e si accende la lampada. Questo istante costituisce il tempo zero del test. Questi test hanno una durata variabile da 4 a 24 ore, distribuite su uno o due giorni.

Durante il test si eseguono dei prelievi della miscela di reazione in tempi variabili, riportati in Tabella 37.

Tabella 37: *Prelievi eseguiti nei test catalitici non standard.*

Catalizzatore	Durata test (ore)	Prelievi eseguiti
pDVB-SO ₃ H	24	ogni due ore per le prime 6 ore di test, per un totale di 3 prelievi, e altri 4 prelievi il giorno successivo per un totale di 7 prelievi
pDVB	24	ogni 20 minuti per la prima ora di test, ogni mezz'ora per la seconda ora di test e ogni ora per le successive 3 ore di test; un prelievo il giorno successivo, per un totale di 9 prelievi
AC	4	ogni 20 minuti per la prima ora di test, ogni mezz'ora per la seconda ora di test e ogni ora per le successive 2 ore di test; un prelievo il giorno successivo, per un totale di 7 prelievi

Un prelievo si compone di circa 1 mL di miscela di reazione: si devia il flusso dell'aria all'interno del setto poroso (Figura 93, 1) per qualche minuto in modo da pulirlo e poi si procede in modo del tutto analogo ai test catalitici standard. Tutti i prelievi vengono trattati nello stesso modo di un test catalitico standard e vengono sottoposti ad analisi spettrofotometrica UV-Vis (paragrafi 5.4.2 e 5.5). Anche in questo caso, al termine del test il catalizzatore viene recuperato mediante filtrazione della miscela di reazione su carta.

5.8 Determinazione dei perossidi

In tutte le procedure sperimentali che verranno successivamente descritte, prima di impiegare l'isopropanolo si esegue il test per i perossidi in modo del tutto analogo a quanto riportato per il THF (Paragrafo 5.3.1), aggiungendo Na₂MoO₄ 0.13 g/L e KI 10 g/L. Non è mai stata rilevata la presenza di perossidi pertanto non è mai stato necessario eseguire una purificazione utilizzando la colonna di allumina.

5.8.1 Determinazione dei perossidi tramite spettrofotometria UV-Vis

5.8.1.1 Calibrazione

Per preparare la soluzione madre ($C_M=2.0 \cdot 10^{-3}$ M) data la difficoltà nello sciogliere lo iodio in miscela idroalcolica, sono state utilizzate quattro strategie:

- I. iodio in soluzione alcol isopropilico/acido acetico/acqua (20.6/1.4/7.8);
- II. iodio in presenza di eccesso di ioduro in soluzione alcol isopropilico/acido acetico/acqua (20.6/1.4/7.8)
- III. iodio disciolto in acqua con aggiunta in un secondo momento di alcol isopropilico e acido acetico, per ottenere una soluzione alcol isopropilico/acido acetico/acqua (20.6/1.4/7.8);

- IV. iodio disciolto in alcol isopropilico con aggiunta in un secondo momento di acqua e acido acetico, per ottenere una soluzione alcol isopropilico/acido acetico/acqua (20.6/1.4/7.8).

Le quantità di reagenti impiegate per la preparazione delle soluzioni madre sono riportate in Tabella 38.

Tabella 38: Quantità di reagenti impiegate per preparare le soluzioni madre.

n°	massa I ₂ (g)	Massa NaI (mg)	Volume isopropanolo (mL)	Volume acido acetico (mL)	Volume finale (portato a volume con H ₂ O deionizzata, mL)
I	0.1284	0.0	51.5	3.5	250
II	0.1273	8.8	51.5	3.5	250
III	0.1279	0.0	51.5	3.5	250
IV	0.1287	0.0	51.5	3.5	250

Nei casi I e II lo iodio si scioglie molto lentamente e si ottiene la dissoluzione completa solo dopo aver lasciato sotto agitazione per 3 giorni. Nel caso III lo iodio non si scioglie. Nel caso IV, invece, in poco meno di 1 ora sotto agitazione magnetica si ottiene la completa dissoluzione dello iodio e la formazione di una soluzione arancione/rossa. Da questa soluzione sono state ottenute le soluzioni necessarie alla calibrazione, per diluizione con soluzione alcol isopropilico/acido acetico/acqua (20.6/1.4/7.8), che sono riportate in Tabella 39.

Tabella 39: Diluizioni della soluzione madre IV effettuate per ottenere le soluzioni di calibrazione e relative concentrazioni.

Soluzione	Diluizione	Concentrazione
1	1:2	$1.0 \cdot 10^{-3} \text{M}$
2	1:5	$4.0 \cdot 10^{-4} \text{M}$
3	1:10	$2.0 \cdot 10^{-4} \text{M}$
4	1:20	$1.0 \cdot 10^{-4} \text{M}$
5	1:25	$8.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$
6	1:100	$1.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$

È stato anche preparato un bianco, come soluzione alcol isopropilico/acido acetico/acqua (20.6/1.4/7.8) senza iodio. Si esegue quindi una misura UV-Vis nella finestra 800-250 nm, con una velocità di scansione di 300 nm/min e ad una temperatura controllata di 25.0°C grazie ad un termostato presente nello strumento stesso. Gli spettri sono stati raccolti nuovamente dopo 4 giorni e dopo una settimana, per verificare eventuali variazioni.

5.8.1.2 Preparazione campione - Procedura 1

Il campione è stato preparato come descritto da Carlsson e Wiles¹¹²: una piccola quantità (5-10 mg) di campione recuperato dopo la filtrazione su carta della miscela di reazione di un test catalitico è stata posta in un pallone a riflusso (bagno ad acqua riscaldato) con 2.0 mL di una soluzione 200 g/L di ioduro di sodio in alcol isopropilico e con 7 mL di una miscela 10:1 di alcol isopropilico/acido acetico. Dopo 5 minuti di riscaldamento a riflusso si fa raffreddare la miscela aggiungendo 10 mL di acqua deionizzata a temperatura

ambiente. Si filtra su gooch G4 per rimuovere il solido e si porta a volume a 25 mL con acqua deionizzata. Si esegue quindi una misura UV-Vis nella finestra 800-250 nm, con una velocità di scansione di 300 nm/min e ad una temperatura controllata di 25.0°C grazie ad un termostato presente nello strumento stesso.

