



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

TESI DI LAUREA SPECIALISTICA IN CHIMICA

**CATALIZZATORI OLEOFILICI PER LA
PRODUZIONE DI ESTERI METILICI
DEGLI ACIDI GRASSI**

RELATORE: Prof. MARCO ZECCA

CONTRORELATORE: Dott.ssa GABRIELLA FAVARO

LAUREANDA: IRENE BONATO

ANNO ACCADEMICO 2009/2010

*“La vera ricerca è quella che porta
a due domande dove prima ce n’era una”*

Sigle e acronimi

CP MAS NMR	Cross Polarization Magic Angle Spin Nuclear Magnetic Resonance
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DVB	Divinilbenzene
FT-IR	Fourier Transformed InfraRed
ISEC	Inverse Steric Exclusion Chromatography
Ostion KSPC alchilata C₁₂AR	Ostion acilata con lauroil cloruro e ridotta
Ostion KSPC alchilata C₁₂D	Ostion KSPC alchilata con 1-cloro-dodecano
Ostion KSPC alchilata C₄AR	Ostion KSPC acilata con 1-butirril cloruro e ridotta
Ostion KSPC alchilata C₄D	Ostion KSPC alchilata con 1-cloro-butano
Ostion KSPC alchilata C₈D	Ostion KSPC alchilata con 1-cloro-ottano
PS	Polistirene
PS-DVB 2% alchilata C₁₂AR	PS-DVB 2% acilata con lauroil cloruro e ridotta
PS-DVB 2% alchilata C₄AR	PS-DVB 2% acilata con 1-butirril cloruro e ridotta
SAV	Specific Absorbed Volume
TD NMR	Time Domain Nuclear Magnetic Resonance
THF	Tetraidrofurano

Indice

Capitolo 1: Introduzione	1
1.1 Biodiesel.....	1
1.2 Transesterificazione con catalisi basica omogenea.....	2
1.3 Catalisi acida: una possibile soluzione.....	3
1.4 Transesterificazione e esterificazione: catalisi acida eterogenea.....	5
1.5 Resine funzionali.....	7
1.6 Tecniche di caratterizzazione di resine funzionali.....	12
Capitolo 2: Scopo della Tesi.....	15
Capitolo 3: Risultati e discussione	17
3.1. Funzionalizzazione delle resine Ostion KSPC e PS-DVB 2% di tipo gel.....	17
3.1.1 Acilazione.....	17
3.1.2 Riduzione delle resine acilate.....	21
3.1.3 Alchilazione della resina Ostion KSPC.....	24
3.1.4 Solfonazione.....	27
3.2 Discussione risultati	38
3.3 Risultati di prove di rigonfiamento SAV	44
3.3.1 Resine acilate e alchilate	44
3.3.2 Resine solfonate	49
3.4 Risultati di misure CPMG.....	54
3.5 Risultati catalitici	68
Capitolo 4: Conclusioni	73
Capitolo 5: Parte Sperimentale.....	75
5.1 Strumentazioni e apparecchiature utilizzate.....	75
5.2 Solventi e reagenti utilizzati.....	75

5.3	Procedura generale di acilazione delle resine	76
5.4	Procedura generale di alchilazione diretta delle resine	78
5.5	Procedura generale di riduzione di resine acilate.....	79
5.6	Procedura generale di solfonazione delle resine	80
5.7	Prove di rigonfiamento SAV	81
5.8	Procedura di titolazione acido base delle resine macroreticolari solfonate.....	85
5.9	Procedura di titolazione spettrofotometrica delle resine solfonate	86
5.10	Procedura di titolazione acido base in isopropanolo delle resine di tipo gel solfonate	87
5.11	Caratterizzazione mediante spettroscopia IR	87
5.12	Analisi elementari	88
5.13	Misure di rilassometria CPMG (TD-NMR)	88
5.14	Misure di NMR di stato solido.....	89
5.15	Prove di catalisi sulla reazione di esterificazione.....	90
Capitolo 6: Bibliografia		93

Capitolo 1

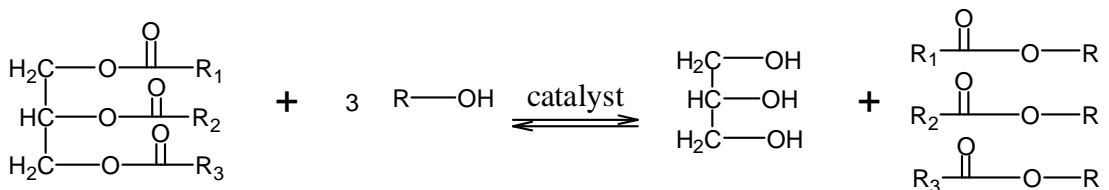
Introduzione

1.1 Biodiesel

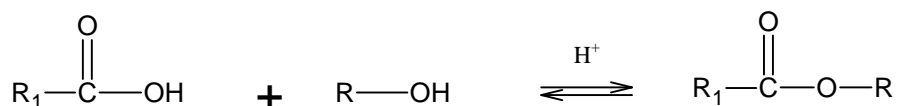
Negli ultimi anni l'esaurimento delle scorte di petrolio e la crescente domanda di energia, a seguito del rapido sviluppo economico di Paesi come Cina (9.6% del consumo mondiale di petrolio nel 2008) e India (3.4% del consumo mondiale di petrolio) [1] hanno portato ad una situazione mondiale di crisi energetica. Anche i cambiamenti climatici dovuti all'inquinamento hanno focalizzato l'attenzione dell'opinione pubblica sulla questione energetica e sulle strategie da adottare per ridurre e progressivamente sostituire i combustibili fossili [2], che attualmente soddisfano il fabbisogno energetico mondiale. Tra le possibili fonti energetiche alternative ai combustibili fossili, in particolare per quanto riguarda l'autotrazione, hanno destato grande interesse i biocombustibili, in particolare biodiesel e bioetanolo. Il biodiesel sviluppa il 90% di energia rispetto al diesel tradizionale, e presenta delle caratteristiche fisiche che rendono il suo utilizzo particolarmente adatto in zone con climi molto freddi [3] [4] [5].

Dal punto di vista chimico il biodiesel è costituito da esteri alchilici che possono derivare sia dalla transesterificazione di trigliceridi (**Schema 1.1**) che dall'esterificazione di acidi grassi (**Schema 1.2**) con alcoli a basso peso molecolare e le sue caratteristiche fisiche dipendono fortemente dal tipo di materiale di partenza che viene utilizzato [5].

Schema 1.1 Reazione di transesterificazione dei trigliceridi



Schema 1.2. Reazione di esterificazione di un acido carbossilico



I trigliceridi utilizzati come materiale di partenza possono derivare da amido e zuccheri, oppure da oli come olio di colza, olio di palma. L'utilizzo di materie prime di questo tipo però, può provocare competizione con l'utilizzo alimentare delle risorse agricole, come è successo in Sud America e in Cina [6] [7] [8]. Per questo motivo esiste un forte interesse nello sviluppo di processi per la sintesi del biodiesel a partire da materie prime, come alghe e microalghe o lipidi di scarto.

1.2 Transesterificazione con catalisi basica omogenea

La reazione di transesterificazione è una reazione di equilibrio che avviene per semplice mescolamento dei reagenti e necessita di un eccesso di alcol per ottenere elevate conversioni. Oltre ai prodotti desiderati si ottiene anche il glicerolo, che è insolubile negli esteri metilici, provocando così la formazione di due fasi, che devono essere separate. Una delle variabili più importanti nel processo è il rapporto molare tra alcol e trigliceridi; la stechiometria prevede tre moli di alcol per mole di trigliceridi per ottenere tre moli di alchilesteri e una mole di glicerolo. Essendo questa reazione reversibile, per ottenere la massima conversione sono necessarie elevate quantità di alcol, che però rende difficile la separazione finale del glicerolo, che è solubile nell'alcol. Quando il glicerolo rimane in soluzione l'equilibrio della reazione si sposta a sinistra, con il conseguente abbassamento della resa. Sperimentalmente si osserva che il rapporto molare alcol/trigliceridi ottimale è 6:1 [9].

E' importante che tutti i reagenti utilizzati siano anidri, perché la presenza di acqua provoca l'idrolisi degli esteri alchilici, spostando l'equilibrio della reazione di transesterificazione a sinistra. E' stato dimostrato che il contenuto di acqua deve essere inferiore a 0.1-0.3% [10].

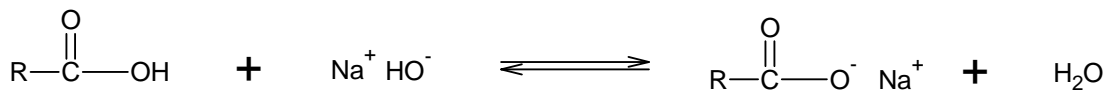
Anche la scelta dell'alcol influenza il risultato finale della reazione. Solitamente si utilizza metanolo per il basso costo, ma sono stati impiegati altri acoli come etanolo e butanolo. Il metanolo risulta però più vantaggioso anche dal punto di vista del

processo, perché evita la formazione di emulsioni stabili, facilitando quindi la separazione tra la fase contenente il glicerolo e quella contenente gli esteri alchilici [9].

La reazione di transesterificazione è accelerata dalla presenza di un catalizzatore, che può essere una base o un acido forte, ma è stato dimostrato che la catalisi basica accelera maggiormente la reazione rispetto alla catalisi acida [9]. I catalizzatori più utilizzati, per la loro disponibilità ed i bassi costi sono NaOH o KOH, oppure i componenti metossidi [11].

Spesso le materie prime di partenza, insieme ai trigliceridi, contengono elevate quantità di acidi grassi, che in presenza di un catalizzatore basico abbassano la resa della reazione di transesterificazione perché portano alla formazione dei prodotti di saponificazione (**Schema 1.3**) e devono pertanto essere normalmente eliminati.

Schema 1.3. Schema della reazione di saponificazione



Il processo più comune per la sintesi di biodiesel è quindi condotto con catalisi omogenea, in cui cioè il catalizzatore si trova nella stessa fase dei reagenti. Utilizzare questo tipo di catalisi presenta alcuni problemi:

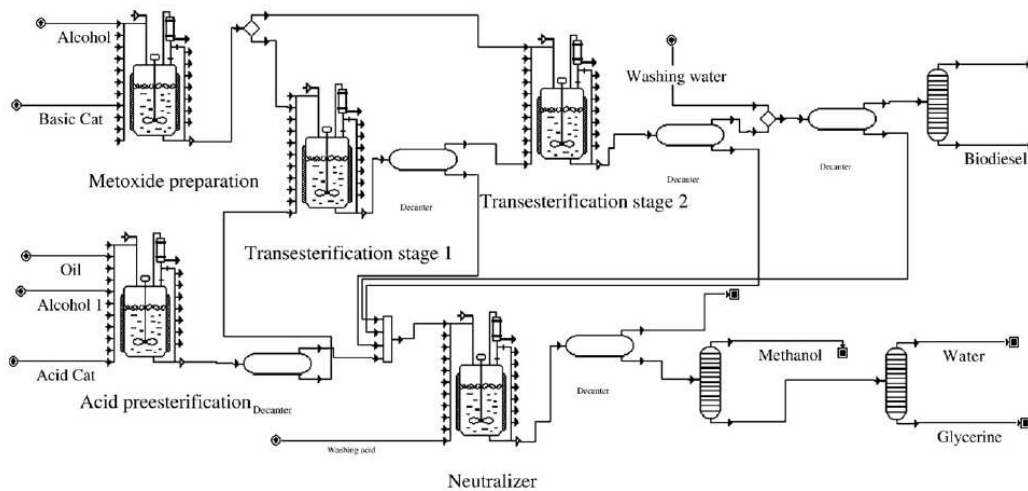
- corrosione dell'impianto per l'utilizzo di basi forti
- necessità di utilizzare materie con un basso contenuto di acidi grassi liberi ovvero di rimuoverli prima della transesterificazione
- eventuale necessità di utilizzare un'elevata quantità di catalizzatore per compensarne il consumo nella reazione di saponificazione
- difficoltà di separazione del catalizzatore alla fine della reazione

1.3 Catalisi acida: una possibile soluzione

Come riportato nel paragrafo precedente la catalisi basica limita molto l'utilizzo di materie prime poco pregiate, cioè contenenti un'elevata quantità di acidi grassi liberi, in quanto essi devono essere eliminati preventivamente, rendendo il processo poco conveniente dal punto di vista economico [12-16].

L'eliminazione degli acidi grassi liberi, per evitare che diano luogo alla reazione di saponificazione, viene effettuata mediante uno stadio preventivo di esterificazione i cui prodotti sono già costituenti del biodiesel (**paragrafo 1.1**). Questa reazione però può essere catalizzata solo da acidi [9], per cui nell'impianto sono necessari almeno due reattori, uno per la pre-esterificazione degli acidi grassi liberi, catalizzata da acidi, e l'altro per la trans-esterificazione dei trigliceridi, catalizzata da base (processo integrato) (**Schema 1.4**) [17].

Schema 1.4. Impianto per la produzione di biodiesel con catalisi basica omogenea dotato di reattore di pre-esterificazione [17]

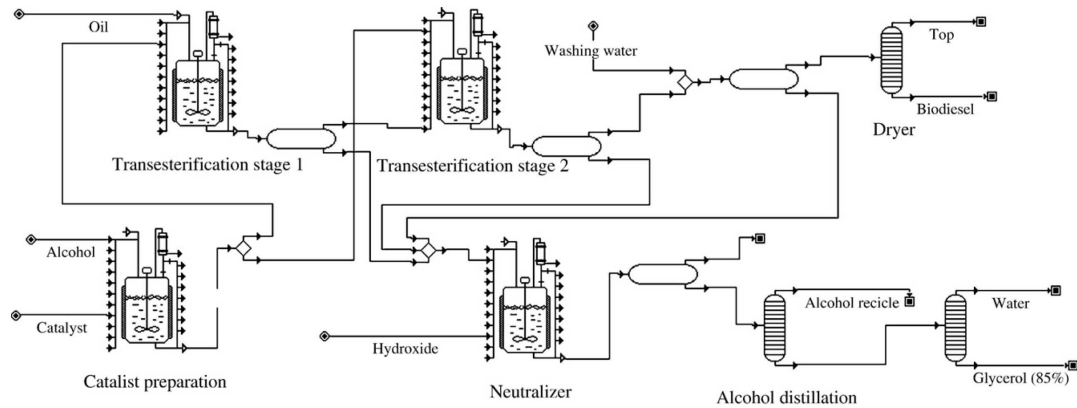


In questo modo si possono utilizzare materie prime contenenti elevate quantità di acidi grassi liberi, che possono essere sia materie di scarto che alghe, [18-25] che hanno un contenuto di acidi grassi che va dal 20 al 50% [26-27]. La produzione di biodiesel da alghe è considerata molto promettente, in quanto esse crescono velocemente e la loro crescita può essere controllata in colture; hanno un'elevata capacità di fissaggio della CO₂ e le colture intensive sono confinate in un'area limitata [21]. Da studi fatti emerge che le alghe producono potenzialmente dalle 15 a 300 volte più olio rispetto a colture tradizionali come soia e canola [28]. Inoltre la produzione di alghe non dovrebbe entrare in competizione con la produzione alimentare.

Per evitare l'uso di due reattori si può utilizzare il catalizzatore acido al posto del catalizzatore basico anche per la reazione di transesterificazione (**Schema 1.5**) [17],

come per esempio HCl o H₂SO₄ [9], anche se la reazione catalizzata da acidi è più lenta.

Schema 1.5. Impianto per la produzione di biodiesel con catalisi acida omogenea [17]



Oltre agli acidi sopra citati sono state effettuate prove di transesterificazione utilizzando acidi di Lewis [11] [29] [30], per esempio acetati metallici (Ca²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺) [31]. Questo tipo di catalizzatori lavora in fase omogenea e di conseguenza non vengono superati i problemi di separazione del catalizzatore a fine reazione.

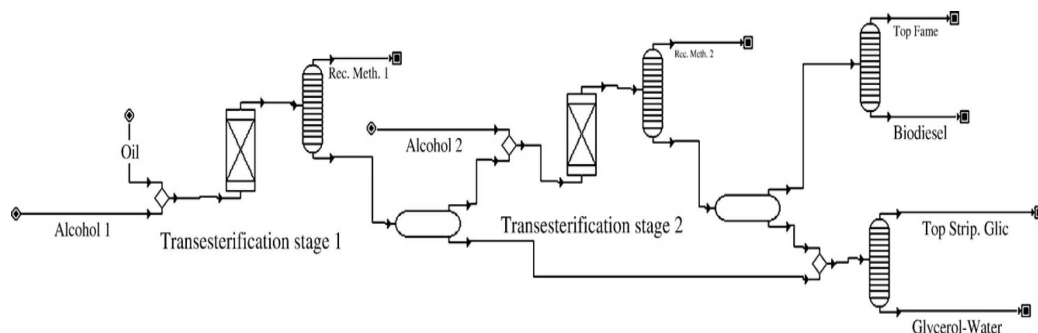
1.4. Transesterificazione e esterificazione: catalisi acida eterogenea

Nel processo di sintesi del biodiesel la sostituzione della catalisi omogenea acida con quella eterogenea acida offrirebbe alcuni vantaggi:

- facilità di separazione e purificazione dei prodotti
- possibilità di inserire il catalizzatore in un letto di un reattore a flusso continuo
- eliminazione dell'acidità libera e quindi di problemi di corrosione dell'impianto nel caso in cui si utilizzino acidi di Brönsted.

Lo schema di un impianto che lavora in catalisi eterogenea è riportato in **Schema 1.6.**

Schema 1.6. Impianto di produzione del biodiesel con catalizzatore eterogeneo [17]



I catalizzatori solidi acidi si dividono in due classi: i solidi inorganici e le resine funzionali. I solidi inorganici sono vantaggiosi perché permettono di resistere a temperature superiori ai 140°C [3]. In letteratura si trovano molti studi in cui vengono utilizzate solidi inorganici per questo tipo di catalisi, come alluminosilicati impregnati di acido solforico [32], alluminofosfati impregnati di acido fosforico [33] o ossido di stagno (IV) idrato [34]. Si utilizzano anche silici mesoporose con gruppi solfonici [35], oppure solfati supportati su zirconia [36] o su ossido di stagno [37], catalizzatori basati su zirconio, afnio e antimonio [38-39], che sono impiegati anche in un processo in cui esterificazione e transesterificazione avvengono contemporaneamente in presenza di alcol supercritico [40], miscele di ossidi di zinco e alluminio [41-42]. Sono stati considerati anche catalizzatori a base di vanadio, come V_2O_5 , $TiVO_4$ [43] e $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ [44-45], e a base di cianuri di ferro e zinco [46-47]. Anche il solfato ferrico è utilizzato per questo tipo di applicazioni, ma essendo parzialmente solubile in alcol non si può affermare con certezza che catalizzi il sistema in modo eterogeneo [48-49]. Tra tutti i tipi di solidi inorganici le zeoliti sono state particolarmente studiate: hanno il vantaggio di poter essere sintetizzate con diverse caratteristiche strutturali, come dimensioni dei pori, diverso rapporto Si/Al e diversi livelli di scambio protonico, permettendo così di regolare l'acidità del materiale [50-51].