5.8.1.3 Preparazione campione - Procedura 2

Il campione è stato preparato come descritto da Da Cruz et. al¹¹¹: una piccola quantità (10 mg) di campione recuperato dopo la filtrazione su carta della miscela di reazione di un test catalitico è stata posta in un pallone con 7 mL di una miscela 10:1 di alcol isopropilico/acido acetico ed è stata portata a riflusso (bagno acqua riscaldato). Quando a riflusso sono stati aggiunti 4.0 mL di una soluzione 200 g/L di ioduro di sodio in alcol isopropilico e, dopo aver atteso 15 minuti, si fa raffreddare la miscela, si filtra su gooch G4 per rimuovere il solido e si porta a volume a 25 mL con acqua deionizzata. Si esegue quindi una misura UV-Vis nella finestra 800-250 nm, con una velocità di scansione di 300 nm/min e ad una temperatura controllata di 25.0°C grazie ad un termostato presente nello strumento stesso.

5.8.2 Determinazione dei perossidi tramite titolazione iodometrica

5.8.2.1 Preparazione campione - Procedura 2 modificata

Il campione è stato preparato adattando la procedura descritta da Da Cruz et. al¹¹¹: Una piccola quantità (10 mg) di campione recuperato dopo la filtrazione su carta della miscela di reazione di un test catalitico è stata posta in un reattore incamiciato con 7 mL di una miscela 10:1 di alcol isopropilico/acido acetico in atmosfera di argon o azoto ed è stata portata a riflusso (bagno ad olio impostato a 90°C) ponendo una vescica da gas riempita dello stesso gas inerte al di sopra del ricadere. L'alcol isopropilico è stato precedentemente degassato tramite gorgogliamento di argon o azoto per 1 ora. La soluzione 200 g/L di ioduro di sodio in alcol isopropilico è stata a sua volta preparata in atmosfera di argon o azoto e ne sono stati prelevati 4 mL con una siringa in controflusso del gas e trasferiti all'interno del reattore incamiciato. Dopo aver atteso 15 minuti, si fa raffreddare la miscela e si filtra su gooch G4 in modo da rimuovere il solido. Si titola lo iodio con una soluzione standard di tiosolfato di sodio $1 \cdot 10^{-3}$ M (Paragrafi 5.8.2.2 e 5.8.2.5).

5.8.2.2 Preparazione della soluzione di tiosolfato di sodio $1 \cdot 10^{-3}$ M

È stato preparato un litro di soluzione $1.00 \cdot 10^{-2}$ M Normex di tiosolfato di sodio in acqua deionizzata. Da questa soluzione sono stati preparati 100 mL di $1.00 \cdot 10^{-3}$ M di tiosolfato di sodio diluendola 1:10. Sia la soluzione $1.00 \cdot 10^{-2}$ M Normex che la $1.00 \cdot 10^{-3}$ M sono state poi impiegate come titolanti (Paragrafo 5.8.2.5).

5.8.2.3 Preparazione della salda d'amido all'1%

Per ottenere la salda d'amido è stata innanzitutto preparata una pasta in una beuta da 50 mL aggiungendo qualche goccia d'acqua deionizzata a temperatura ambiente a circa 1 g di amido solubile. Nel frattempo, 100 mL di acqua deionizzata sono stati scaldati a 75°C (importante che la temperatura sia inferiore agli 80°C). Dopo aver raggiunto la

temperatura desiderata, controllata mediante un termometro, la pasta è stata aggiunta all'acqua calda, lavando la beuta con la soluzione stessa per evitare perdite di amido. La miscela ottenuta è stata lasciata sotto agitazione per qualche minuto fino ad ottenere una sospensione biancastra. La salda d'amido è stata testata sulla soluzione madre di iodio (Paragrafo 5.8.1.1) per controllarne l'efficacia in soluzione idroalcolica e non è stata notata nessuna variazione di colore ma solo un intorbidente della miscela. Per questo, tutte le titolazioni sono state eseguite in assenza della salda d'amido.

5.8.2.4 Preparazione di campioni trattati con perossido di idrogeno

Per simulare l'ambiente di reazione di un test in una beuta da 50 mL si prepara una soluzione 5 mM di H₂O₂ in 30 mL di metanolo e si aggiungono 10 mg di catalizzatore (ambiente di reazione scalato 1:10). La beuta viene chiusa con un foglio di alluminio e lasciata agitare su un agitatore orbitale un tempo variabile da 24 ore a 65 ore. Si recupera il solido per filtrazione a vuoto su gooch G4 in modo da poterlo trattare come i campioni ottenuti dai test. In questo lavoro di Tesi sono stati preparati quattro campioni, le cui specifiche sono riportate in Tabella 40.

Tabella 40: Specifiche di preparazione dei campioni trattati con perossido di idrogeno.

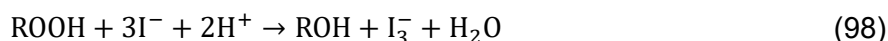
Catalizzatore impiegato	Massa catalizzatore (mg)	Tempo di reazione (h)
pDVB	10.9	24
pDVB-SO ₃ H	10.8	24
pDVB	12.1	65
pDVB-SO ₃ H	11.1	65

5.8.2.5 Titolazione iodometrica

Si raffredda il campione appena preparato (Paragrafi 5.8.2.1 e 5.8.2.4) e si filtra la miscela per evitare che la presenza del solido alteri la colorazione visibile e si esegue una titolazione iodometrica con soluzione di tiosolfato di sodio come titolante. In assenza di salda d'amido, il punto di fine titolazione viene identificato dalla scomparsa della colorazione giallo-arancio della soluzione, dovuta alla presenza dell'anione triioduro. Essendo la reazione di titolazione¹¹⁵ (Equazione 97).



Dove l'I⁻ si produce secondo l'Equazione 98.