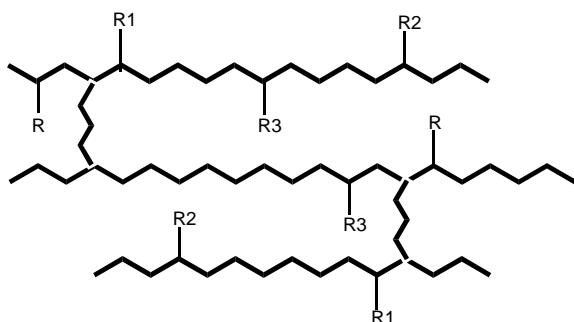
L'altra classe di catalizzatori solidi acidi è costituita dalle resine funzionalizzate con gruppi solfonici, che quindi sono dotate di acidità e lavorano come scambiatrici ioniche. Le resine più studiate come catalizzatori per reazioni di esterificazione e transesterificazione sono Amberlyst 15 [3], Amberlyst BD20 [52], Nafion [3], EBD-100, EBD-200, EBD-300 [16]. Per la reazione di esterificazione è stato utilizzato

inoltre un polistirene solfonato con reticolazione controllata e proprietà superassorbenti [53]. I gruppi solfonici non sono l'unico esempio di gruppi funzionali per questo tipo di catalisi acida. Un approccio interessante proposto recentemente prevede l'impiego di una resina acida ottenuta per salificazione di una resina debolmente basica con un acido forte. Si tratta di una resina scambiatrice anionica con gruppi difenilamminici che sono fatti reagire con acido triflico ed è stata usata nel processo di preesterificazione [54]. Altre soluzioni utilizzate nella reazione di transesterificazione sono resine con gruppi idrossilici (PA308, PA306, PA306s, HPA25 fornite da Mitsubishi Chemical Co [55] e A26 prodotta da Rohm & Has [56]), oppure polimeri solfonati supportati su materiali inerti, tipo ossidi, dotati di un'elevata area superficiale [57-59].

1.5. Resine funzionali

Le resine sono materiali organici isotropi costituiti da catene laterali interconnesse da legami covalenti o da forti legami a idrogeno. Al polimero sono spesso legati gruppi funzionali che sono in grado di esercitare una funzione chimica (**Schema 1.7**). In questo modo è possibile “progettare” una resina che abbia le caratteristiche chimiche desiderate.

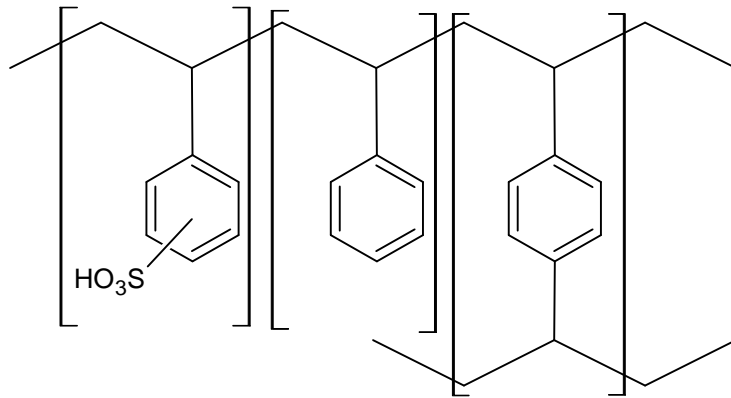
Schema 1.7. Rappresentazione generica di una resina funzionale; R₁, R₂, R₃ rappresentano i diversi gruppi funzionali legati alla resina



La funzionalizzazione può avvenire durante il processo di polimerizzazione, introducendo, oltre al monomero strutturale e al reticolante, anche un monomero contenente il gruppo funzionale. Alternativamente il polimero di base, contenente solo il monomero strutturale e quello reticolante, può essere funzionalizzato dopo la sintesi. Fra le resine commerciali più comuni vi sono quelle a base polistirene-

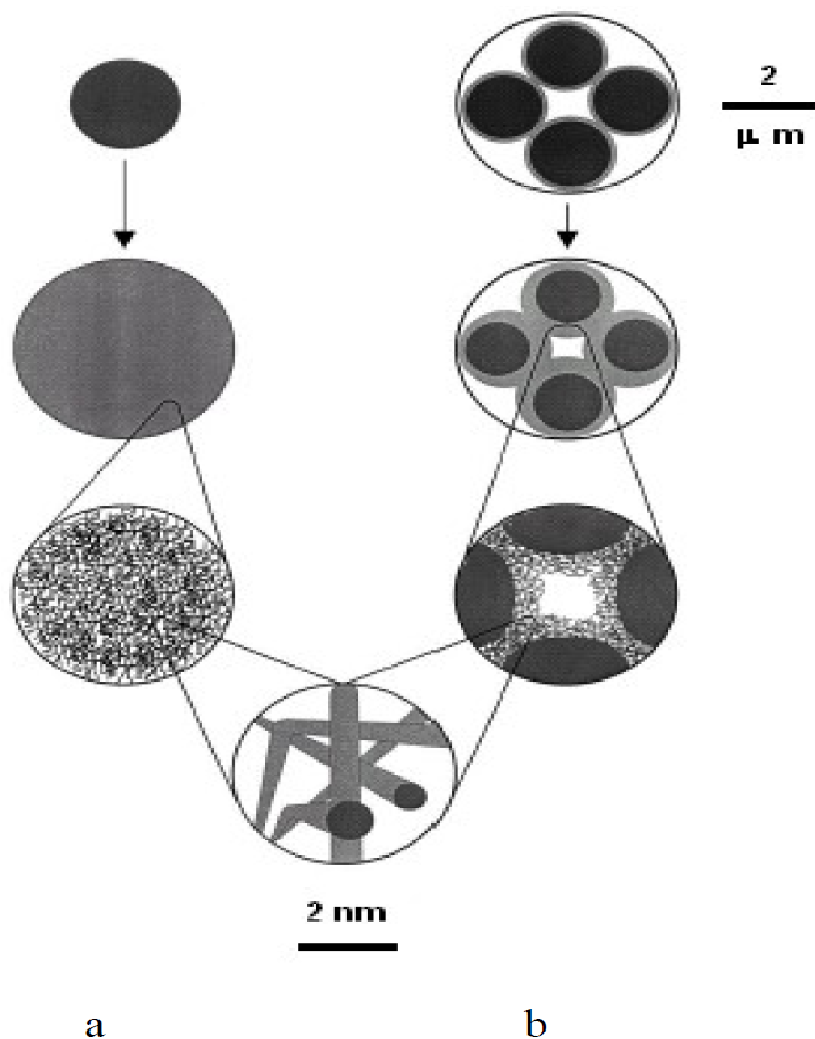
divinilbenzene (PS-DVB, vedi **Schema 1.8**) che fisicamente si presentano sotto forma di particelle sferiche (0.3-1.25 mm di diametro), oppure di polvere (dimensioni inferiori a 0.2 mm).

Schema 1.8. Resina PS-DVB solfonata



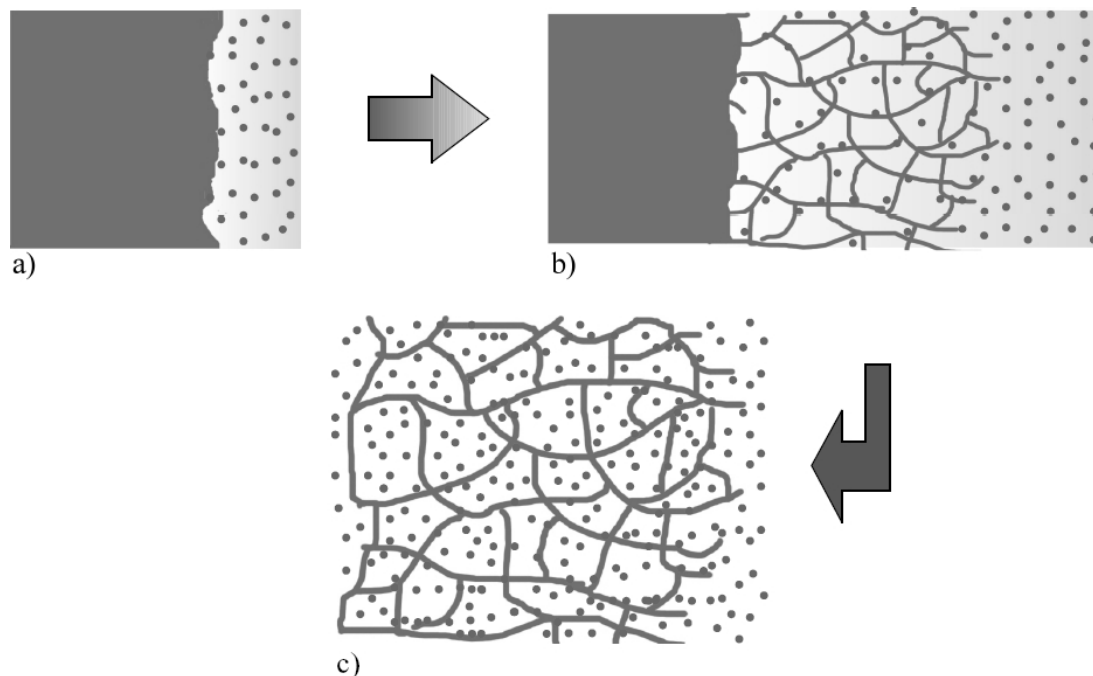
Dal punto di vista morfologico esistono due tipi di polimeri reticolati: le resine di tipo gel e di tipo macroreticolare (o macroporose) (**Schema 1.9**). Le resine di tipo gel, ottenute utilizzando una bassa percentuale di reticolante nella miscela di polimerizzazione, non presentano alcuna porosità allo stato secco; allo stato rigonfiato sono, invece, caratterizzate da un'elevata porosità su scala nanometrica. Le resine macroreticolari [60], sono costituite da noduli caratterizzati da un'alta concentrazione di catena polimerica, interspaziati da macropori (da centinaia di nm fino al micron), che rendono questi materiali accessibili anche allo stato secco. Questa morfologia viene normalmente ottenuta a partire da miscele nanometriche ricche di monomero reticolante (> 10% mole) e/o mediante l'impiego di opportuni agenti porogenici.

Schema 1.9. Rappresentazione schematiche di resine di tipo gel (a) e macroreticolari (b)



Nelle resine di tipo gel si osserva un drammatico cambiamento della morfologia, e quindi delle proprietà chimico-fisiche, nel passaggio dallo stato secco allo stato rigonfiato (**Schema 1.10**). Quando le resine sono messe in contatto con un opportuno mezzo liquido, il processo di solvatazione delle catene polimeriche richiama molecole di solvente all'interno del materiale e genera una pressione osmotica. Questo fenomeno provoca l'aumento di volume del campione (rigonfiamento) e la deformazione elastica della matrice polimerica genera una contro-pressione, che si oppone all'ingresso di altre molecole di solvente. Il rigonfiamento del materiale termina quando viene raggiunto l'equilibrio dinamico tra le due pressioni. In seguito al rigonfiamento del reticolo polimerico, si genera una porosità di dimensioni nanometriche, che rende il materiale accessibile su scala molecolare.

Schema 1.10. Processo di rigonfiamento. a) la solvatazione delle catene polimeriche inizia dalla periferia della particella di resina; b) una pressione osmotica richiama le molecole di solvente verso l'interno della particella di resina; c) la solvatazione delle catene polimeriche è completa: la particella è completamente rigonfiata



Mentre nelle resine di tipo gel il rigonfiamento ne interessa tendenzialmente l'intera massa, in quelle macroreticolari il fenomeno del rigonfiamento è localizzato sullo strato superficiale dei noduli. La porosità su scala nanometrica viene generata solo in questa zona del materiale, che risulta la sede prevalente delle reazioni chimiche [61].

Ad ogni modo le caratteristiche fisiche delle resine funzionali, quali le dimensioni e la distribuzione dimensionale dei pori e l'area superficiale allo stato secco e allo stato rigonfiato dipendono dal modo in cui è avvenuta la polimerizzazione [62].

Fra le resine funzionalizzate più importanti vanno annoverate quelle a base di stirene-divinilbenzene solfonate. Il gruppo solfonico ($-\text{SO}_3\text{H}$) non solo è utile per lo scambio ionico (di cationi, in particolare), ma anche per la catalisi acida [61].

Le velocità delle reazioni catalizzate da questo tipo di polimeri, come accade in generale per i catalizzatori eterogenei risultano inferiori a quelle che avvengono in presenza di analoghi catalizzatori omogenei a causa delle restrizioni diffusive di reagenti e prodotti (regime diffusivo). E' infatti necessario un certo tempo perché i reagenti diffondano dapprima dalla soluzione fino alla superficie della resina e quindi al suo interno, verso i siti catalitici e che i prodotti diffondano verso la superficie ed infine nel mezzo di reazione. Le limitazioni diffusive non sono determinanti (regime

cinetico) solo quando la velocità della reazione è minore della velocità di diffusione dei reagenti verso i siti catalitici.

Quando le resine solfonate vengono impiegate come catalizzatori acidi eterogenei, tutti i siti catalitici sono inaccessibili allo stato secco in quelle di tipo gel e i reagenti possono diffondere nel catalizzatore solo quando è rigonfiato. Nelle resine solfonate macroreticolari, invece, una frazione seppur limitata di gruppi acidi si trova sulle pareti dei macropori ed è sempre accessibile anche allo stato secco. Pertanto mentre le resine macroreticolari presentano una certa attività catalitica anche se non lavorano in presenza di un solvente rigonfiante, le resine di tipo gel in assenza di solvente rigonfiante presentano attività catalitica praticamente nulla.

Esistono molte applicazioni catalitiche che prevedono l'utilizzo di resine funzionali acide [63-64]:

- condensazione di isobutene con metanolo per formare metil-t-butil-etero (MTBE);
- desidratazione di alcoli a olefine o eteri, come quella del t-butanolo a isobutene;
- alchilazione di fenoli;
- condensazione di fenolo e acetone a bisfenolo A;
- idratazione di olefine per formare alcoli, come quella di propano per formare 2-propanolo;
- purificazione del flusso di fenoli dopo la decomposizione di cumene idroperossido a fenolo e acetone;
- idrolisi di esteri e altre reazioni;
- reazioni di esterificazione e transesterificazione.

Rispetto ai solidi inorganici, uno degli svantaggi principali nell'utilizzo delle resine funzionali in catalisi è la limitata resistenza meccanica e termica. Per questo motivo spesso sono state utilizzate miscele fisiche di resine acide e solidi inorganici e materiali compositi ottenuti intercalando i materiali polimerici con opportuni "filler" inorganici.

1.6 Tecniche di caratterizzazione di resine funzionali

Le resine allo stato secco vengono caratterizzate utilizzando la tecnica BET, che consiste nel valutare l'adsorbimento di azoto, o la porosimetria per intrusione di mercurio [65]. Questa informazione però non è particolarmente significativa perché, come detto nel paragrafo precedente, le resine svolgono la loro funzione allo stato rigonfiato per questo è più interessante avere informazioni sulla loro struttura in questa condizione. Tecniche che danno una valutazione qualitativa sono la termoporosimetria [66], in cui si determina la variazione del punto di congelamento dell'agente rigonfiante, oppure analizzando il processo di evaporazione controllata del solvente.

La tecnica che fornisce una descrizione quantitativa della distribuzione dei pori in una resina rigonfiata è la cromatografia ad esclusione dimensionale inversa (ISEC) [67-68]. L'apparecchiatura che viene utilizzata è simile ad un tradizionale HPLC; la colonna viene riempita con la resina rigonfiata e si valutano le interazioni del polimero con soluti standard a dimensioni molecolari note attraverso la misura dei loro volumi di eluizione. Le interazioni, però, devono essere solo di tipo entropico (sterico) e non entalpico. Se i polimeri sono lipofili il solvente utilizzato per rigonfiare la resina e come fase mobile è THF e gli standard sono n-alcani con differenti numeri di atomi di carbonio. Se le resine da analizzare sono idrofile, vengono rigonfiate in una soluzione 0.2 M di Na_2SO_4 e come standard si utilizzano zuccheri a diverso peso molecolare. Attraverso il trattamento matematico dei dati cromatografici si ottengono informazioni sulla distribuzione delle dimensioni dei pori [69].

Dalle misure ISEC si ottengono informazioni anche sullo stato di rigonfiamento della resina, ma effettuare queste misure è difficoltoso perché richiedono una quantità di materiale elevato, lo strumento adatto, tempi di misura lunghi, e quindi non è sempre possibile realizzarle. Per ottenere delle informazioni meno quantitative, ma più immediate, sul grado di rigonfiamento della resina si utilizzano le misure SAV (Specific absorbed volume). Le prove di rigonfiamento SAV danno un'indicazione qualitativa sul grado di rigonfiamento del materiale. Il numero che si ottiene indica i millilitri di solvente adsorbiti per grammo di resina. Sperimentalmente la misura si effettua mettendo una quantità nota di resina secca in un espansimetro,

precedentemente pesato. La resina viene coperta con il solvente si lascia a riposare per una notte. Dopo aver lasciato rigonfiare si elimina mediante centrifugazione (20 minuti a 2000 giri) il solvente non adsorbito sulla resina e si mette il polimero a seccare fino a che non si raggiunge un peso costante. Attraverso misure condotte nei laboratori in cui si è svolto questo lavoro di Tesi è stato dimostrato che dopo 20 minuti di centrifugazione non si osserva alcuna ulteriore perdita di solvente per alcuni minuti [70].