Dal volume di tiosolfato si ottengono le moli di tiosolfato (n_{tio}) che corrispondono al doppio di quelle di triioduro (n_{tri}) e al doppio di quelle di perossidi (n_{per}) come riportato nell'Equazione 99.

$$n_{tio} = 2 \cdot n_{tri} = 2 \cdot n_{per} \quad (99)$$

Da cui le moli di perossidi sono calcolate come nell'Equazione 100.

$$n_{per} = n_{tri} = \frac{1}{2} n_{tio} \quad (100)$$

5.9 Test di idrogenazione

5.9.1 Svolgimento di un test di idrogenazione

Il solido è stato inserito in un'autoclave di vetro con 30 mL di metanolo ed un'ancoretta magnetica ed è stato trattato con azoto per 3 minuti per rimuovere l'aria, e quindi l'ossigeno, dallo spazio di testa. L'autoclave è stata chiusa e pressurizzata a 2 bar con H₂ e lasciato sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente: queste condizioni sono state mantenute per un tempo variabile a seconda del test. Al termine della reazione l'autoclave è stata sfiatata ed è stato eseguito un prelievo della miscela di reazione di circa 1 mL, che è stato filtrato e trattato come descritto per un test catalitico standard e sottoposto ad analisi spettrofotometrica UV-Vis (Paragrafi 5.4.2 e 5.5). Le specifiche sperimentali di tutti i test di idrogenazione eseguiti sono riportate in Tabella 41.

Tabella 41: Specifiche sperimentali dei test di idrogenazione.

Catalizzatore impiegato	Massa cat. (mg)	Altri reagenti aggiunti	Volume metanolo (mL)	Durata test (min)	Temp. (°C)
Pd/C (seccato 4 mesi prima)	100.0	-	30	15	33
Pd/C (appena seccato)	101.5	-	30	15	31
Pd/C	100.0	-	30	5	32
Pd/C	98.5	-	30	30	32
Pd/C	99.2	-	30	120	35
Pd/C	101.7	1.5 mL TiOSO ₄ / H ₂ SO ₄	30	15	34
Pd/C	101.3	1.5 mL H ₂ SO ₄	30	15	32
AC	99.3	-	30	15	33
pDVB	97.2	-	30	15	31
pDVB-SO ₃ H	103.3	-	30	15	31
Pd/pDVB-SO ₃ H (1%) (lotto 1.1)	104.5	-	30	15	33
Pd/pDVB-SO ₃ H (1%) (lotto 1.2)	98.8	-	30	15	33
Pd/pDVB-SO ₃ H (2%) (lotto 1.3)	105.1	-	30	15	31
Pd/pDVB-SO ₃ H (0.5%) (lotto 1.4)	99.6	-	30	15	31

5.10 Misure EPR

Molti dei catalizzatori, dopo essere stati recuperati al termine dei test catalitici mediante filtrazione su carta della miscela di reazione, sono stati asciugati all'aria e caratterizzati mediante EPR. In particolare, essi sono stati direttamente trasferiti all'interno di un tubo EPR precedentemente pesato, fino a raggiungere l'altezza del solido impaccato di circa 1 cm. Il tubo contenente il campione è stato quindi pesato per determinare la massa esatta di catalizzatore inserito. Sono state inoltre eseguite le misure EPR dei materiali

non trattati (NT) ovvero di quelli che sono stati sottoposti a test. I campioni caratterizzati ed il loro peso sono riportati in Tabella 42.

Tabella 42: Campioni sottoposti a misura EPR.

Catalizzatore	Trattamento subito	Massa (mg)
pDVB	NT	-
pDVB	Test con luce bianca, aria	7.9
pDVB	Test con UV, ossigeno	13.7
pDVB-SO ₃ H	NT	-
Pd/pDVB-SO ₃ H (1%)	NT (lotto 1.1)	21.9
Pd/pDVB-SO ₃ H (1%)	NT (lotto 1.2)	24.4
Pd/C	NT (seccato 4 mesi prima)	20.9
Pd/C	NT (seccato il giorno stesso)	15.0
Pd/C	Test con UV, ossigeno	20.8
AC	NT	-
AC	Test con luce bianca, aria	17.4
AC	Test con UV, ossigeno	23.1

6 BIBLIOGRAFIA

- (1) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2. ed., repr.; Elsevier-Butterworth-Heinemann: Amsterdam, 2010.
- (2) Giguère, P. A. Molecular Association and Structure of Hydrogen Peroxide. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60* (5), 399. <https://doi.org/10.1021/ed060p399>.
- (3) Hunt, R. H.; Leacock, R. A.; Peters, C. W.; Hecht, K. T. Internal-Rotation in Hydrogen Peroxide: The Far-Infrared Spectrum and the Determination of the Hindering Potential. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42* (6), 1931–1946. <https://doi.org/10.1063/1.1696228>.
- (4) Atkins, P. *Chimica inorganica*, 2. ed. it. condotta sulla 5. ed. inglese.; Zanichelli: Bologna, 2012.
- (5) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Wiley student ed.; Wiley India: New Delhi, 2004.
- (6) Jones, C.; Jones, C. W. *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*; RSC clean technology monographs; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1999.
- (7) Ciriminna, R.; Albanese, L.; Meneguzzo, F.; Pagliaro, M. Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development. *ChemSusChem* **2016**, *9* (24), 3374–3381. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600895>.
- (8) Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. G. Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (42), 6962–6984. <https://doi.org/10.1002/anie.200503779>.
- (9) Samanta, C. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen: An Overview of Recent Developments in the Process. *Appl. Catal. Gen.* **2008**, *350* (2), 133–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.043>.
- (10) Wuorimaa, A.; Jokela, R.; Aksela, R. Recent Developments in the Stabilization of Hydrogen Peroxide Bleaching of Pulp: An Overview. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2006**, *21* (4), 435–443. <https://doi.org/10.3183/npprj-2006-21-04-p435-443>.
- (11) Farr, J. P.; Smith, W. L.; Steichen, D. S. Bleaching Agents. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; Kirk-Othmer, Ed.; Wiley, 2003. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1921182206011818.a01.pub2>.
- (12) Bianchetti, G. O.; Devlin, C. L.; Seddon, K. R. Bleaching Systems in Domestic Laundry Detergents: A Review. *RSC Adv.* **2015**, *5* (80), 65365–65384. <https://doi.org/10.1039/C5RA05328E>.
- (13) Monhemius, A. J. Recent Applications of Peroxygen Reagents in Hydrometallurgy. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **1992**, *8* (1–4), 35–46. <https://doi.org/10.1080/08827509208952676>.
- (14) Bishop, D. F.; Stern, G.; Fleischman, M.; Marshall, L. S. Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1968**, *7* (1), 110–117. <https://doi.org/10.1021/i260025a022>.
- (15) Hoffmann, M. R. Kinetics and Mechanism of Oxidation of Hydrogen Sulfide by Hydrogen Peroxide in Acidic Solution. *Environ. Sci. Technol.* **1977**, *11* (1), 61–66. <https://doi.org/10.1021/es60124a004>.
- (16) Becker, L. C.; Cherian, P. A.; Bergfeld, W. F.; Belsito, D. V.; Hill, R. A.; Klaassen, C. D.; Liebler, D. C.; Marks, J. G.; Shank, R. C.; Slaga, T. J.; Snyder, P. W.; Fiume, M.; Heldreth, B. Safety Assessment of Hydrogen Peroxide as Used in Cosmetics. *Int. J. Toxicol.* **2024**, *43* (3_suppl), 5S-63S. <https://doi.org/10.1177/10915818241237790>.