L'equazione usata per la determinazione del valore SAV è:

$$\text{SAV (ml/g)} = \frac{P_1 - P_2}{d(P_2 - P_3)}$$

dove P_1 = peso vetro+resina+solvente

P_2 = peso vetro + resina

P_3 = peso vetro

d = densità

Queste misure sono più immediate e veloci, ma presentano alcune inconvenienti. Per esempio se il solvente, anche dopo la fase di centrifugazione, rimane intrappolato tra una particelle e l'altra di resina si ha una sovrastima del solvente adsorbito, oppure se la quantità di resina è poca probabilmente si ha un errore più grande nella pesata.

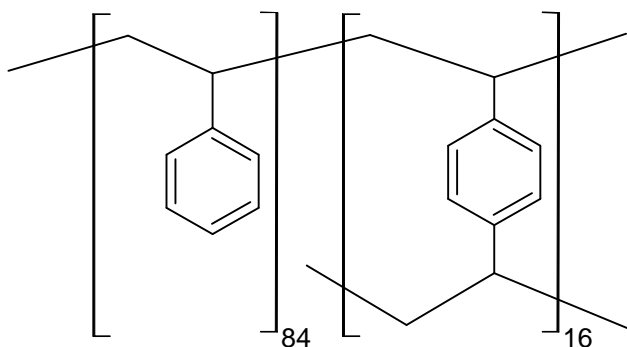
Capitolo 2

Scopo della Tesi

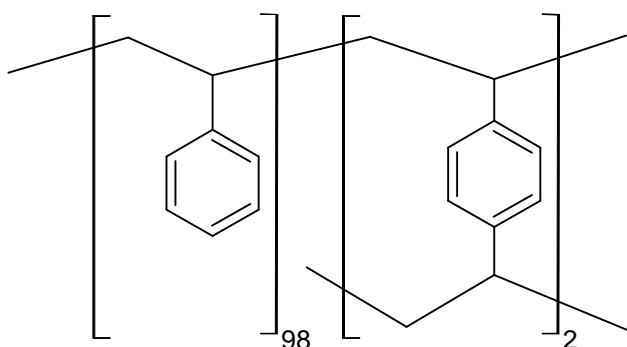
Lo scopo di questa Tesi è sintetizzare una serie di resine funzionali con capacità scambiatrice acida, che possano essere utilizzate come catalizzatori per la reazione di esterificazione di acidi grassi con metanolo.

I materiali di partenza del presente lavoro di Tesi sono resine polistirene-divinilbenzene, di tipo macroreticolare (PS-DVB 16%, Ostion KSPC) e di tipo gel (PS-DVB 2%).

Schema 2.1. struttura della resina macroreticolare PS-DVB 16%



Schema 2.2. Struttura della resina di tipo gel PS-DVB 2%



Le resine devono essere inoltre funzionalizzate con catene aciliche e alchiliche, in modo da renderle più oleofile del polistirene-divinilbenzene solfonato tal quale e, quindi, maggiormente rigonfiabili nella miscela di reazione della reazione di esterificazione degli acidi grassi (e possibilmente anche di trans-esterificazione dei

trigliceridi). Affinché le resine possano svolgere una funzione catalitica devono essere, infatti, rigonfiate nell'ambiente di reazione.

Nell'ambito di questo lavoro di Tesi siamo interessati a trovare una catalizzatore che si rigonfi non solo nell'ambiente di reazione iniziale (costituito da trigliceridi e metanolo), ma che rimanga rigonfiato anche quando è stata raggiunta un'elevata conversione dei reagenti e l'ambiente di reazione risulti costituito principalmente da specie poco polari come gli esteri metilici degli acidi grassi.

A tale scopo, le resine di partenza sono state acilate con lauroil cloruro e butirril cloruro. Le corrispettive resine alchilate sono state ottenute sia per sintesi diretta che mediante trattamento riduttivo con $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ delle resine acilate. Infine, mediante solfonazione, sono stati ottenuti i catalizzatori acidi.

I materiali sintetizzati sono stati caratterizzati per valutarne le proprietà di rigonfiamento, mediante misure SAV e rilassometria NMR, e la capacità scambiatrice acida, mediante titolazioni.

Come resine di partenza ne sono state scelte due di diversa morfologia. La resina resina macroreticolare PS-DVB 16%, su cui si è incentrata la parte iniziale del lavoro, presenta una porosità anche allo stato secco e quindi dovrebbe continuare a svolgere la sua attività catalitica anche quando la reazione è in fase avanzata. La resina di tipo gel dovrebbe invece fornire materiali il cui comportamento di rigonfiamento è più sensibile alle variazioni di struttura chimica dei materiali polimerici e quindi dovrebbero presentare maggiori differenze fra loro e consentire un confronto più agevole dei risultati. In effetti, poiché i catalizzatori acidi di tipo gel sono risultati più facilmente caratterizzabili, soltanto essi sono stati utilizzati per le prove catalitiche di esterificazione degli acidi grassi.

Capitolo 3

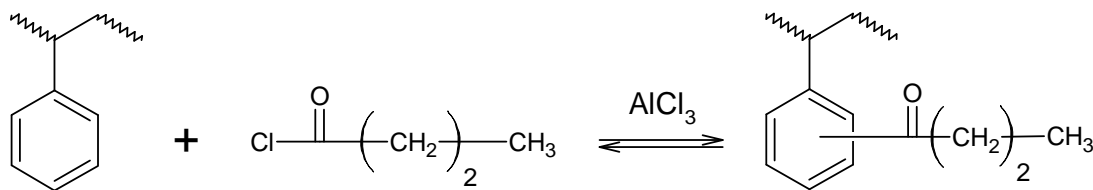
Risultati e discussione

3.1 Funzionalizzazione delle resine Ostion KSPC e PS-DVB 2% di tipo gel

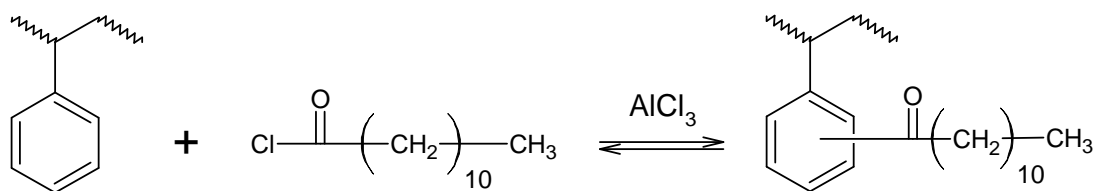
3.1.1 Acilazione

Le resine sono state acilate mediante una classica reazione di Friedel-Craft, utilizzando due diversi agenti acilanti, il butirroil- e lauroil-cloruro. Pertanto, le catene aciliche introdotte contengono rispettivamente 4 (**Schema 3.1**) e dodici (**Schema 3.2**) atomi di carbonio.

Schema 3.1. Reazione di acilazione con 1-butiliril-cloruro



Schema 3.2. Reazione di acilazione con lauroil-cloruro



Le resine acilate sono state quindi caratterizzate mediante spettroscopia IR (**Figure 3.1-3.4**). Tutti gli spettri presentano il picco caratteristico del carbonile a circa 1680 cm^{-1} , come conferma dell'avvenuta reazione. Un'analisi più dettagliata degli spettri sarà fatta nella sezione successiva.

Figura 3.1. Spettro IR di resina Ostion KSPC acilata C₄

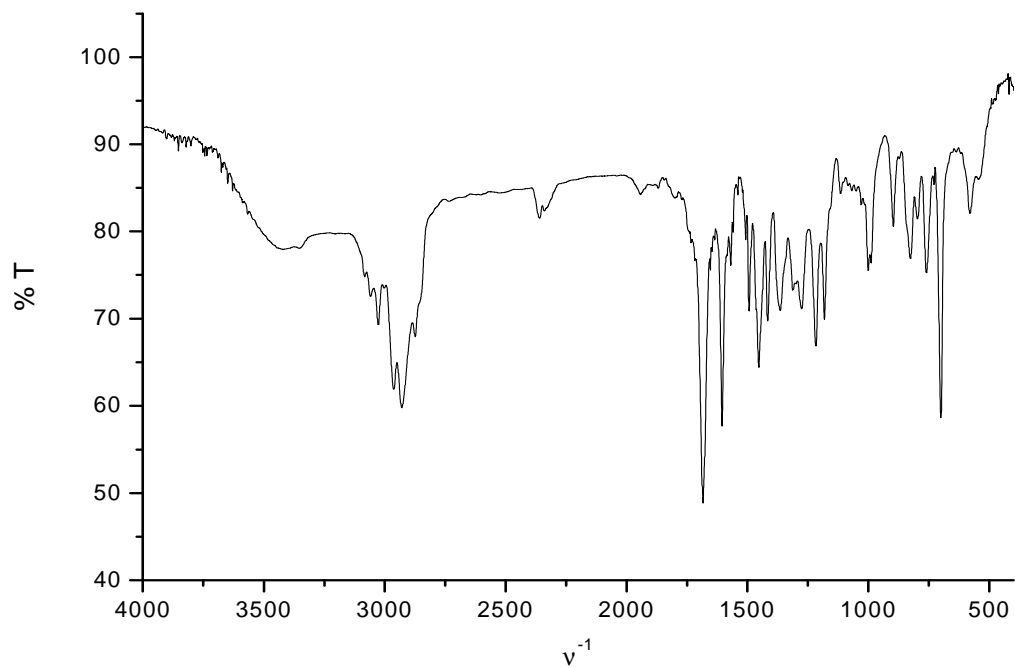


Figura 3.2. Spettro IR di resina Ostion KSPC acilata C₁₂

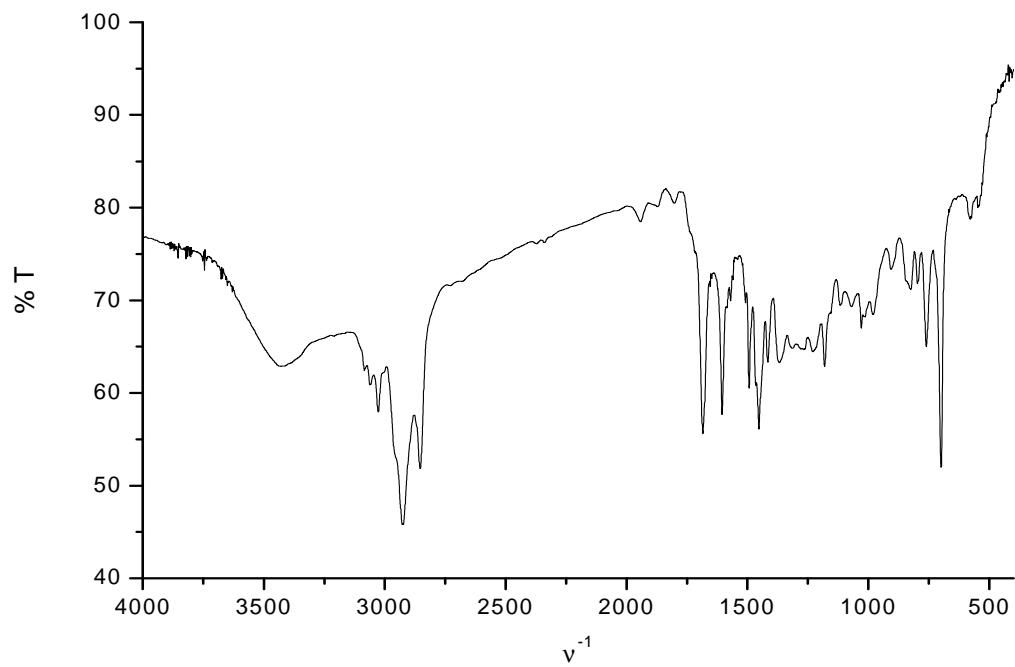


Figura 3.3. Spettro IR resina PS-DVB 2% acilata C₄

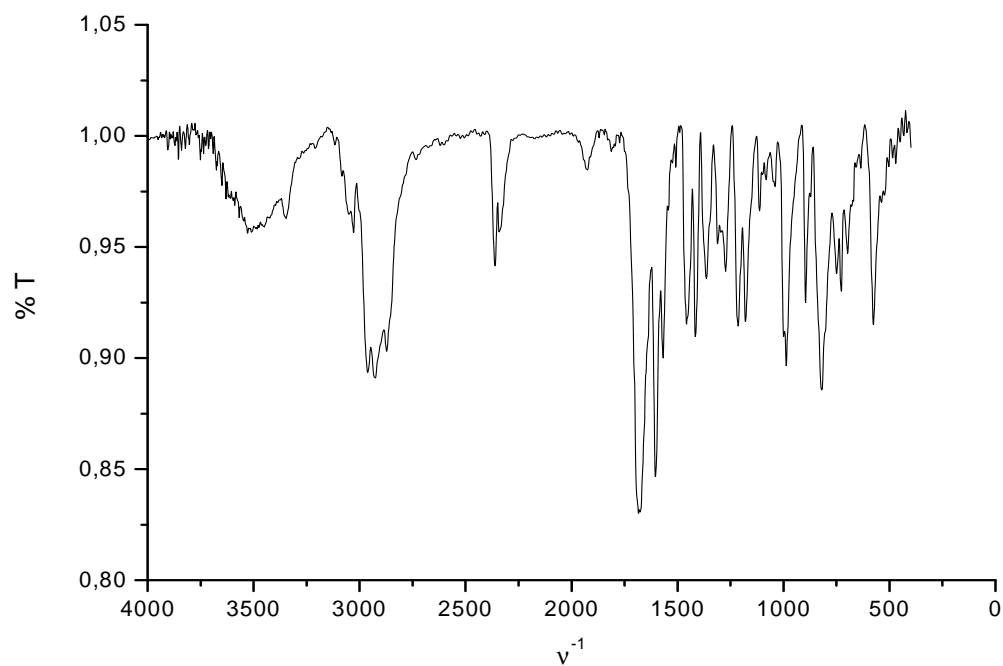
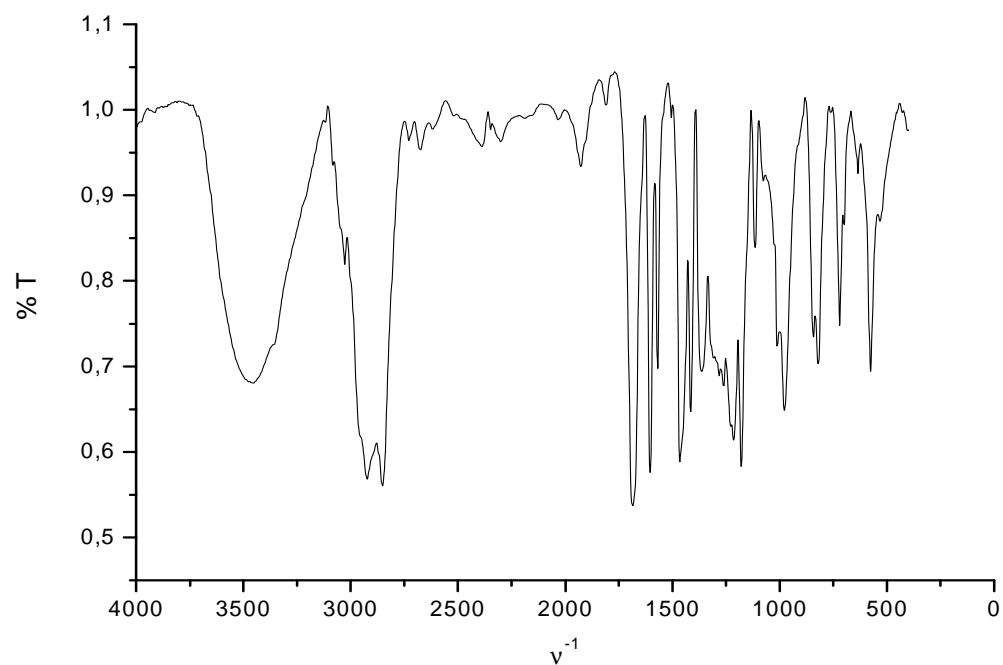


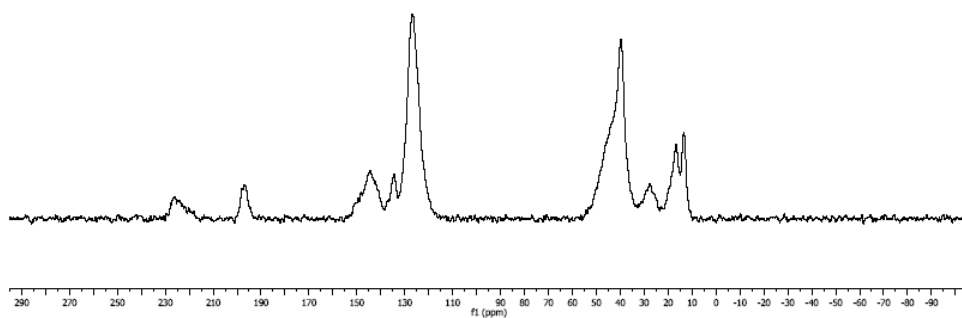
Figura 3.4. Spettro IR resina PS-DVB 2% acilata C₁₂



Una di queste resine (Ostion KSPC acilata C₄) è stata caratterizzata mediante NMR ¹³C CP-MAS. (**Figura 3.5**).

Figura 3.5. Spettro MAS NMR Ostion KSPC acilata C₄

irene_tancox_13C_7MAS
STANDARD 1H OBSERVE

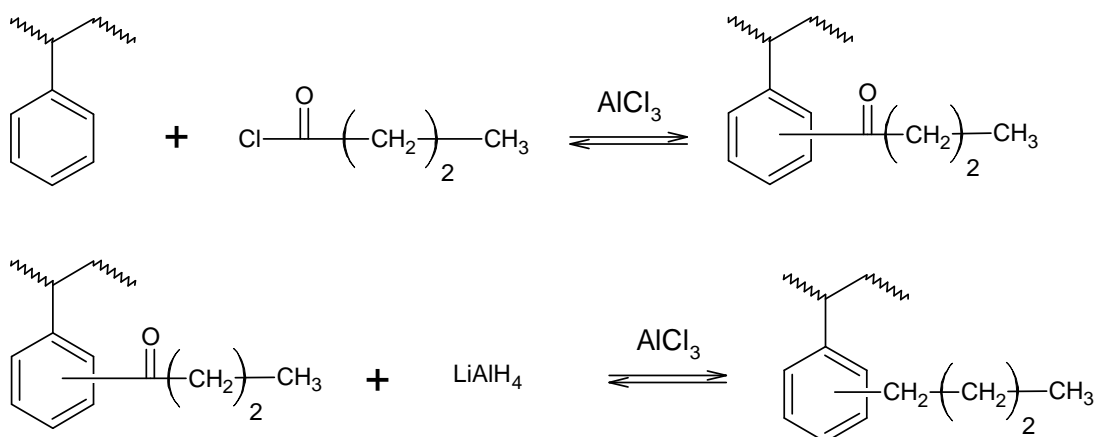


Le resine acilate sono state quindi solfonate (**Tabella 5.3; righe 1, 3, 5, 7**) oppure ridotte con LiAlH₄ e poi solfonate (**Tabella 5.3; righe 2, 4, 6, 8**).

3.1.2 Riduzione delle resine acilate

La reazione di riduzione è stata impiegata per trasformare le resine acilate in resine C₄- e C₁₂-alchilate (**Schemi 3.3-3.4**). Infatti, poiché i gruppi acilici sono elettronattrattori, dunque disattivanti nella sostituzione elettrofila aromatica, le resine acilate non sembrano buone candidate ad una efficiente reazione di solfonazione. Inoltre, la rimozione del gruppo carbonilico polare dovrebbe rendere le resine alchil-sostituite ancora più lipofile rispetto a quelle acil-sostituite. Sebbene la riduzione dei chetoni con LiAlH₄ porti normalmente all'alcol secondario corrispondente, è stato riportato che in presenza di AlCl₃ si ottiene l'alcano corrispondente. [72]. In effetti, la via più diretta per ottenere resine alchilate è l'alchilazione mediante alogenuri alchilici, ma i risultati ottenuti in questa reazione non sono stati soddisfacenti (vedi oltre).

Schema 3.3. Sintesi della resina alchilata C₄



Schema 3.4. Sintesi della resina alchilata C₁₂

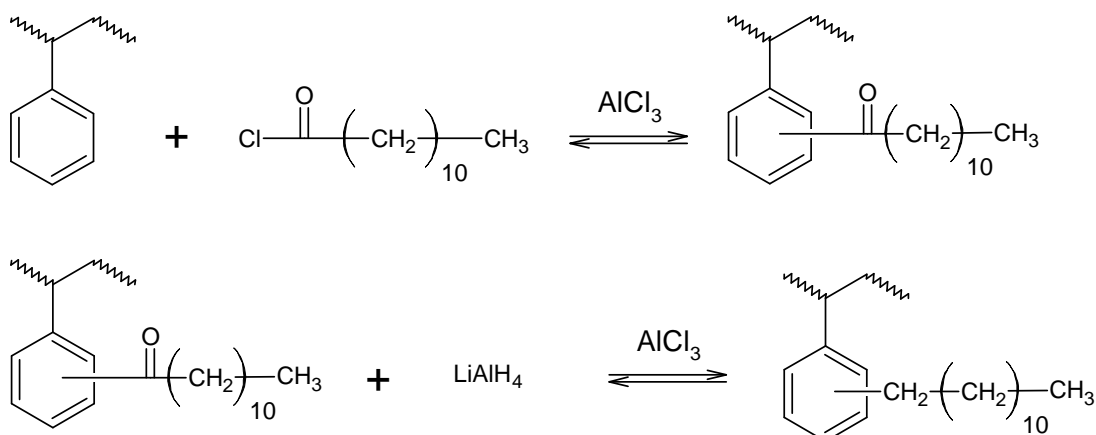


Figura 3.6 Spettro IR di resina Ostion KSPC alchilata C₄AR

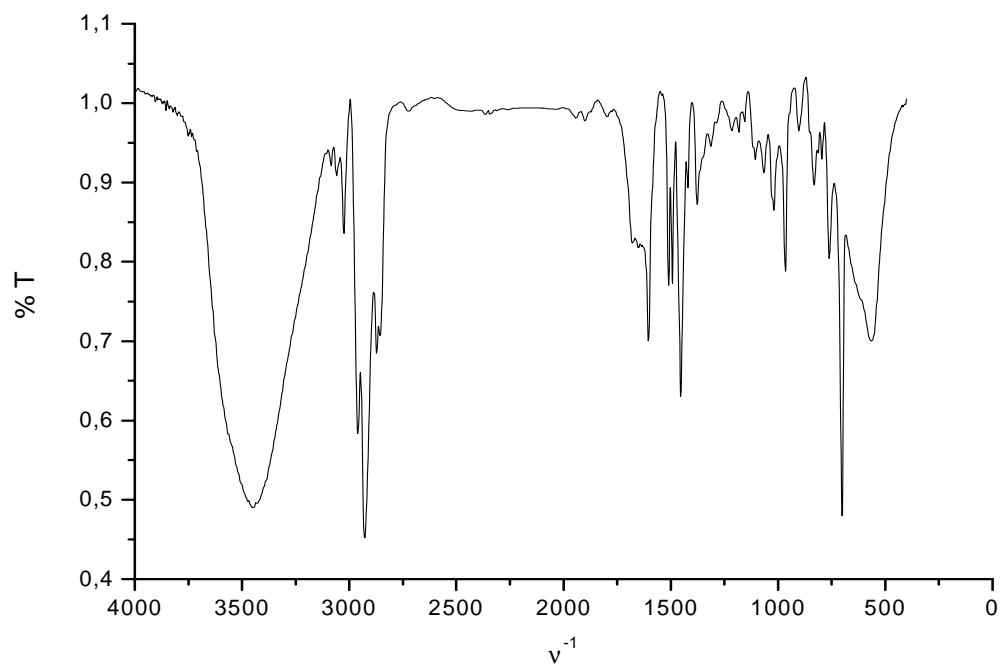


Figura 3.7. Spettro IR di resina Ostion KSPC alchilata C₁₂AR

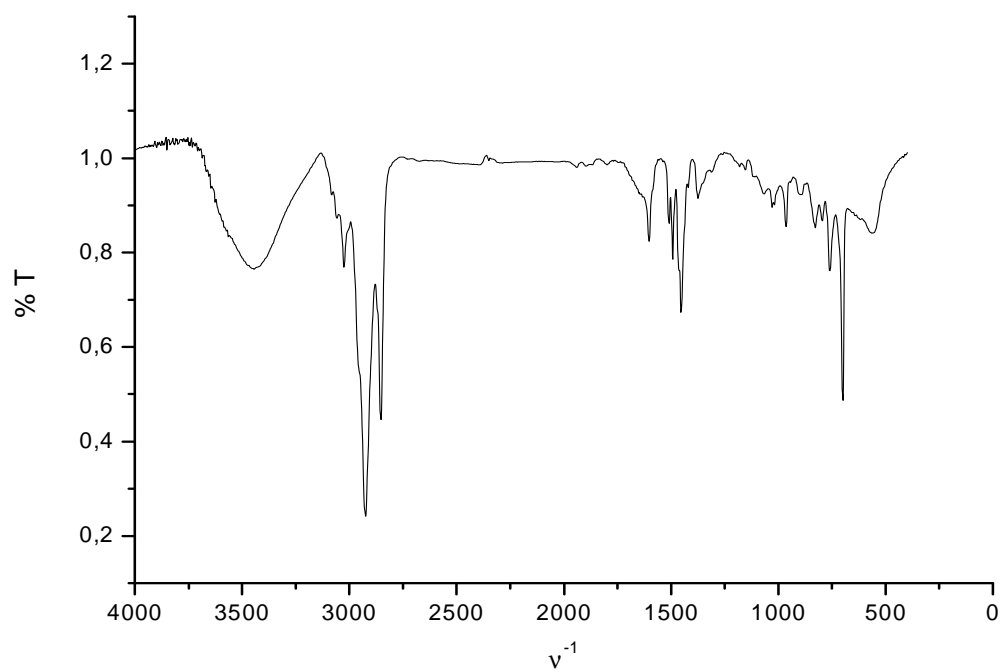


Figura 3.8. Spettro IR resina PS-DVB 2% alchilata C₄AR

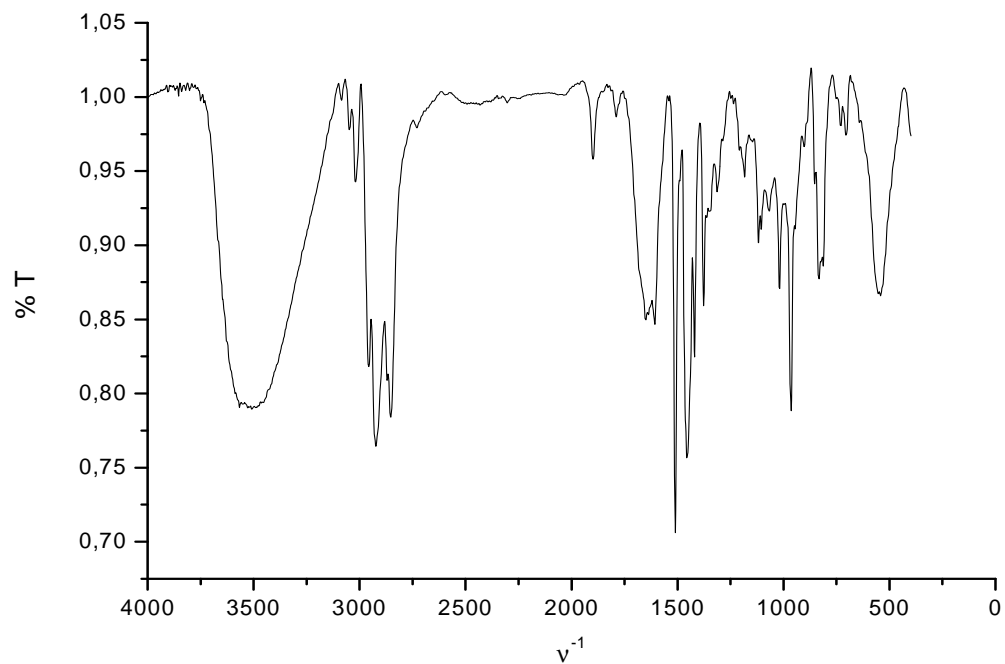
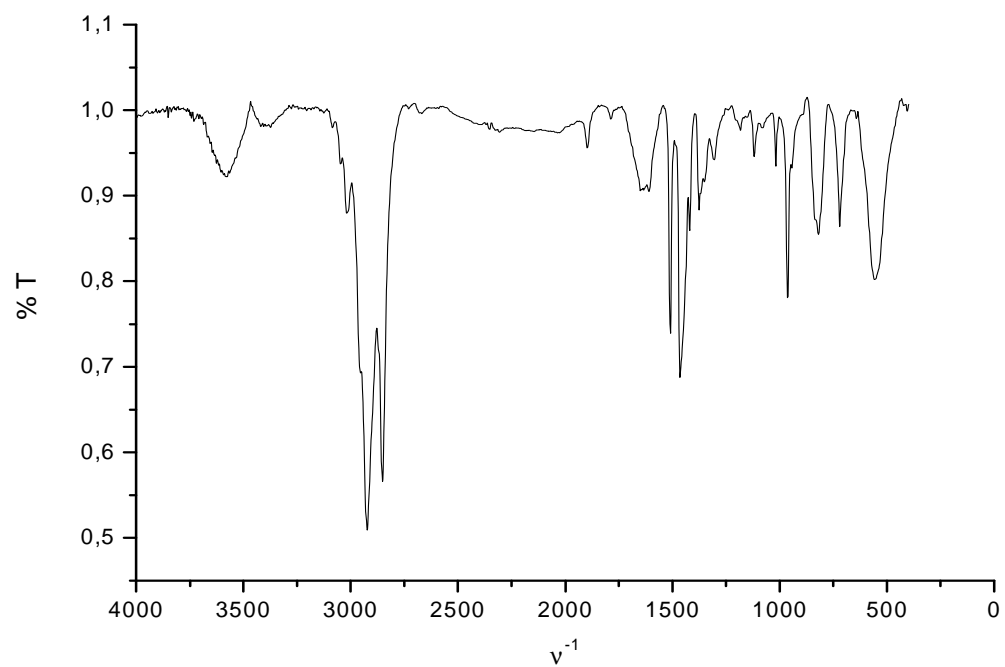
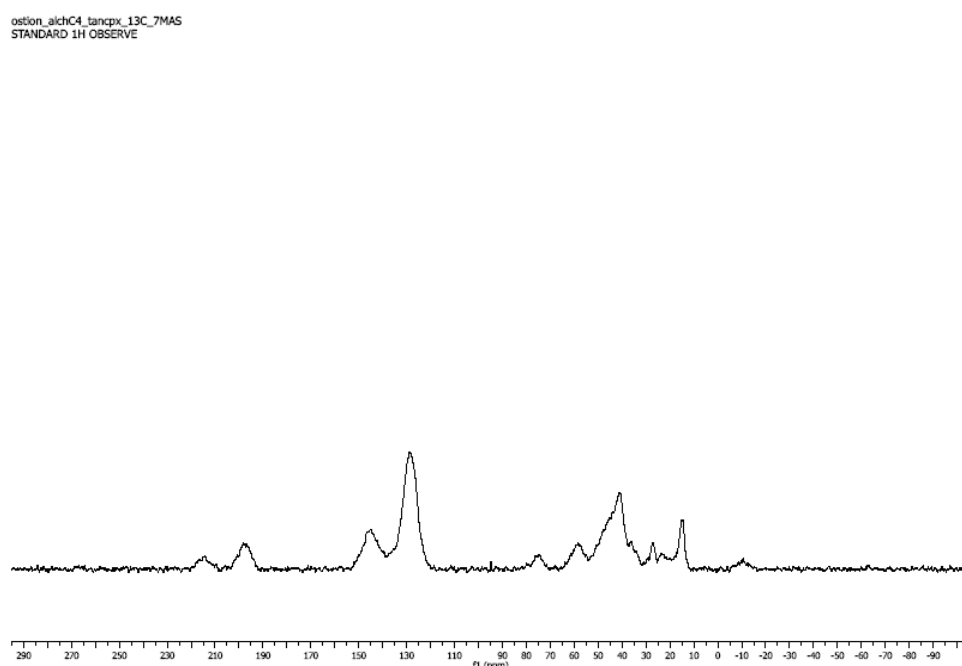


Figura 3.9. Spettro IR resina gel alchilata C₁₂AR



Per avere la conferma della riduzione sono stati registrati gli spettri IR dei campioni ottenuti. (**Figure 3.6-3.9**), nei quali si osserva la scomparsa della banda carbonilica (circa 1680 cm^{-1}). Tuttavia la presenza di una banda attribuibile allo stiramento OH no permette di concludere direttamente che la riduzione abbia portato alla trasformazione del gruppo acilico nell'alchile corrispondente. Anche per uno dei campioni di questa serie “alchilata” (Ostion KSPC alchilata C₄) è stato raccolto lo spettro NMR ¹³C CP-MAS (**Figura 3.10**).

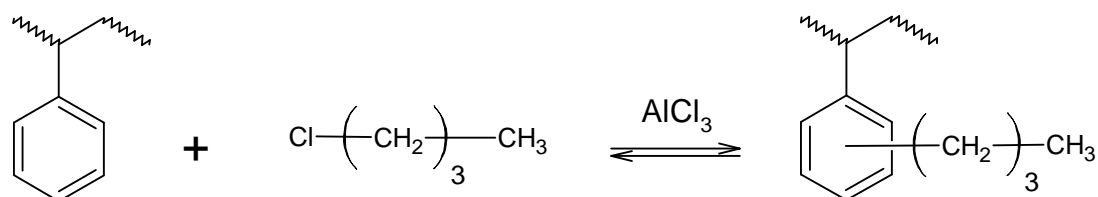
Figura 3.10. Spettro MAS NMR Ostion KSPC alchilata C₄AR



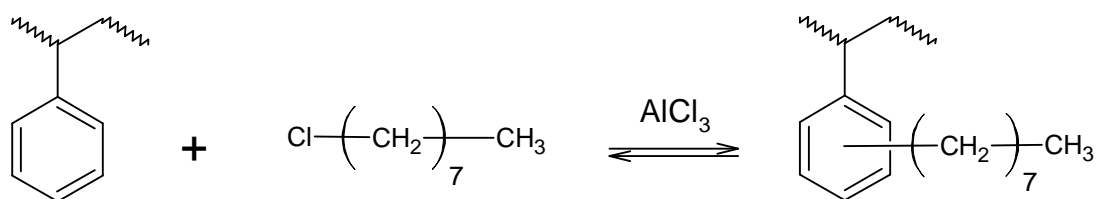
3.1.3 Alchilazione della resina Ostion KSPC

Come accennato in precedenza, è stata tentata anche l'alchilazione diretta della resina Ostion mediante alchilazione di Friedel-Craft con 1-clorobutano (**Schema 3.5**), 1-clorooctano (**Schema 3.6**) e 1-clorododecano (**Schema 3.7**).

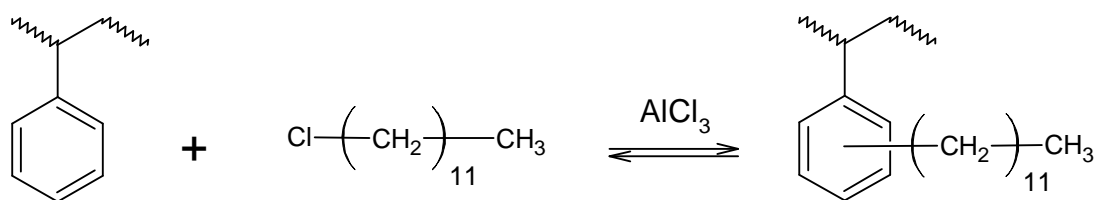
Schema 3.5. Alchilazione con 1-cloro-butano



Schema 3.6. Alchilazione con 1-cloro-ottano



Schema 3.7. Alchilazione con 1-cloro-dodecano



Tuttavia, in questo caso non è stato possibile determinare la percentuale di funzionalizzazione per gravimetria (**Tabella 5.4**), in quanto la quantità di resina ottenuta è generalmente inferiore a quella della resina iniziale. Questo indica che probabilmente l'aumento di peso della resina atteso in seguito all'introduzione delle catene alchiliche sia confrontabile con le perdite di materiale nei vari passaggi della funzionalizzazione. Ciò è in accordo con uno studio di H. Gregor del 1965 [71] in cui viene riportato che l'alchilazione diretta nelle condizioni da noi impiegate provoca la formazione di un prodotto carbonizzato. Ad ogni modo anche le resine ottenute per alchilazione diretta sono state caratterizzate mediante spettroscopia IR (**Figure 3.11-3-13**). Sulla base dei risultati insoddisfacenti della reazione di alchilazione diretta della resina Ostion KSPC, per la resina PS-DVB 2% di tipo gel è stato deciso di non effettuarla.