- (17) Kim, H.-J.; Jang, J.-H.; Choi, D.; Kim, J.; Shim, J.-H.; Kim, D.-S. Bleaching Toothpaste with Two Different Concentrations of Hydrogen Peroxide: A Randomized Double-Blinded Clinical Trial. *J. Dent.* **2020**, *103*, 103508. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2020.103508>.
- (18) Costantini, I.; Lottici, P. P.; Bersani, D.; Pontiroli, D.; Casoli, A.; Castro, K.; Madariaga, J. M. Darkening of Lead- and Iron-based Pigments on Late Gothic Italian Wall Paintings: Energy Dispersive X-ray Fluorescence, μ -Raman, and Powder X-ray Diffraction Analyses for Diagnosis: Presence of β -PbO₂ (Plattnerite) and α -PbO₂ (Scrutinyite). *J. Raman Spectrosc.* **2020**, *51* (4), 680–692. <https://doi.org/10.1002/jrs.5817>.
- (19) Giovannoni, S.; Matteini, M.; Moles, A. Studies and Developments Concerning the Problem of Altered Lead Pigments in Wall Painting. *Stud. Conserv.* **1990**, *35* (1), 21–25. <https://doi.org/10.1179/sic.1990.35.1.21>.
- (20) Lawrence, G. D.; Fishelson, S. UV Catalysis, Cyanotype Photography, and Sunscreens. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76* (9), 1199. <https://doi.org/10.1021/ed076p1199>.
- (21) Wenderich, K.; Kwak, W.; Grimm, A.; Kramer, G. J.; Mul, G.; Mei, B. Industrial Feasibility of Anodic Hydrogen Peroxide Production through Photoelectrochemical Water Splitting: A Techno-Economic Analysis. *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4* (6), 3143–3156. <https://doi.org/10.1039/D0SE00524J>.
- (22) Bretschger, M. E.; Shanley, E. Fiftieth Anniversary: A History of the Hydrogen Peroxide Industry. *J. Electrochem. Soc.* **1952**, *99* (11), 311C. <https://doi.org/10.1149/1.2779623>.
- (23) Berl, E. A New Cathodic Process for the Production of H₂O₂. *Trans. Electrochem. Soc.* **1939**, *76* (1), 359. <https://doi.org/10.1149/1.3500291>.
- (24) Goor, G.; Glenneberg, J.; Jacobi, S. Hydrogen Peroxide. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH, Ed.; Wiley, 2007. https://doi.org/10.1002/14356007.a13_443.pub2.
- (25) Gao, G.; Tian, Y.; Gong, X.; Pan, Z.; Yang, K.; Zong, B. Advances in the Production Technology of Hydrogen Peroxide. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41* (7), 1039–1047. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63562-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63562-8).
- (26) Nishimi, T.; Kamachi, T.; Kato, K.; Kato, T.; Yoshizawa, K. Mechanistic Study on the Production of Hydrogen Peroxide in the Anthraquinone Process. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011* (22), 4113–4120. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201100300>.
- (27) Liu, B.; Qiao, M.; Wang, J.; Fan, K. Highly Selective Amorphous Ni–Cr–B Catalyst in 2-Ethylanthraquinone Hydrogenation to 2-Ethylanthrahydroquinone. *Chem. Commun.* **2002**, No. 11, 1236–1237. <https://doi.org/10.1039/b202499n>.
- (28) Sheldon, R. A.; Kochi, J. K. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds: Mechanistic Principles and Synthetic Methodology Including Biochemical Processes*; Academic Press: New York, 1981.
- (29) Yamanaka, I.; Hashimoto, T.; Otsuka, K. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide (>1wt%) over the Cathode Prepared from Active Carbon and Vapor-Grown-Carbon-Fiber by a New H₂--O₂ Fuel Cell System.
- (30) Morinaga, K.; Suzuki, M. The Chemical Reaction in Silent Electric Discharge. I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34* (2), 157–161. <https://doi.org/10.1246/bcsj.34.157>.
- (31) Morinaga, K. The Reaction of Hydrogen and Oxygen through a Silent Electric Discharge. I. The Formation of Hydrogen Peroxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35* (2), 345–348. <https://doi.org/10.1246/bcsj.35.345>.