Figura 3.11. Spettro IR di resina Ostion KSPC alchilata C₄D

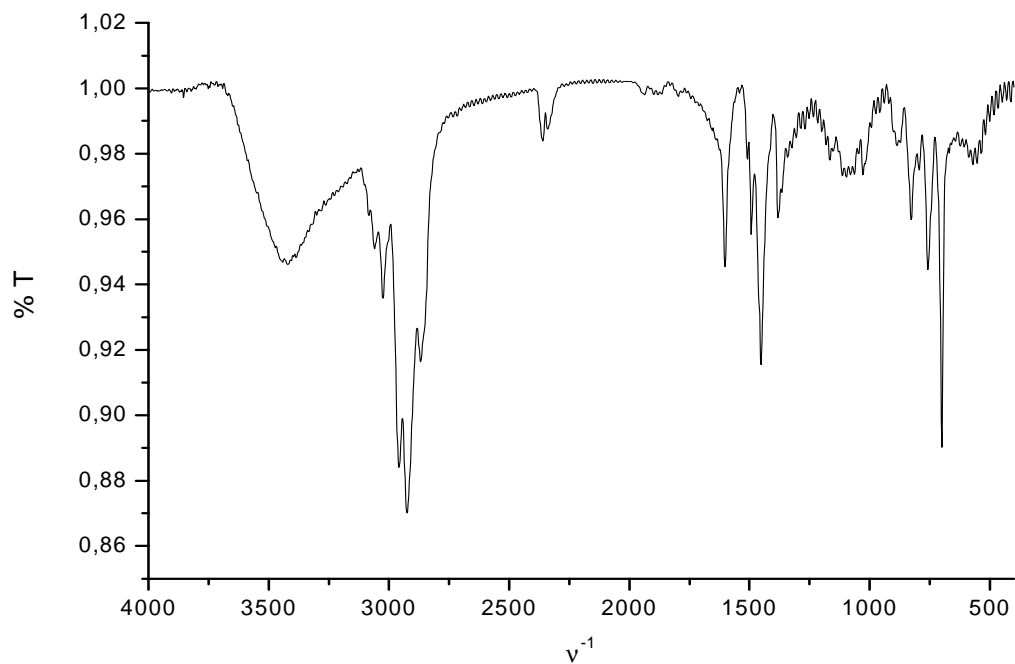


Figura 3.12. Spettro IR di resina Ostion KSPC alchilata C₈D

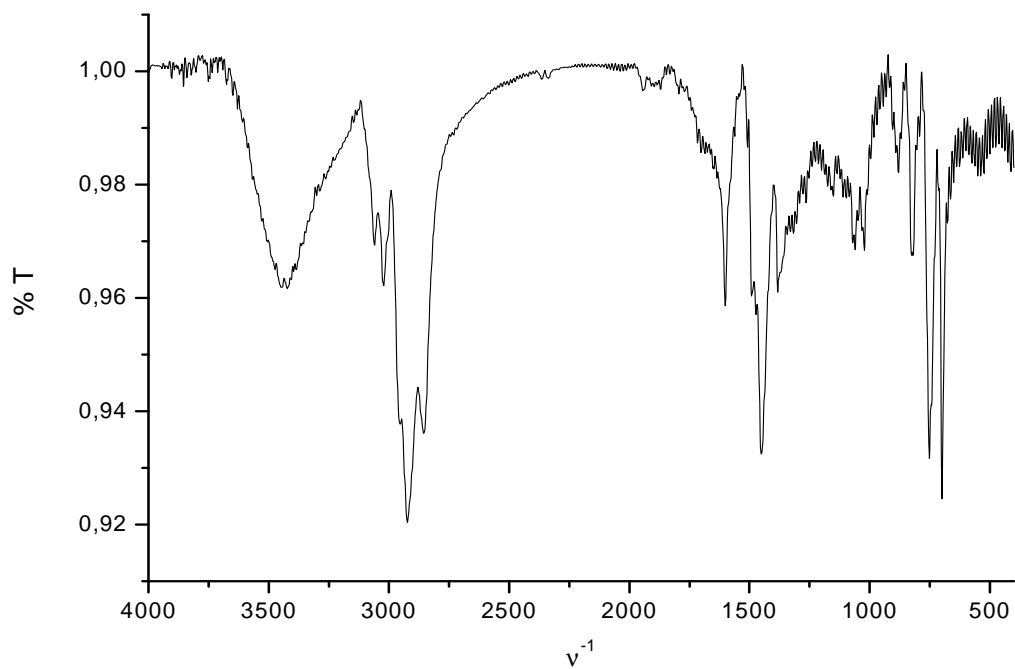
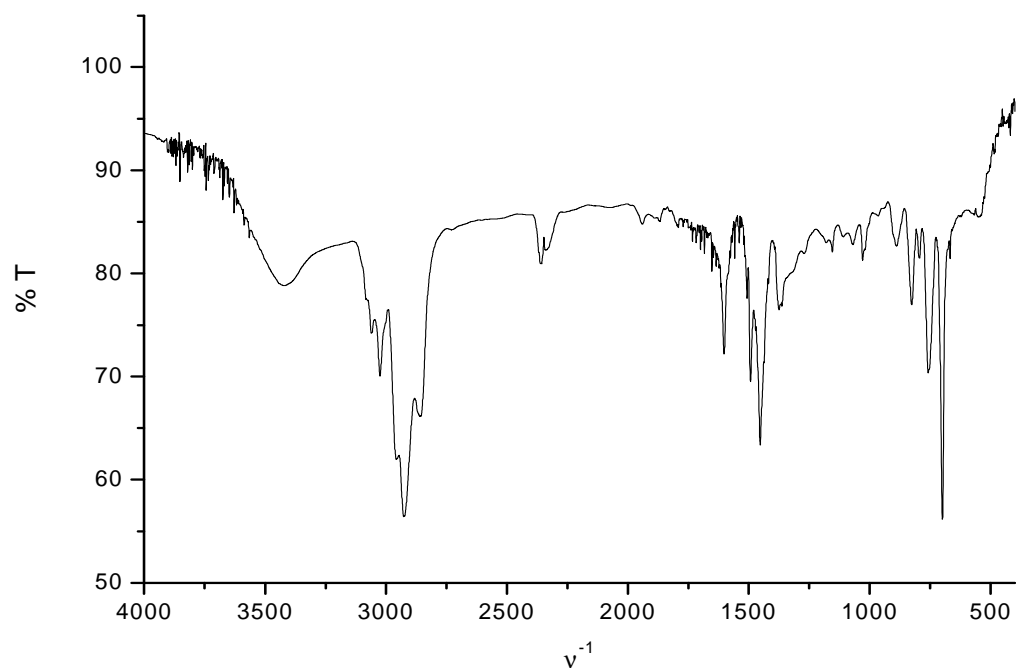


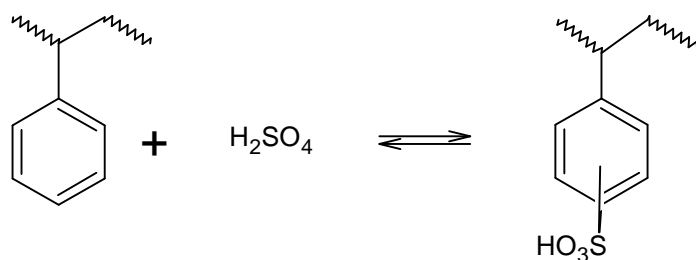
Figura 3.13. Spettro IR di resina Ostion KSPC alchilata C₁₂D



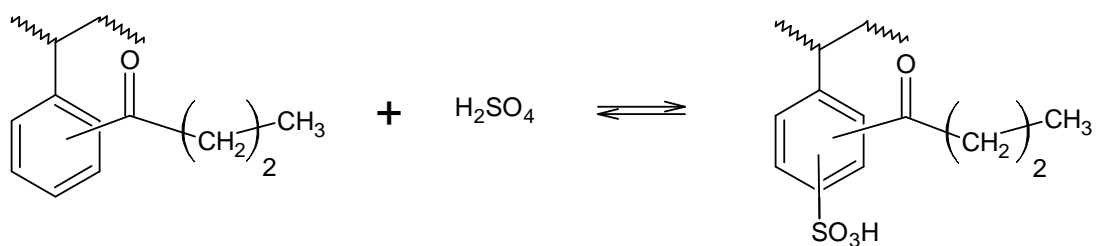
3.1.4 Solfonazione

Le reazioni di solfonazione sono state condotte utilizzando come agente solfonante H₂SO₄ concentrato e 1,2-dicloroetano come agente di rigonfiamento delle resine di partenza. Oltre che alle resine Ostion KSPC e PS-DVB 2% di tipo gel (**Schema 3.8**) sono state sottoposte alla reazione di solfonazione tutte le resine sintetizzate: quelle acilate, (**Schemi 3.9, 3.10**), quelle ottenute per acilazione e successiva riduzione e quelle ottenute per alchilazione diretta (**Schemi 3.11-3.13**).

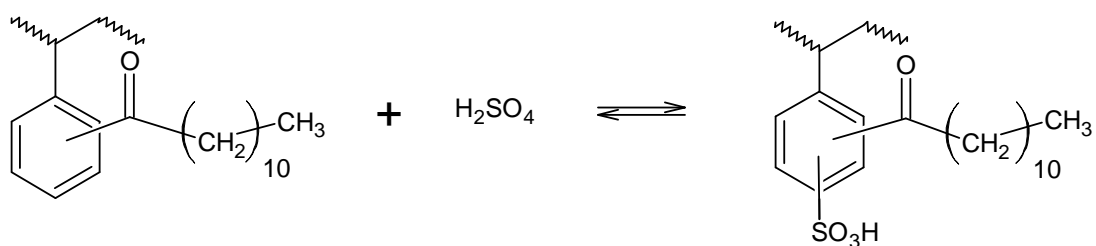
Schema 3.8. Solfonazione di resina Ostion KSPC e PS-DVB 2% di tipo gel



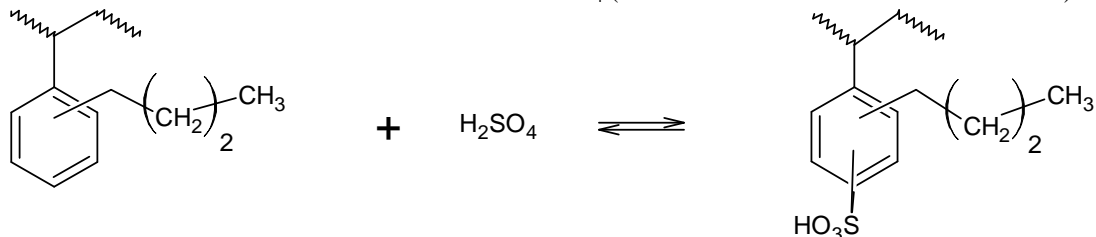
Schema 3.9. Solfonazione di resina Ostion acilata C₄



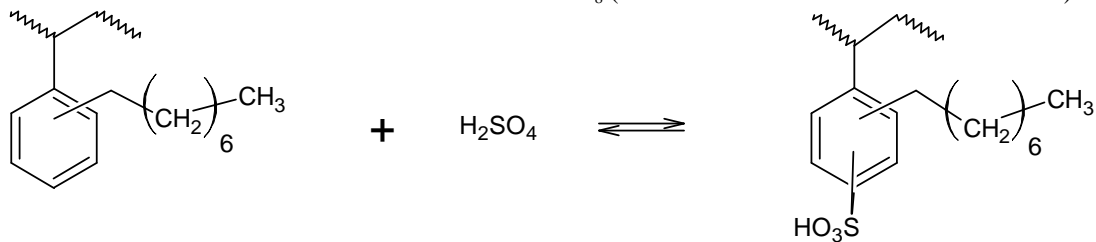
Schema 3.10. Solfonazione di resina Ostion KSPC acilata C₁₂



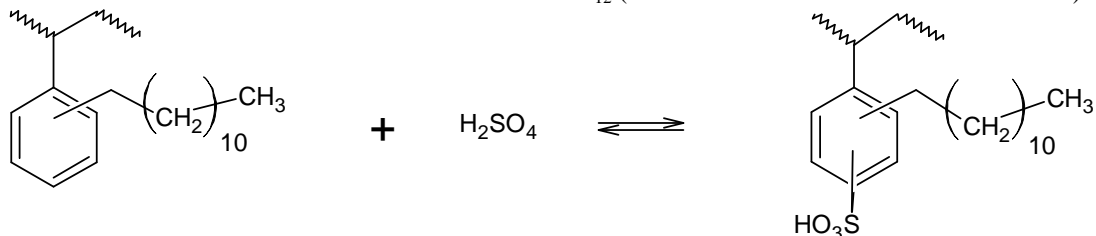
Schema 3.11. Solfonazione di Ostion KSPC alchilata C₄ (acilazione/riduzione e alchilazione diretta)



Schema 3.12. Solfonazione di Ostion KSPC alchilata C₈ (acilazione/riduzione e alchilazione diretta)



Schema 3.13. Solfonazione di Ostion KSPC alchilata C₁₂ (acilazione/riduzione e alchilazione diretta)



Le resine solfonate sono state quindi caratterizzate con spettroscopia IR (**Figure 3.14-3.26**), per confermare la solfonazione attraverso la rilevazione delle bande caratteristiche del gruppo solfonico intorno a 1100-1200 cm⁻¹ (stiramento S-O).