- (32) Yi, Y.; Zhou, J.; Guo, H.; Zhao, J.; Su, J.; Wang, L.; Wang, X.; Gong, W. Safe Direct Synthesis of High Purity H₂O₂ through a H₂/O₂ Plasma Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (32), 8446–8449. <https://doi.org/10.1002/anie.201304134>.
- (33) Beckman, E. J. Production of H₂O₂ in CO₂ and Its Use in the Direct Synthesis of Propylene Oxide. *Green Chem.* **2003**, *5* (3), 332–336. <https://doi.org/10.1039/B300387F>.
- (34) Edwards, J. K.; Freakley, S. J.; Lewis, R. J.; Pritchard, J. C.; Hutchings, G. J. Advances in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen. *Catal. Today* **2015**, *248*, 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.011>.
- (35) Flaherty, D. W. Direct Synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ on Pd Catalysts: Current Understanding, Outstanding Questions, and Research Needs. *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 1520–1527. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04107>.
- (36) Gallina, G.; Biasi, P.; García-Serna, J.; Salmi, T.; Mikkola, J.-P. Optimized H₂O₂ Production in a Trickle Bed Reactor, Using Water and Methanol Enriched with Selectivity Promoters. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *123*, 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.10.040>.
- (37) Brunner, E. Solubility of Hydrogen in 10 Organic Solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1985**, *30* (3), 269–273. <https://doi.org/10.1021/je00041a010>.
- (38) Baranenko, V. I.; Kirov, V. S. Solubility of Hydrogen in Water in a Broad Temperature and Pressure Range. *Sov. At. Energy* **1989**, *66* (1), 30–34. <https://doi.org/10.1007/BF01121069>.
- (39) Krishnan, V. V.; Dokoutchaev, A. G.; Thompson, M. E. Direct Production of Hydrogen Peroxide with Palladium Supported on Phosphate Viologen Phosphonate Catalysts. *J. Catal.* **2000**, *196* (2), 366–374. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3036>.
- (40) Dittmeyer, R.; Grunwaldt, J.-D.; Pashkova, A. A Review of Catalyst Performance and Novel Reaction Engineering Concepts in Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Catal. Today* **2015**, *248*, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.055>.
- (41) Ji, X.; Chen, D.; Peng, L.; Frison, F.; Valle, C. D.; Tubaro, C.; Zecca, M.; Centomo, P.; Ye, D.; Chen, P. Sustainable Direct H₂O₂ Synthesis over Pd Catalyst Supported on Mesoporous Carbon: The Effect of Surface Nitrogen Functionality. *Catal. Today* **2021**, *376*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.12.036>.
- (42) Gemo, N.; Sterchele, S.; Biasi, P.; Centomo, P.; Canu, P.; Zecca, M.; Shchukarev, A.; Kordás, K.; Salmi, T. O.; Mikkola, J.-P. The Influence of Catalyst Amount and Pd Loading on the H₂O₂ Synthesis from Hydrogen and Oxygen. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (7), 3545–3555. <https://doi.org/10.1039/C5CY00493D>.
- (43) Chinta, S. A Mechanistic Study of H₂O₂ and H₂O Formation from H₂ and BO₂ Catalyzed by Palladium in an Aqueous Medium. *J. Catal.* **2004**, *225* (1), 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.014>.
- (44) Choudhary, V.; Samanta, C. Role of Chloride or Bromide Anions and Protons for Promoting the Selective Oxidation of H₂ by O₂ to H₂O₂ over Supported Pd Catalysts in an Aqueous Medium. *J. Catal.* **2006**, *238* (1), 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.024>.
- (45) Ntainjua N., E.; Edwards, J. K.; Carley, A. F.; Lopez-Sanchez, J. A.; Moulijn, J. A.; Herzinger, A. A.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. The Role of the Support in Achieving

- High Selectivity in the Direct Formation of Hydrogen Peroxide. *Green Chem.* **2008**, *10* (11), 1162. <https://doi.org/10.1039/b809881f>.
- (46) Centomo, P.; Meneghini, C.; Sterchele, S.; Trapananti, A.; Aquilanti, G.; Zecca, M. In Situ X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy of a Palladium Catalyst for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide: Leaching and Reduction of the Metal Phase in the Presence of Bromide Ions. *ChemCatChem* **2015**, *7* (22), 3712–3718. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500496>.
- (47) Sandri, F.; De Boni, F.; Marelli, M.; Sedona, F.; Causin, V.; Centomo, P.; Zecca, M. The Role of Acetonitrile in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide over Palladium Supported by Ion-Exchange Resins. *Catal. Commun.* **2023**, *174*, 106585. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106585>.
- (48) Paglia, E. Studio Di Promotori Della Selettività Innovativi per La Reazione Di Sintesi Diretta Del Perossido Di Idrogeno, Università degli Studi di Padova, 2021. <https://hdl.handle.net/20.500.12608/41676>.
- (49) Centomo, P.; Meneghini, C.; Sterchele, S.; Trapananti, A.; Aquilanti, G.; Zecca, M. EXAFS in Situ: The Effect of Bromide on Pd during the Catalytic Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Catal. Today* **2015**, *248*, 138–141. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.001>.
- (50) Edwards, J. K.; Thomas, A.; Solsona, B. E.; Landon, P.; Carley, A. F.; Hutchings, G. J. Comparison of Supports for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ Using Au–Pd Catalysts. *Catal. Today* **2007**, *122* (3–4), 397–402. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.046>.
- (51) Thuy Vu, H. T.; Nam Vo, V. L.; Chung, Y.-M. Geometric, Electronic, and Synergistic Effect in the Sulfonated Carbon-Supported Pd Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Appl. Catal. Gen.* **2020**, *607*, 117867. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117867>.
- (52) Blanco-Brieva, G.; Cano-Serrano, E.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide Solution with Palladium-Loaded Sulfonic Acid Polystyrene Resins. *Chem. Commun.* **2004**, No. 10, 1184. <https://doi.org/10.1039/b402530j>.
- (53) Blanco-Brieva, G.; Desmedt, F.; Miquel, P.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide without the Use of Acids or Halide Promoters in Dissolution. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10* (8), 2333–2336. <https://doi.org/10.1039/D0CY00416B>.
- (54) Barbaro, P.; Liguori, F. Ion Exchange Resins: Catalyst Recovery and Recycle. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (2), 515–529. <https://doi.org/10.1021/cr800404j>.
- (55) Corain, B.; Kralik, M. Generating Palladium Nanoclusters inside Functional Cross-Linked Polymer Frameworks. *J. Mol. Catal. Chem.* **2001**, *173* (1–2), 99–115. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00147-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00147-9).
- (56) Mal, D.; Puspallata, R.; Amirthapandian, S.; Bera, S.; Mohan, T. V. K. Effects of Microstructure on Radiolytic Degradation of Nuclear Grade Cationic Resins: Gel versus Macro-Porous. *Radiat. Phys. Chem.* **2023**, *211*, 111081. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111081>.
- (57) Kun, K. A.; Kunin, R. Macroreticular Resins. III. Formation of Macroreticular Styrene–Divinylbenzene Copolymers. *J. Polym. Sci. [A1]* **1968**, *6* (10), 2689–2701. <https://doi.org/10.1002/pol.1968.150061001>.
- (58) Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Porous Structure Formation and Swelling Properties of Styrene-Divinylbenzene Copolymers. *Eur. Polym. J.* **1994**, *30* (6), 675–682. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(94\)90115-5](https://doi.org/10.1016/0014-3057(94)90115-5).

- (59) Svec, F.; Frechet, J. M. J. Temperature, a Simple and Efficient Tool for the Control of Pore Size Distribution in Macroporous Polymers. *Macromolecules* **1995**, *28* (22), 7580–7582. <https://doi.org/10.1021/ma00126a044>.
- (60) Kun, K. A.; Kunin, R. The Pore Structure of Macroreticular Ion Exchange Resins. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **1967**, *16* (3), 1457–1469. <https://doi.org/10.1002/polc.5070160323>.
- (61) Abrams, I. M. High Porosity Polystyrene Cation Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48* (9), 1469–1472. <https://doi.org/10.1021/ie51400a030>.
- (62) Vlasenko, N. V.; Stryzhak, P. E. Role of the Morphology of Sulfonic Resin Catalysts in the Etherification of Ethanol with Iso-Butylene: A Review. *Theor. Exp. Chem.* **2020**, *56* (5), 309–328. <https://doi.org/10.1007/s11237-020-09661-3>.
- (63) Chaudhary, V.; Sharma, S. Effect of Various Synthesis Parameters on Styrene–Divinylbenzene Copolymer Properties. *J. Porous Mater.* **2019**, *26* (6), 1559–1571. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00753-7>.
- (64) Abrams, I. M.; Millar, J. R. A History of the Origin and Development of Macroporous Ion-Exchange Resins. *React. Funct. Polym.* **1997**, *35* (1–2), 7–22. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(97\)00058-8](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00058-8).
- (65) Burato, C.; Centomo, P.; Rizzoli, M.; Biffis, A.; Campestrini, S.; Corain, B. Functional Resins as Hydrophilic Supports for Nanoclustered Pd(0) and Pd(0)-Au(0) Catalysts Designed for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (1–2), 255–259. <https://doi.org/10.1002/adsc.200505208>.
- (66) *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*, 1. ed.; Corain, B., Schmid, G., Toshima, N., Eds.; Elsevier: Amsterdam Heidelberg, 2008.
- (67) Corain, B.; Zecca, M.; Canton, P.; Centomo, P. Synthesis and Catalytic Activity of Metal Nanoclusters inside Functional Resins: An Endeavour Lasting 15 Years. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1915), 1495–1507. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0278>.
- (68) Centomo, P.; Zecca, M.; Kralik, M.; Gasparovicova, D.; Jerabek, K.; Canton, P.; Corain, B. Cross-Linked Poly-Vinyl Polymers versus Polyureas as Designed Supports for Catalytically Active M0 Nanoclusters. *J. Mol. Catal. Chem.* **2009**, *300* (1–2), 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.039>.
- (69) Frison, F.; Dalla Valle, C.; Evangelisti, C.; Centomo, P.; Zecca, M. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide under Semi-Batch Conditions over Un-Promoted Palladium Catalysts Supported by Ion-Exchange Sulfonated Resins: Effects of the Support Morphology. *Catalysts* **2019**, *9* (2), 124. <https://doi.org/10.3390/catal9020124>.
- (70) Zhang, Y.; Wei, S.; Liu, F.; Du, Y.; Liu, S.; Ji, Y.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; Xiao, F.-S. Superhydrophobic Nanoporous Polymers as Efficient Adsorbents for Organic Compounds. *Nano Today* **2009**, *4* (2), 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2009.02.010>.
- (71) Hanková, L.; Holub, L.; Meng, X.; Xiao, F.; Jeřábek, K. Role of Water as a Coporogen in the Synthesis of Mesoporous Poly(Divinylbenzenes). *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (23), app.41198. <https://doi.org/10.1002/app.41198>.
- (72) Hanková, L.; Holub, L.; Jeřábek, K. Formation of Porous Polymer Morphology by Microsyneresis during Divinylbenzene Polymerization. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, *53* (11), 774–781. <https://doi.org/10.1002/polb.23693>.
- (73) Sterchele, S. Dry- and Swollen-State Morphology of Novel High Surface Area Polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**.

- (74) Sobiesiak, M.; Grochowicz, M.; Tomasik, J. O. Sorption Properties of Polydivinylbenzene Polymers Towards Phenolic Compounds and Pharmaceuticals. **2019**.
- (75) Churipard, S. R. Porous Polydivinylbenzene (PDVB) as an Efficient Adsorbent for Hydrocarbons_ Effect of Porogens on Adsorption Capacity. *Chem. Eng. J.* **2020**.
- (76) Wei, N. The Effect of Modifying Group on the Acid Properties and Catalytic Performance of Sulfonated Mesoporous Polydivinylbenzene Solid Acid in the Bisphenol-A Synthesis Reaction. *React. Funct. Polym.* **2022**.
- (77) de Aguiar, V. M. Sulfonated Poly(Divinylbenzene) and Poly(Styrene-Divinylbenzene) as Catalysts for Esterification of Fatty Acids. *Renew. Energy* **2017**.
- (78) Wei, S.; Lu, D.-X.; Sun, J.; He, Y.; Zhu, L.; Zhang, Y.-L.; Xiao, F.-S. Solvothermal Synthesis of Highly Porous Polymers and Their Controllable Transition from Macro/Mesoporosity to Meso/Microporosity. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, 414, 327–332. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.012>.
- (79) Dautzvardis, F.; Knapp, A.; Shein, K. N. D.; Lisensky, G. Quick and Easy Electroless Deposition and Alkanethiol Treatment To Form a Superhydrophobic Surface. *J. Chem. Educ.* **2020**, 97 (1), 184–189. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00639>.
- (80) Dröner, J.; Hausoul, P.; Palkovits, R.; Eisenacher, M. Solid Acid Catalysts for the Hock Cleavage of Hydroperoxides. **2022**.
- (81) Achhammer, B. G.; Reiney, M. J.; Reinhart, F. W. Study of Degradation of Polystyrene, Using Infrared Spectrophotometry.
- (82) Kuzina, S. I.; Mikhailov, A. I. Photo-Oxidation of Polymers 4. The Dual Mechanism of Polystyrene Photo-Oxidation: A Hydroperoxide and a Photochain One. *Eur. Polym. J.* **2001**.
- (83) Gubler, L.; Dockheer, S. M.; Koppenol, W. H. Radical (HO \cdot , H \cdot and HOO \cdot) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2011**.
- (84) Sandri, F. Radical Reactivity of Mesoporous Sulfonic Polydivinylbenzene as the Catalytic Support in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide and Its Role in the Formation of Palladium Hydrides. **2024**.
- (85) Choi, J.; Chung, J. Photodegradation of Low Molecular Weight Organic Compounds by 185-Nm UV Light in Ultrapure Water Production System. *J. Water Process Eng.* **2020**, 37, 101437. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101437>.
- (86) Gonzalez, M.; Oliveros, E.; Worner, M.; Braun, A. Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Aqueous Reaction Systems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2004**, 5 (3), 225–246. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2004.10.002>.
- (87) Harich, S.; Lin, J. J.; Lee, Y. T.; Yang, X. Photodissociation Dynamics of Methanol at 157 Nm. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103 (49), 10324–10332. <https://doi.org/10.1021/jp991987y>.
- (88) Kassab, E.; Gleghorn, J. T.; Evleth, E. M. Theoretical Aspects of the Photochemistry of Methanol, Methylamine, and Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105 (7), 1746–1753. <https://doi.org/10.1021/ja00345a008>.
- (89) Satyapal, S.; Park, J.; Bersohn, R.; Katz, B. Dissociation of Methanol and Ethanol Activated by a Chemical Reaction or by Light. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91 (11), 6873–6879. <https://doi.org/10.1063/1.457356>.