Figura 3.14. Spettro IR di resina Ostion KSPC solfonata

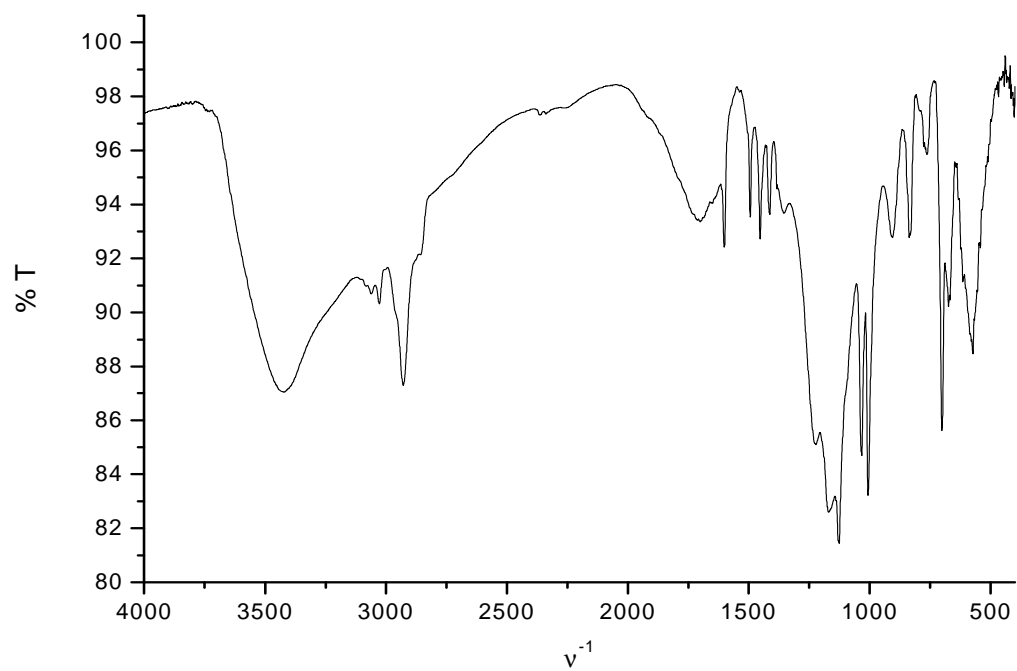


Figura 3.15. Spettro IR di resina Ostion KSPC acilata C₄ e solfonata

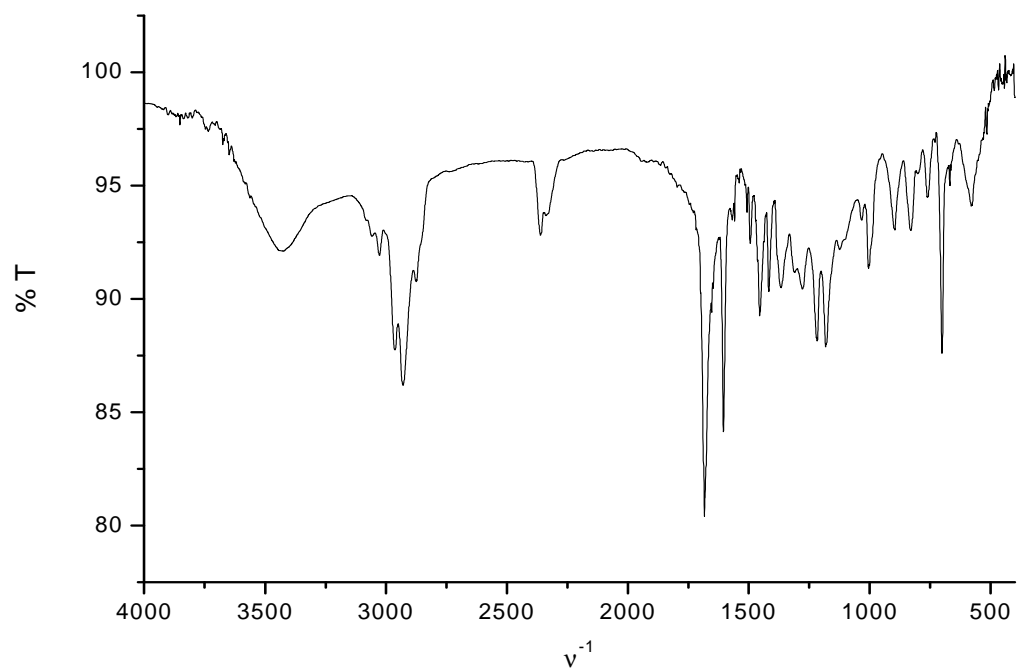


Figura 3.16. Spettro IR di resina Ostion KSPC acilata C₁₂ e solfonata

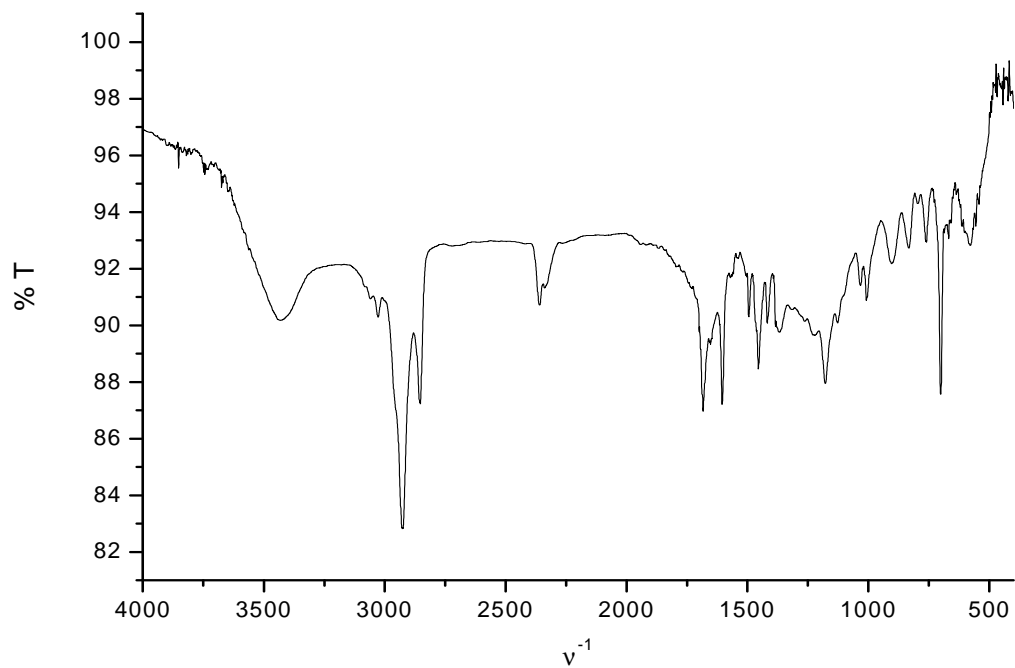


Figura 3.17. Spettro IR di resina Ostion KSPC alchilata C₄D e solfonata

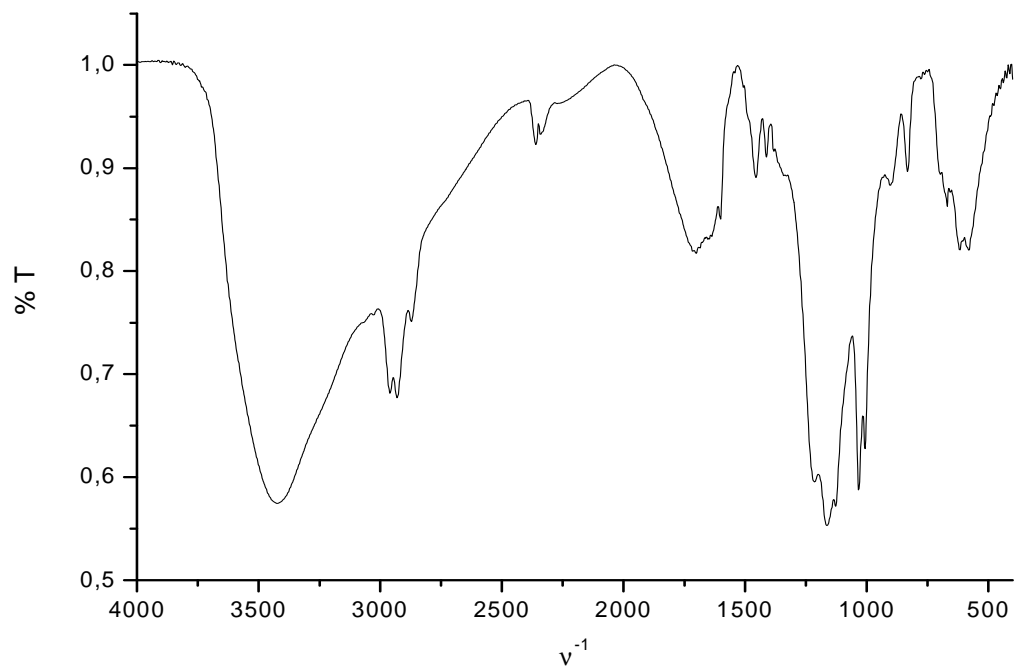


Figura 3.18. Spettro IR di resina Ostion KSPC alchilata C₈D e solfonata

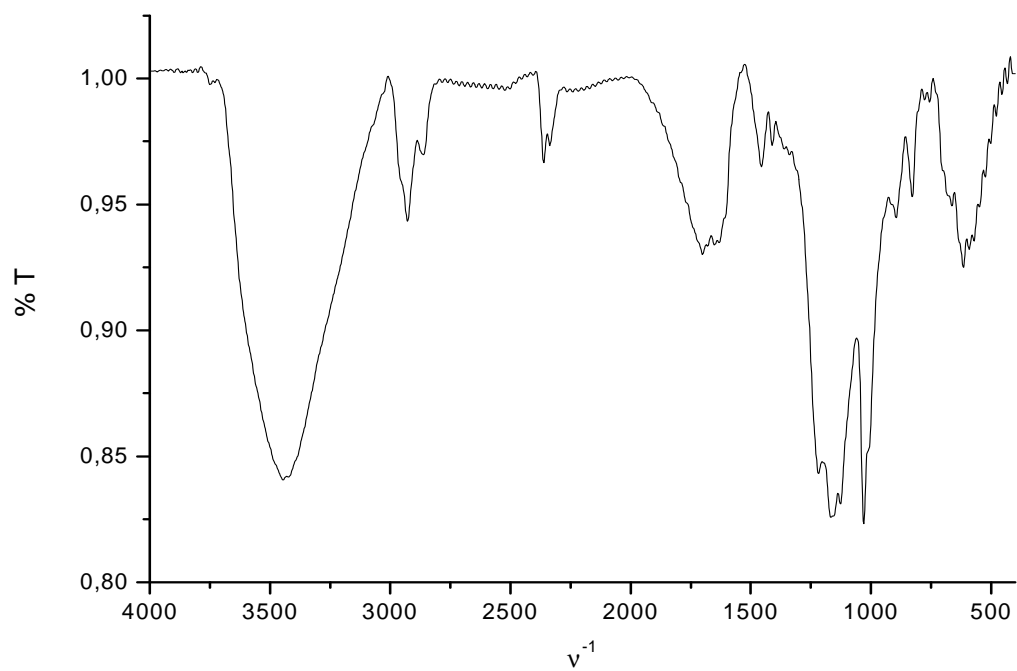


Figura 3.19. Spettro IR di resina Ostion KSPC alchilata C₁₂D e solfonata

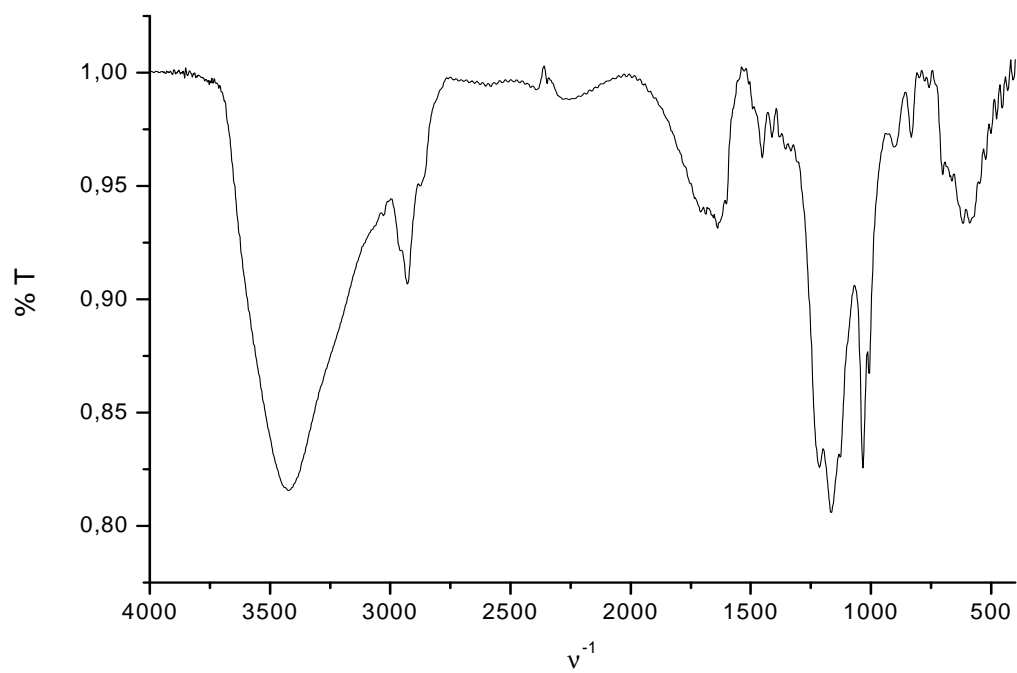


Figura 3.20. Spettro IR di resina Ostion KSPC alchilata C₄AR solfonata

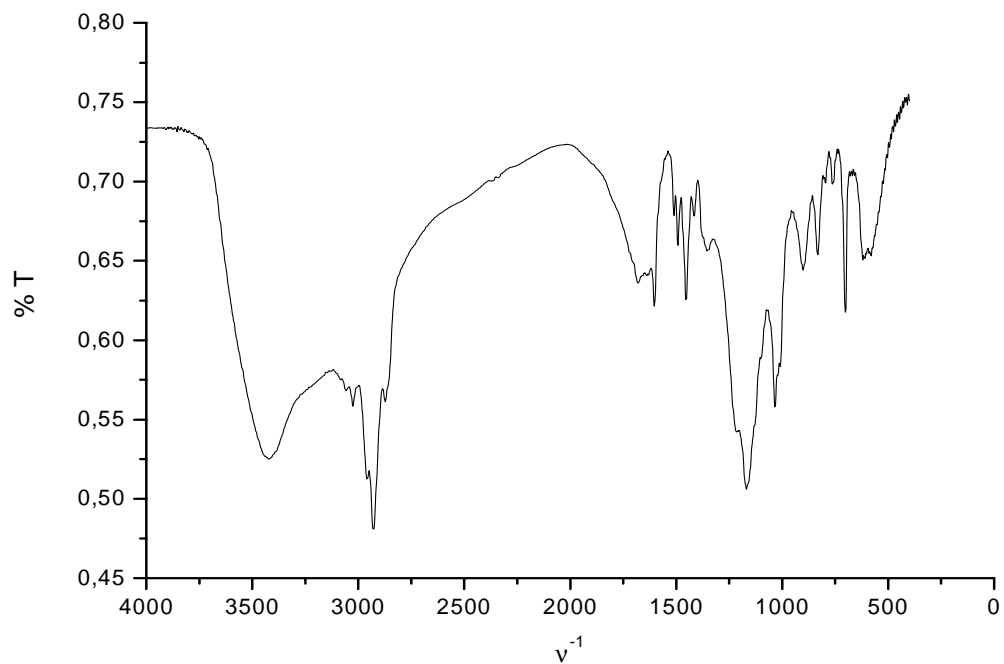


Figura 3.21. Spettro IR di resina Ostion KSPC alchilata C₁₂AR solfonata

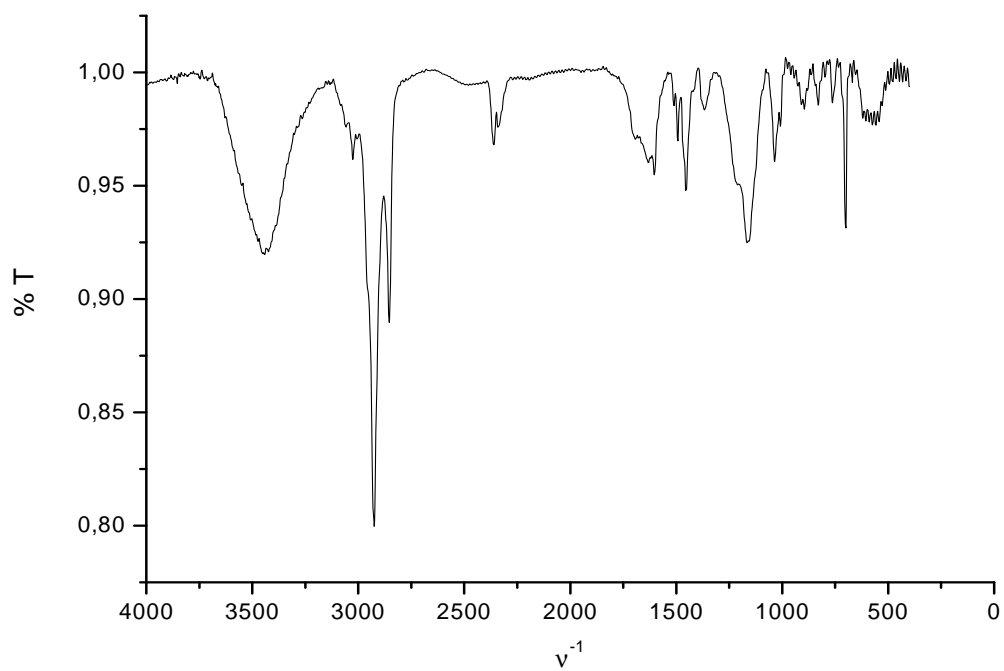


Figura 3.22. Spettro IR (drift) di resina gel PS-DVB 2% solfonata

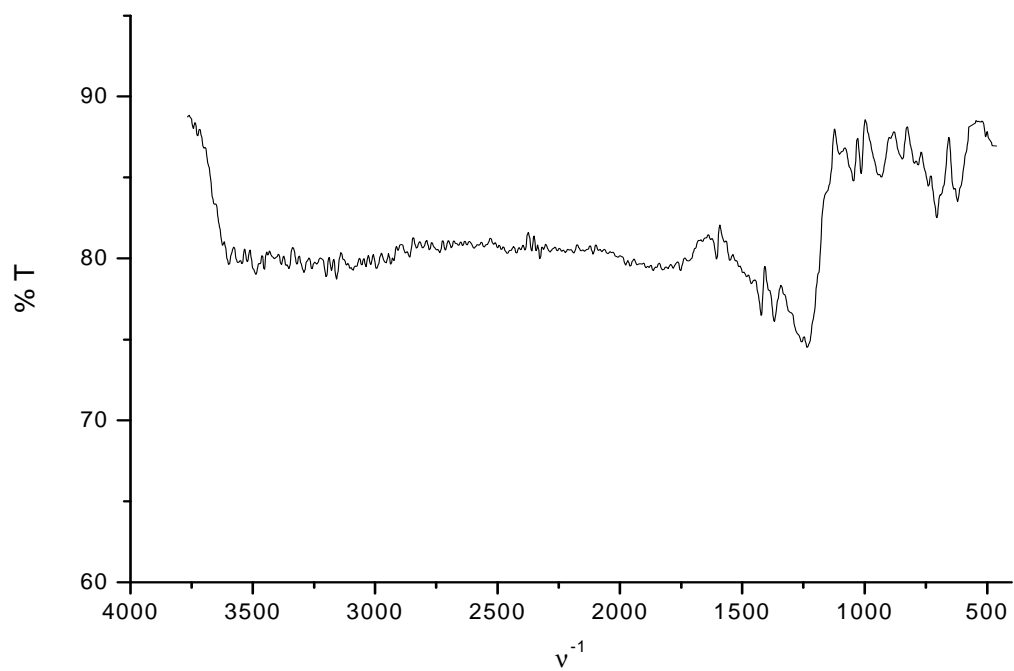


Figura 3.23. Spettro IR di resina PS-DVB 2% acilata C₄ solfonata

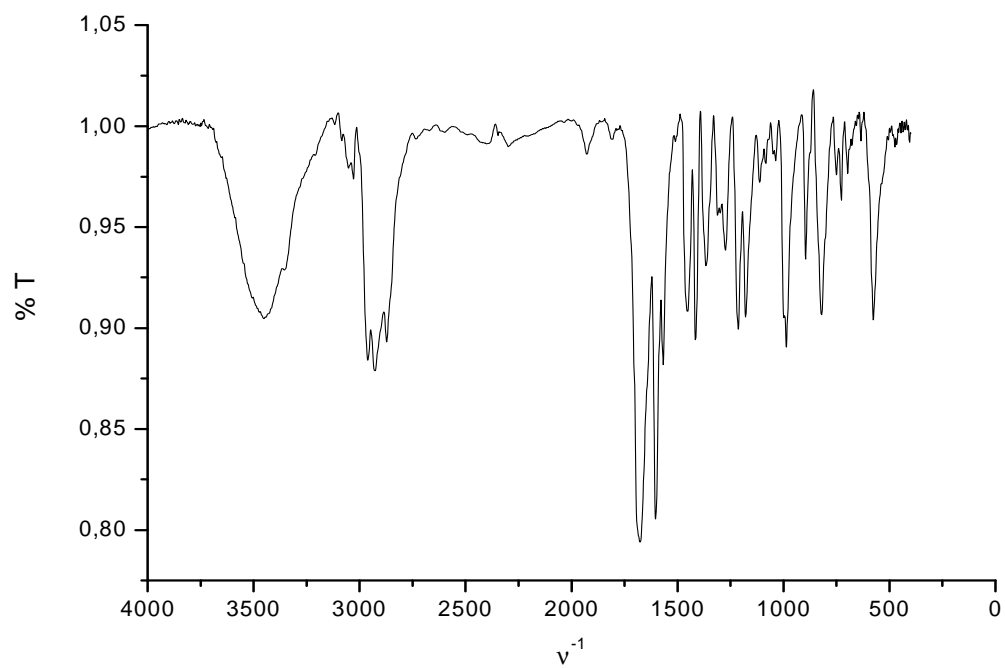


Figura 3.24. Spettro IR resina PS-DVB 2% acilata C₁₂ solfonata

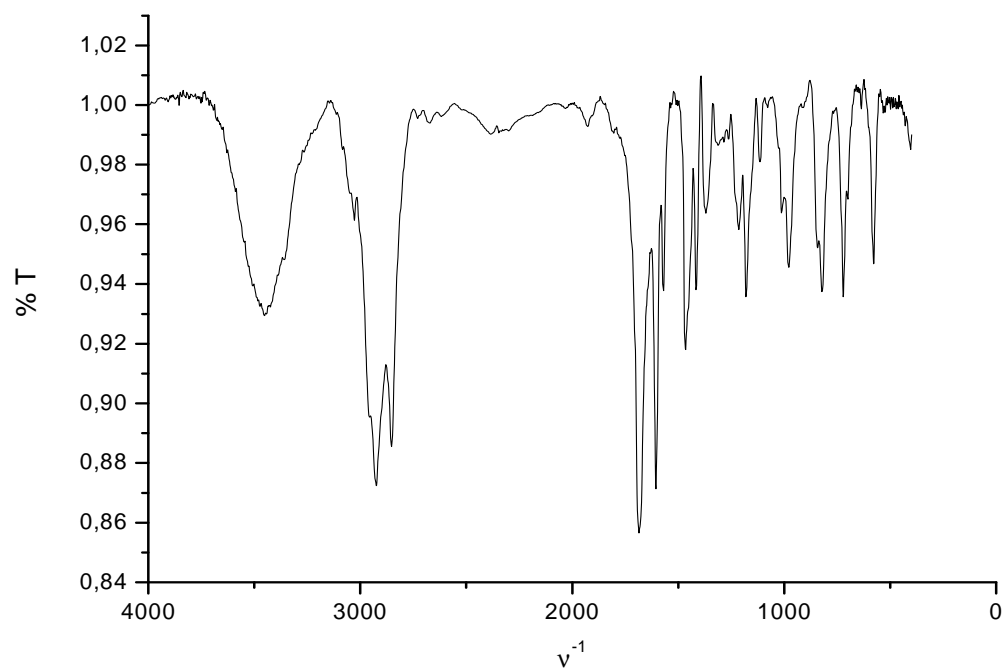


Figura 3.25. Spettro IR (drift) di resina PS-DVB 2% alchilata C₄AR solfonata

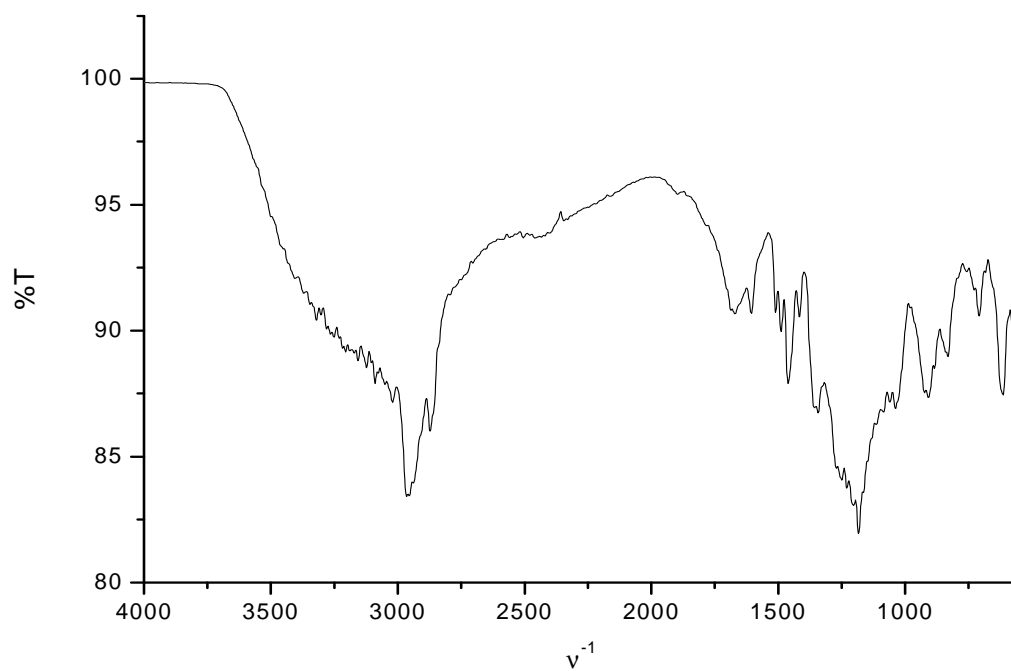
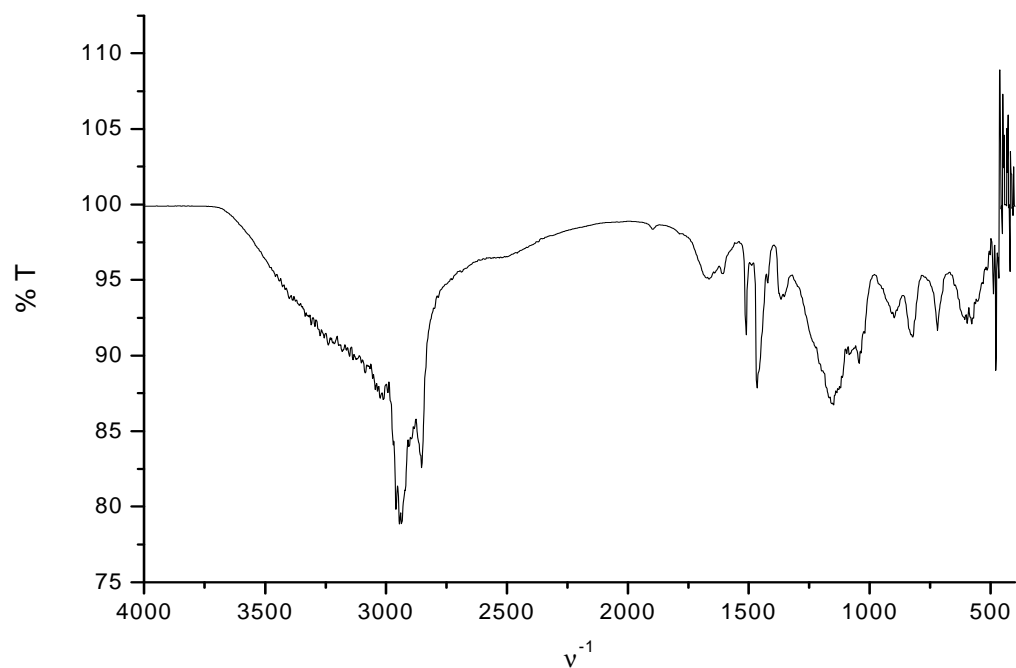


Figura 3.26. Spettro IR (drift) di resina PS-DVB alchilata C₁₂AR solfonata



Due resine solfonate (Ostion KSPC solfonata e Ostion KSPC alchilata C₄ solfonata) sono state caratterizzate con NMR ¹³C CP-MAS (**Figura 3.27; 3.28**).

Figura 3.27 Spettro ¹³C NMR CP-MAS di resina Ostion KSPC solfonata

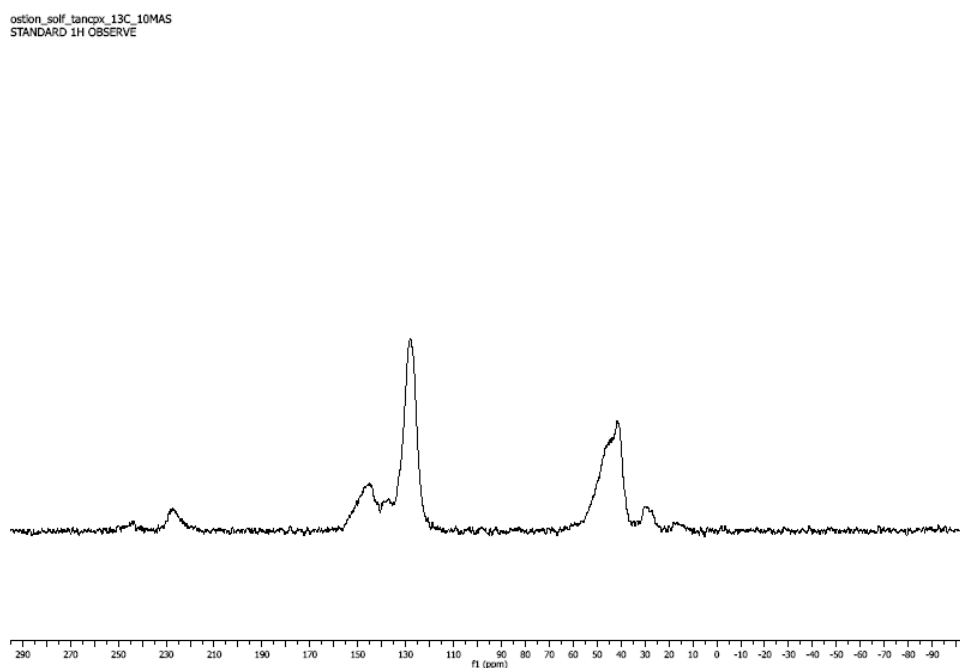
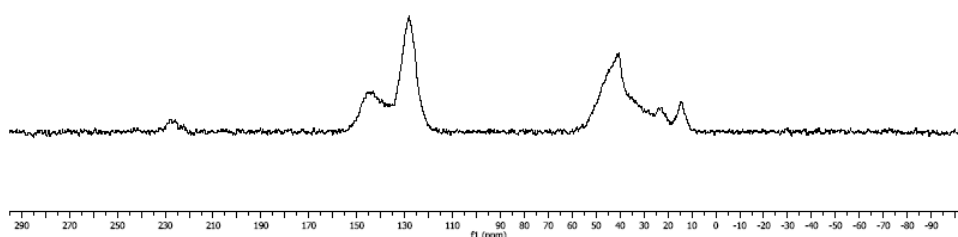


Figura 3.28 Spettro ^{13}C NMR CP-MAS di resina Ostion KSPC alchilata C₄AR solfonata

ostion_alchC4_solf_tancpx_13C_10MAS
STANDARD 1H OBSERVE



Il grado di solfonazione è stato valutato in diversi modi: attraverso il bilancio di massa, attraverso titolazioni spettrofotometriche e attraverso titolazioni acido-base dei gruppi solfonici, sia in acqua che in isopropanolo. I risultati sono riassunti nella **Tabella 3.1**.

Il bilancio di massa è certamente il metodo meno attendibile: a parte le possibili perdite di materiale nel corso della manipolazione dei prodotti, le resine solfonate sono idrofile, in misura tanto maggiore quanto più alto è il grado di solfonazione. Per questo sono solitamente difficili da essiccare, il che può inficiare il bilancio, soprattutto per quelle a più alta capacità di scambio ionico. I dati più attendibili sono certamente quelli derivanti dalle titolazioni acido-base in acqua o isopropanolo. L'uso dell'isopropanolo, almeno per la serie delle resine di tipo gel, è consigliabile perchè esse si rigonfiano poco in acqua, per cui i gruppi solfonati non sono molto accessibili e quindi i valori delle capacità di scambio potrebbero essere sottostimati lavorando in ambiente acquoso. Infine, è stata tentata la determinazione delle capacità di scambio ionico mediante un metodo spettrofotometrico, in cui le resine sono state scambiate con $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ in eccesso e la quantità residua di complesso in soluzione è stata determinata mediante analisi colorimetrica. In questo caso si è tentato di sfruttare la differenza di carica tra gli ioni scambiati (1+ per lo ione

idrogeno, 2+ per quello metallico) che dovrebbe favorire il processo e quindi consentire un più completo coinvolgimento dei gruppi solfonici.

Tabella 3.1 Capacità di scambio ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) delle reazioni di solfonazione (grado di solfonazione in parentesi ^a)

<i>Resina</i>	<i>Gravimetria</i>	<i>Spettrofotometria</i>	<i>Titolazione, H₂O</i>	<i>Titolazione, i-PrOH</i>
Ostion KSPC	3.41 (49)	3.0 (43)	3.16 (43)	
Ostion KSPC acilata C ₄	-	1.25 (17)	0.38 (5)	
Ostion KSPC acilata C ₁₂	0.88 (14)	0.91 (14)	0.99 (22)	
Ostion KSPC alchilata C ₄ AR	0.13 (2)	0.01 (0.1)		
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ AR	0.24 (3)	1.38 (30)		
Ostion KSPC alchilata C ₄ D	0.19 (2)		3.23 (35)	
Ostion KSPC alchilata C ₈ D	3.05 (42)		3.24 (45)	
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ D	3.41 (49)		3.36 (48)	
PS-DVB 2%	5.23 (100)	3.49 (64)		4.59 (84)
PS-DVB 2% acilata C ₄	0.22 (3)	0.41 (6)		0.24 (4)
PS-DVB 2% acilata C ₁₂	-	0		0.35 (8)
PS-DVB 2% alchilata C ₄	1.54 (25)	3.10 (50)		3.38 (55)
PS-DVB 2% alchilata C ₁₂	-	0.70 (18)		2.02 (53)

a: $\text{solfonazione \%} = \frac{n_{\text{SO}_3\text{H}}}{n_{\text{anelli aromatici}}} \cdot 100 = \text{frazione molare \% di anelli aromatici solfonati}$

3.2 Discussione risultati

Dal confronto dei dati spettrofotometrici e analitici relativi alle resine funzionalizzate e alle rispettive resine parenti è stata valutata l'efficacia della procedura di preparazione delle resine solfonate oleofile che si intendono utilizzare come catalizzatori per le reazioni di produzione di esteri metilici degli acidi grassi.

In particolare sono state ottenute due serie di resine, una a partire da PS-DVB reticolata al 16%, macroreticolare (Ostion KSPC) e una dalla resina PS-DVB reticolata al 2%, di tipo gel. Le resine sono sistemi difficili da caratterizzare, perché sono insolubili, per cui non si possono usare tecniche tradizionali, tipo l'NMR protonico per valutare la resa di una reazione.

In primo luogo si è tentata la stima del grado di acilazione o alchilazione delle resine attraverso il bilancio di massa dopo le reazioni di Friedel-Craft (acilazione o alchilazione). Il metodo si è rivelato applicabile solo per la reazione di acilazione, per la quale sono state effettuate due preparazioni per ognuna di esse con risultati generalmente riproducibili, mentre nell'alchilazione diretta con cloruri alchilici le variazioni di massa dopo la reazione sono risultate molto piccole o addirittura negative.

Dai dati ottenuti per le reazioni di acilazione si nota che la resa di reazione, e quindi il grado di funzionalizzazione, è generalmente più alta per la resina di tipo gel rispetto a quella macroreticolare. Ciò è in accordo con le aspettative, in quanto le resine gel si rigonfiano meglio rispetto alle resine macroreticolari, rendendo così gli anelli aromatici più accessibili al reagente di acilazione. Pertanto, il grado di funzionalizzazione per la resina di tipo gel risulta sempre superiore al 60 % e sostanzialmente indipendente dalla lunghezza della catena dell'acile. Al contrario per la Ostion KPSC esso è intorno al 40 % per l'acilazione con butirroil cloruro e intorno al 20 % per quella con lauroil cloruro, non solo più bassa, ma anche nettamente dipendente dalla natura dell'agente acilante.

Da un punto di vista qualitativo, per confermare che le reazioni di acilazione sono avvenute sono stati registrati gli spettri IR dei prodotti di reazione acilati (**Figure 3.1; 3.2; 3.3 e 3.4**) e sono stati confrontati con gli spettri IR delle resine tal quali (**Figure 3.29 e 3.30**).

Figura 3.29. Spettro IR di resina Ostion KSPC

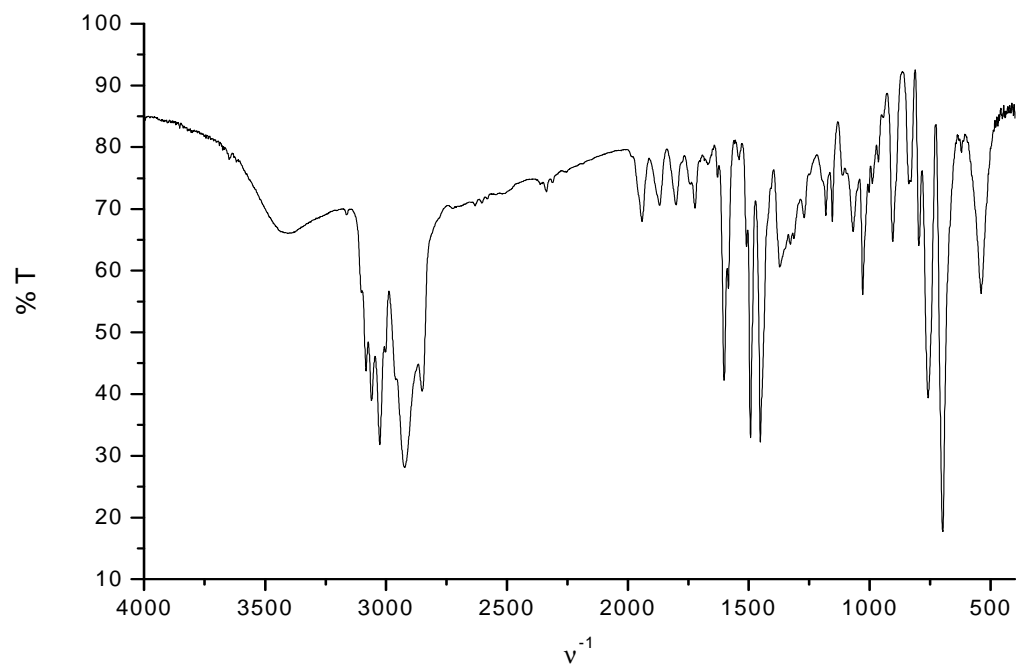
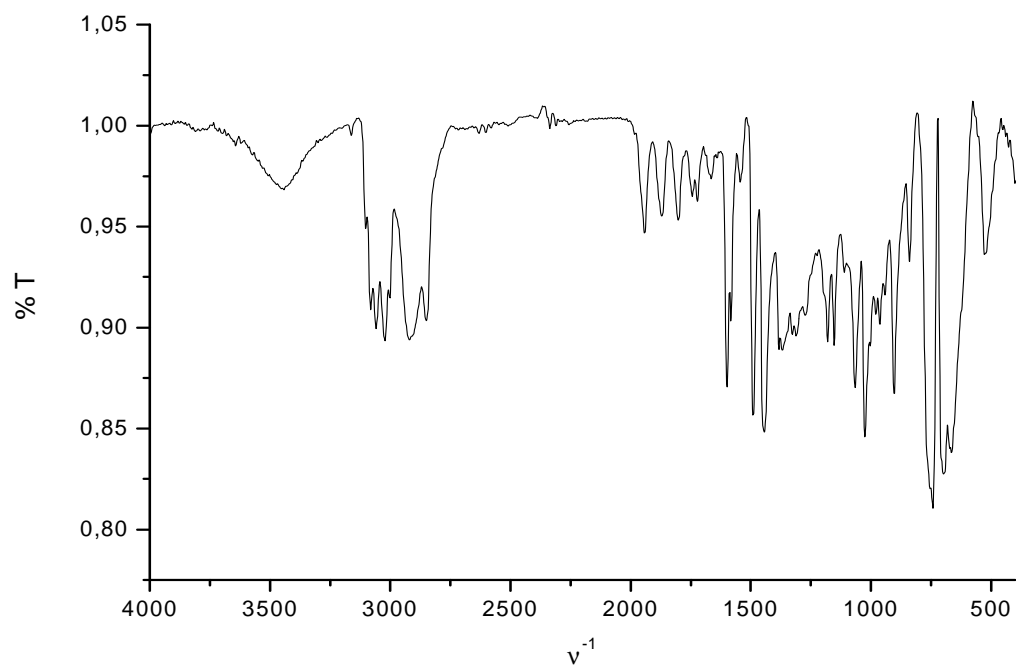


Figura 3.30 Spettro IR di resina PS-DVB 2%

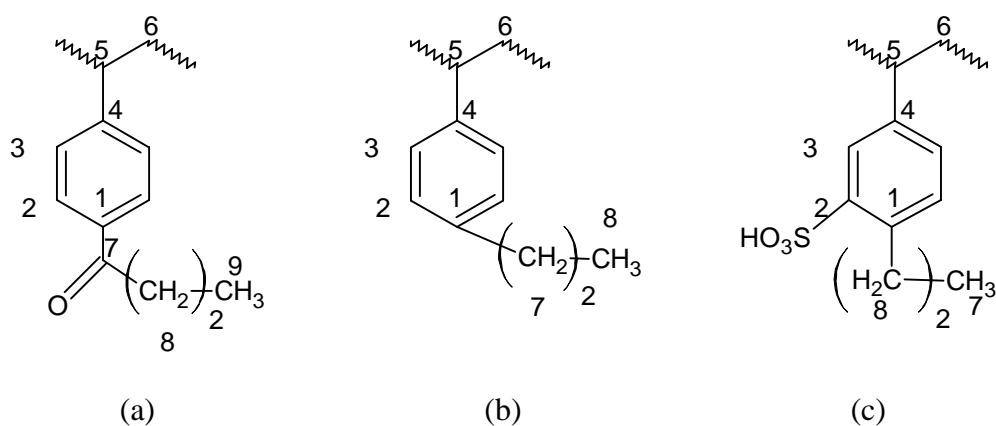


Lo spettro IR della resina Ostion KSPC acilata C_4 e di tutte le altre resine acilate analizzate mostra un picco intenso e facilmente identificabile nella zona carbonilica.