- (90) Dainton, F. S.; Salmon, A.; Wardman, P. The Radiation Chemistry of Liquid and Glassy Methanol. *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Sci.* **1969**, *313* (1512), 1–30. <https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0177>.
- (91) Chen, J.; Ollis, D. F.; Rulkens, W. H.; Bruning, H. Photocatalyzed Oxidation of Alcohols and Organochlorides in the Presence of Native TiO₂ and Metallized TiO₂ Suspensions. Part (II): Photocatalytic Mechanisms. *Water Res.* **1999**, *33* (3), 669–676. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00262-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00262-0).
- (92) Choi, H.; Kang, M. Hydrogen Production from Methanol/Water Decomposition in a Liquid Photosystem Using the Anatase Structure of Cu Loaded TiO₂/TiO₂. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32* (16), 3841–3848. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.05.011>.
- (93) Oros-Ruiz, S.; Zanella, R.; López, R.; Hernández-Gordillo, A.; Gómez, R. Photocatalytic Hydrogen Production by Water/Methanol Decomposition Using Au/TiO₂ Prepared by Deposition–Precipitation with Urea. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *263*, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.057>.
- (94) Chiarello, G. L.; Aguirre, M. H.; Selli, E. Hydrogen Production by Photocatalytic Steam Reforming of Methanol on Noble Metal-Modified TiO₂. *J. Catal.* **2010**, *273* (2), 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.012>.
- (95) Chang, L.; Yong, S.-T.; Chai, S.-P.; Putri, L. K.; Tan, L.-L.; Mohamed, A. R. A Review of Methanol Photoreforming: Elucidating the Mechanisms, Photocatalysts and Recent Advancement Strategies. *Mater. Today Chem.* **2023**, *27*, 101334. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101334>.
- (96) Dasler, W.; Bauer, C. D. Removal of Peroxides from Organic Solvents. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1946**, *18* (1), 52–54. <https://doi.org/10.1021/i560149a017>.
- (97) Liu, F.; Meng, X.; Zhang, Y.; Ren, L.; Nawaz, F.; Xiao, F.-S. Efficient and Stable Solid Acid Catalysts Synthesized from Sulfonation of Swelling Mesoporous Polydivinylbenzenes. *J. Catal.* **2010**, *271* (1), 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.02.003>.
- (98) Coutinho, F. M. B.; Rezende, S. M.; Soares, B. G. Characterization of Sulfonated Poly(Styrene–Divinylbenzene) and Poly(Divinylbenzene) and Its Application as Catalysts in Esterification Reaction. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (4), 3616–3627. <https://doi.org/10.1002/app.24046>.
- (99) Hanková, L.; Holub, L.; Jeřábek, K. Relation between Functionalization Degree and Activity of Strongly Acidic Polymer Supported Catalysts. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66* (6), 592–598. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.10.011>.
- (100) Sandri, F.; Danieli, M.; Zecca, M.; Centomo, P. Comparing Catalysts of the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in Organic Solvent: Is the Measure of the Product an Issue? *ChemCatChem* **2021**, *13* (11), 2653–2663. <https://doi.org/10.1002/cctc.202100306>.
- (101) Bonora, G. Sviluppo Di Un Reattore Semibatch in Pressione per La Sintesi Diretta Del Perossido Di Idrogeno, Università degli Studi di Padova, 2022. <https://thesis.unipd.it/handle/20.500.12608/55404>.
- (102) Comberlato, A. Sistemi Catalitici Innovativi per La Reazione Di Sintesi Diretta Del Perossido Di Idrogeno, Università degli Studi di Padova, 2023.
- (103) Duh, Y.-S.; Kao, C.-S.; Hwang, H.-H.; Lee, W. W.-L. Thermal Decomposition Kinetics of Cumene Hydroperoxide. *Process Saf. Environ. Prot.* **1998**, *76* (4), 271–276. <https://doi.org/10.1205/095758298529623>.
- (104) Velo-Gala, I.; López-Peñalver, J. J.; Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J. Role of Activated Carbon Surface Chemistry in Its Photocatalytic Activity and the

- Generation of Oxidant Radicals under UV or Solar Radiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *207*, 412–423. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.028>.
- (105) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179. <https://doi.org/10.1021/om100106e>.
- (106) Allen, N. S.; Edge, M.; Hussain, S. Perspectives on Yellowing in the Degradation of Polymer Materials: Inter-Relationship of Structure, Mechanisms and Modes of Stabilisation. *Polym. Degrad. Stab.* **2022**, *201*, 109977. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109977>.
- (107) Sartorel, A. Comunicazione Personale.
- (108) Bhardwaj, Y. K.; Mohan, H.; Sabharwal, S.; Mukherjee, T. Radiation Effect on Poly (p-Sodium Styrene Sulphonate) of Different Degrees of Polymerization in Aqueous Solution: Pulse Radiolysis and Steady State Study. *Radiat. Phys. Chem.* **2001**, *62* (2–3), 229–242. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00196-7](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00196-7).
- (109) Behar, D. Are Positive Ion Radicals Formed in Pulse Radiolysis of Alkylbenzenesulfonates? *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (11), 4342–4347. <https://doi.org/10.1021/j100164a032>.
- (110) Dockheer, S. M.; Gubler, L.; Wokaun, A.; Koppenol, W. H. Reaction of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with an Oligomer of Poly(Sodium Styrene Sulfonate). Probing the Mechanism of Damage to Fuel Cell Membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (27), 12429. <https://doi.org/10.1039/c1cp20499h>.
- (111) Da Cruz, M.; Van Schoors, L.; Benzarti, K.; Colin, X. Thermo-oxidative Degradation of Additive Free Polyethylene. Part I. Analysis of Chemical Modifications at Molecular and Macromolecular Scales. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (18), app.43287. <https://doi.org/10.1002/app.43287>.
- (112) Carlsson, D. J.; Wiles, D. M. The Photodegradation of Polypropylene Films. III. Photolysis of Polypropylene Hydroperoxides. *Macromolecules* **1969**, *2* (6), 597–606. <https://doi.org/10.1021/ma60012a007>.
- (113) Kireev, S. V.; Shnyrev, S. L. Study of Molecular Iodine, Iodate Ions, Iodide Ions, and Triiodide Ions Solutions Absorption in the UV and Visible Light Spectral Bands. *Laser Phys.* **2015**, *25* (7), 075602. <https://doi.org/10.1088/1054-660X/25/7/075602>.
- (114) Gardner, J. M.; Abrahamsson, M.; Farnum, B. H.; Meyer, G. J. Visible Light Generation of Iodine Atoms and I–I Bonds: Sensitized I^- Oxidation and I_3^- Photodissociation. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (44), 16206–16214. <https://doi.org/10.1021/ja905021c>.
- (115) Vogel, A. I.; Jeffery, G. H. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed. rev.; Longman scientific & technical J. Wiley & sons: Harlow (GB) New York, 1989.
- (116) Gerson, F.; Huber, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- (117) Ottaviani, M. F.; Mazzeo, R. EPR Characterization of Graphitized and Activated Micro- and Meso-Porous Carbons. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141* (1–3), 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.049>.
- (118) Di Lorenzo, M. Effetto Di Promotori Di Selettività Innovativi Su Catalizzatori Di Palladio per La Reazione Di Sintesi Diretta Del Perossido Di Idrogeno, Università degli Studi di Padova, 2022. <https://hdl.handle.net/20.500.12608/47465>.

7 RINGRAZIAMENTI

Al termine di questa Tesi ritengo di fondamentale importanza ringraziare le persone che seguono, che nella quotidianità hanno portato qualcosa di speciale nella mia vita, durante il mio intero percorso universitario.

Grazie ai miei genitori, che fin dal primo giorno mi hanno sostenuta in ogni mia scelta, giusta o sbagliata che fosse.

Grazie Mamma, per avermi ricordato ogni giorno quanto valgo e per non avermi mai negato una parola di conforto nei momenti difficili. Grazie per avermi dimostrato che bontà e gentilezza in questo mondo sono forza, non debolezza.

Grazie Papà, per non avermi mai fatto mancare un supporto o un consiglio, ogni volta che ne ho avuto bisogno. Grazie per avermi insegnato a tenere duro, perché determinazione e perseveranza vengono sempre ricompensate.

Grazie Nonni, per l'affetto che mi donate ogni giorno attraverso la vostra presenza o con il vostro ricordo.

Grazie Enrico, per aver sopportato l'insopportabile me, per essermi stato accanto sempre e comunque. Grazie per aver portato un raggio di sole anche nei giorni neri, per avermi aiutata ad affrontare le mie paure irrazionali.

Grazie Paolo, per essere stato ben più di un relatore e per essermi stato accanto negli ultimi anni. Grazie per tutto ciò che mi hai insegnato, a livello professionale e a livello umano, e per avermi ricordato ogni giorno che devo imparare a volermi un po' più bene.

Grazie Elena, per esserci sempre stata dentro e fuori l'università, per avermi insegnato a non aver paura di farmi valere quando serve. Grazie per avermi tirata su di morale tutte le volte, anche quando non volevo l'aiuto di nessuno.

Grazie Silvio, per essere sempre stato pronto ad ascoltarmi e capace di capirmi al volo, senza che fosse necessario spiegare. Grazie per aver condiviso con me questo percorso, fin dal primo giorno trascorso al DiSC.

Grazie Nicola, per la tua spontaneità che mi strappa sempre un sorriso, per avermi insegnato che l'amicizia sopravvive inalterata al tempo e allo spazio.

Grazie Alessia, per aver portato leggerezza nelle giornate di lezione con il tuo animo genuino e solare, per tutte le chiacchierate ed i caffè presi insieme.

Grazie Fabio e grazie Gabriele, per essere stati ben oltre a dei compagni di laboratorio, ma degli amici e delle fonti inesauribili di risate in quei lunghissimi pomeriggi.

Grazie Jacopo, perché so che sei accanto al mio cuore, ogni volta che ti penso.

Grazie a tutti gli amici, che hanno condiviso con me ansie e gioie, dal primo fino all'ultimo esame, dalla prima fino all'ultima ora di lezione trascorsa insieme.

Grazie ai ragazzi dell'ottavo piano, con cui ho condiviso giornate, caffè e tante risate.

Grazie a me stessa, per aver sempre trovato la forza di non arrendermi, per aver avuto il coraggio di essere felice di ogni piccola cosa.

Grazie a tutte le persone che hanno attraversato la mia vita in questi anni, donandomi il loro tempo o le loro parole.