Per esempio, per la Ostion KSPC acilata C₄ esso cade a 1684 cm⁻¹ (**Figura 3.1**). Tale picco, assente negli spettri delle resine parenti, è facilmente attribuibile al carbonile del gruppo fenonico che si forma nella reazione di acilazione. Gli spettri IR delle resine subiscono anche altre modificazioni in seguito alla reazione e in particolare sono evidenti quelle nella zona delle bande di overtone degli idrocarburi aromatici. Una completa interpretazione di tali modifiche non aggiunge ulteriori informazioni e verrà quindi tralasciata.

Ulteriore conferma qualitativa dell'avvenuta acilazione è stata ottenuta mediante analisi CP-MAS NMR ¹³C di stato solido: possiamo notare la presenza del picco del carbonile a circa 200 ppm nello spettro di NMR di stato solido (**Figura 3.5**).

Schema 3.14. Numerazione degli atomi di carbonio nella struttura della Ostion KPSC acilata C₄, tal quale (a), dopo la riduzione con LiAlH₄ (b) e dopo l'ulteriore solfonazione (c).



Sebbene con la tecnica impiegata non sia possibile correlare l'intensità dei segnali dei diversi tipi di atomi di carbonio osservati alle loro quantità relative e ottenere una stima del grado di funzionalizzazione, risulta evidente la presenza del gruppo acilico. Fra 10 e 20 ppm, infatti, si trovano i segnali degli atomi di carbonio metilici e metilenici (8, 9) dell'acile. Nell'intervallo 35-50 ppm si osserva un segnale largo, non risolto, attribuibile agli atomi di carbonio dei gruppi metilenici e metinici della catena polimerica (5, 6). Il segnale intenso a 127 ppm (i cui satelliti cadono a circa 25 e 225 ppm, essendo la frequenza di rotazione intorno all'angolo magico pari a 10 kHz) è attribuibile agli atomi di carbonio aromatici non sostituiti (2, 3). A circa 133 e 147 ppm cadono i segnali degli atomi di carbonio aromatici sostituiti dal gruppo acilico (1) e dalla catena polimerica (4), rispettivamente. Infine, a circa 197 ppm si trova il segnale del carbonio carbonilico (7).

La resina acilata C₄ è stata successivamente ridotta con LiAlH₄; dallo spettro IR (**Figura 3.6**) scompare il picco del carbonile. Nello spettro NMR ¹³C di NMR di stato solido (**Figura 3.10**) nella zona alchilica si riescono a distinguere ancora molti dei picchi osservati in quello della resina acilata, in posizioni simili, anche se la risoluzione appare meno buona. Non è più osservabile, per esempio, il segnale dell'atomo di carbonio aromatico sostituito dall'alchile. Purtroppo nella misura dello spettro è stato in questo caso applicata una frequenza di rotazione di 7 kHz, per cui i due segnali aromatici intensi presentano le bande satelliti a campi bassi proprio nella zona carbonilica, impedendo di osservare l'eventuale presenza di un segnale. Tuttavia, nello spettro della resina successivamente solfonata (**Figura 3.28**), registrato con una frequenza di rotazione di 10 kHz, tale regione risulta libera da segnali, a conferma della riduzione del gruppo acilico.

La resina Ostion KSPC alchilata C₄ ottenuta per riduzione è stata infine solfonata. Nello spettro IR (**Figura 3.20**) si notano due bande intense a circa 1169 cm⁻¹ e 1033 cm⁻¹, attribuibili allo stretching asimmetrico e simmetrico S=O, che non sono presenti nello spettro della Ostion alchilata C₄ e sono un'indicazione di avvenuta solfonazione. L'analisi di NMR di stato solido al carbonio non permette di ottenere ulteriore indicazione che la reazione è avvenuta. Infatti, mentre nello spettro della Ostion KSPC solfonata (**Figura 3.27**) si nota una banda intorno a 140 ppm che non è presente nello spettro della Ostion KSPC tal quale, attribuibile all'atomo di carbonio a cui è legato il gruppo SO₃H [74], nello spettro della Ostion KSPC alchilata C₄ e solfonata (**Figura 3.28**) la risoluzione in questa zona è insufficiente per distinguere tale segnale. Ad ogni modo, lo spettro IR mostra chiaramente le bande caratteristiche del gruppo solfonico e ciò è sufficiente a confermare l'avvenuta funzionalizzazione. La determinazione della capacità di scambio ionico e del grado di solfonazione mediante il bilancio di massa e la titolazione spettrofotometrica hanno dato un risultato molto basso, che tuttavia dovrà essere confermato mediante titolazione acido base.

E' stata effettuata anche la solfonazione della resina Ostion KPSC acilata C₄, ma nello spettro IR (**Figura 3.15**) non compaiono i picchi nella zona degli stiramenti S=O, per cui possiamo ipotizzare che la solfonazione sia avvenuta in quantità minima. Questo dato sembra contrastare con i risultati delle titolazione spettrofotometrica, in cui la resina mostra una capacità di scambio equivalente di 1.25 mmol/g. La discrepanza osservata fra i risultati della titolazione

spettrofotometrica e le evidenze IR per la resina Ostion KPSC alchilata (per riduzione) e acilata C₄ dopo la solfonazione indica che la determinazione della capacità di scambio ionico mediante reazione della resina con un eccesso di un catione metallico colorato e determinazione spettrofotometrica del catione residuo in soluzione deve essere messa meglio a punto e allo stato attuale non può considerarsi affidabile. Per questo tipo di determinazione, infatti, le resine sono state messe a rigonfiare in una soluzione acquosa, quindi poco affine alla loro natura, e non essendo particolarmente rigonfiate è possibile che non tutti i gruppi solfonici siano risultati accessibili al complesso cationico impiegato, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Inoltre, sebbene le razioni di scambio ionico siano state condotte in largo eccesso di ammoniaca, è possibile che la natura del complesso cationico sia variata nel corso dell'esperimento, portando a variazioni del valore dell'assorbività molare.

Per quanto riguarda la resina Ostion acilata C₁₂ (**Figura 3.2**), nel suo spettro IR compare il picco a 1685 cm^{-1} , da attribuirsi al carbonile, a conferma dell'avvenuta reazione. Essa è stata successivamente ridotta e dallo spettro IR (**Figura 3.7**) si nota la scomparsa della banda del carbonile, a segno dell'avvenuta riduzione. Per quanto riguarda la successiva solfonazione nello spettro IR (**Figura 3.21**) compaiono alcune bande a 1166 cm^{-1} e a 1036 cm^{-1} nella zona degli stiramenti S=O. La reazione sembra quindi avvenuta e la capacità di scambio determinata sia mediante titolazione spettrofotometrica, che quindi andrà confermata mediante quella acido-base, si aggira intorno a $1.38\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ con un grado di solfonazione del 30 %.

La solfonazione della resina acilata C₁₂ porta ad un materiale nel cui spettro IR (**Figura 3.16**) compaiono due bande a 1178 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} nella zona degli stiramenti S=O, che confermano l'avvenuta reazione. Anche le titolazioni, sia quella spettrofotometrica che, soprattutto, quella acido-base in acqua confermano che la resina è stata solfonata, almeno in parte, con una capacità di scambio ionico intorno a $0.9\text{-}1.0\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

Relativamente alla alchilazione diretta della resina Ostion KSPC con cloruri alchilici (butile, ottile, dodecile normali) i bilanci di massa non mostrano aumenti di peso rispetto alla quantità di resina iniziale. Questo indica che l'aumento di peso che dovrebbe esserci a causa dell'introduzione delle catene alchiliche è comparabile con la quantità di materiale persa durante i vari passaggi della sintesi il che potrebbe significare che l'alchilazione è avvenuta in percentuale molto bassa. A conferma di queste resine alchilate danno un comportamento molto simile alla Ostion KSPC nella

reazione di solfonazione, le titolazioni acido-base su queste resine alchilate danno tutte una resa di solfonazione molto simile a quella della resina Ostion KSPC tal quale, ovvero una capacità di scambio ionico intorno a $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, con un grado di solfonazione del 40-50 %. Inoltre dagli spettri IR (**Figure 3.11; 3.12; 3.13**) si vede che non ci sono variazioni nelle bande se non per la zona degli overtone aromatici, in cui i picchi diventano molto deboli nel caso delle resine alchilate. Anche gli spettri IR delle resine alchilate e solfonate (**Figure 3.17; 3.18; 3.19**) risultano molto simili fra loro e uguali a quello della Ostion KSPC solfonata (**Figura 3.14**), come conferma che le reazioni di alchilazione diretta hanno avuto una resa molto bassa.

Per quanto riguarda le resine funzionalizzate derivate dalla resina PS-DVB 2% di tipo gel, gli spettri IR indicano che la reazione di acilazione ha avuto successo, confermando i risultati del bilancio di massa. Infatti negli spettri delle resine gel acilate C_4 (**Figura 3.3**) e C_{12} (**Figura 3.4**) compare il picco attribuibile al gruppo carbonilico a 1685 cm^{-1} e 1686 cm^{-1} rispettivamente.

I dati IR sui materiali ottenuti per solfonazione delle due resine acilate indicano che la reazione sostanzialmente non è avvenuta. Infatti gli spettri dei materiali “solfonati” (**Figure 3.23, 3.24**) sono uguali a quello delle resine acilate. Le misure del grado di solfonazione confermano questa conclusione. Per la resina acilata C_4 solfonata dalla titolazione acido-base in isopropanolo il grado di solfonazione risulta inferiore al 4% (circa il 6% nella determinazione spettrofotometrica), mentre per quella acilata C_{12} solfonata esso risulta nullo nella determinazione spettrofotometrica e inferiore al 10% nella titolazione acido base in isopropanolo.

La riduzione delle resine gel acilate C_4 con LiAlH_4 in presenza di AlCl_3 porta alla scomparsa nei rispettivi spettri IR (**Figure 3.8, 3.9**) del picco attribuibile al carbonile. Nel caso della resina acilata C_{12} la banda nella zona degli stiramenti OH è molto debole, il che è in accordo con il fatto che la riduzione del gruppo acilico sia avvenuta fino alla sua trasformazione in dodecile.

Infine le due resine gel alchilate (via riduzione dell'acile) C_4 e C_{12} sono state solfonate con successo. Infatti nei rispettivi spettri IR (**Figure 3.25, 3.26**) compaiono nella regione $1380\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ e $1150\text{-}1140 \text{ cm}^{-1}$ bande attribuibili agli stretching del legame S=O. Tra 700 e 600 cm^{-1} sono inoltre osservabili bande di stretching del legame C-S. Il grado di solfonazione determinato mediante la titolazione di questi materiali in isopropanolo è intorno al 55% per la resina C_4 e al 53 % per la C_{12} . Appare quindi evidente che le resine gel alchilate sono molto più solfonate rispetto a

quelle acilate. Questo risultato è in accordo con il fatto che il gruppo acilico, essendo elettron attrattore, è disattivante per le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica, a differenza delle catene alchiliche che sono gruppi attivanti per questo tipo di reazioni in quanto elettron donatori.

3.3 Risultati di prove di rigonfiamento SAV

3.3.1 Resine acilate e alchilate

La funzionalizzazione delle resine PS-DVB con gruppi acilici o, meglio ancora, alchilici è finalizzata a rendere meno idrofiliche le matrici polimeriche. Questo dovrebbe migliorare le prestazioni catalitiche nelle reazioni di produzione di esteri metilici di acidi grassi (in particolare la transesterificazione dei trigliceridi) delle resine solfonate che se ne ricavano, grazie al fatto che esse dovrebbero essere più compatibili con i substrati idrofobici di tali reazioni.

Per valutare l'effetto dell'introduzione dei gruppi acilici e alchilici sia nelle resine PS-DVB che nei loro derivati solfonati sono state effettuate misure del grado di rigonfiamento in diversi solventi. In particolare le prove di rigonfiamento SAV danno un'indicazione semiquantitativa sul grado di rigonfiamento del materiale. In realtà per il modo in cui il SAV viene misurato esso può contenere un contributo dovuto al solvente che rimane negli spazi interparticellari del solido e quindi, in linea di principio, i dati che si ricavano sono una sovrastima del grado di rigonfiamento. Tuttavia è relativamente semplice da ottenere ed è quindi conveniente come dato di prima approssimazione. Esso esprime i millilitri di solvente assorbiti per grammo di resina e si ricava da una serie di pesate. Abbastanza critici per questa tecnica sono gli stadi di essiccazione del materiale da analizzare e il drenaggio finale del liquido esterno. Nel corso di questa tesi per ogni prova i valori di SAV sono stati ricavati calcolati in tre modi diversi dai vari dati di pesata e sono risultati abbastanza simili fra loro anche se è evidente una certa deriva passando da un modo all'altro di determinarli ($SAV1 < SAV2 < SAV3$). Questo è probabilmente dovuto a un'imperfetta essiccazione dei materiali. Tuttavia, poiché gli andamenti da un campione all'altro nell'ambito di misure omogenee sono risultati praticamente sempre gli stessi i valori di SAV possono essere impiegati a fini comparativi, sebbene siano

da confermare in termini assoluti. E' capitato, però, che in alcune prove siano state osservate discrepanze piuttosto forti. Queste misure erano quelle fatte con quantità molto piccole di polimero. Utilizzando poca resina, infatti, aumenta l'errore sulla pesata. Pertanto si è deciso di non utilizzare i dati di queste prove molto incerte.

Per le resine non solfonate le prove sono state condotte in su tre solventi: acetato di etile, THF e n-eptano. L'acetato di etile ($\epsilon = 6$) è stato usato come modello per valutare la rigonfiabilità dei materiali negli esteri (che costituiscono i prodotti per la reazione di transesterificazione); il n-eptano, essendo molto apolare ($\epsilon = 1.9$), è stato scelto come modello per valutare il comportamento delle resine in ambienti non polari, mentre il THF per la valutazione del comportamento in ambiente moderatamente polare ($\epsilon = 7.58$).

I dati ottenuti sono stati riassunti, divisi per solvente, nelle **Figure 3.31-3.36** (riportati in **Tabella 5.7**).

Figura 3.31. Andamento dati SAV resine basate su Ostion KSPC rigonfiate in acetato di etile

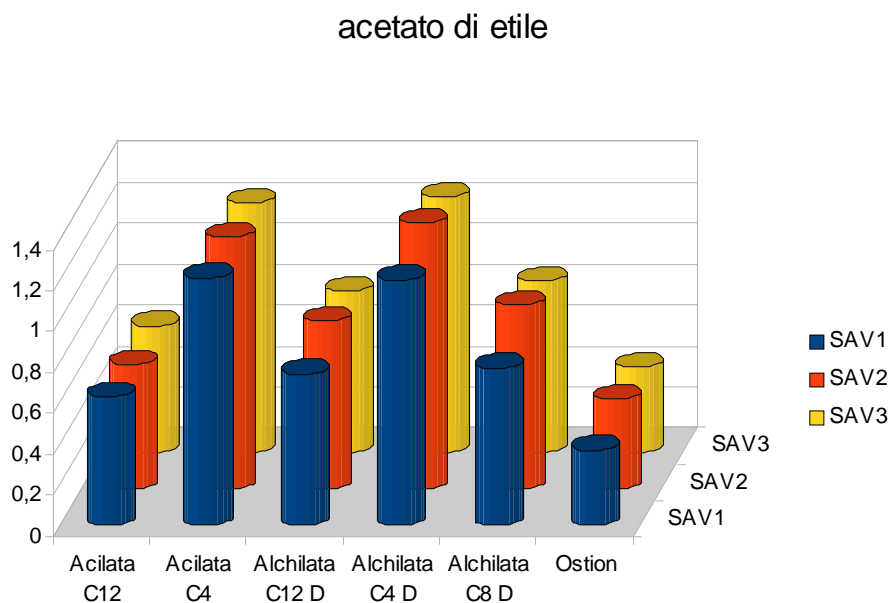


Figura 3.32. Andamento dati SAV di resine basate su gel PS-DVB 2% rigonfiate in acetato di etile

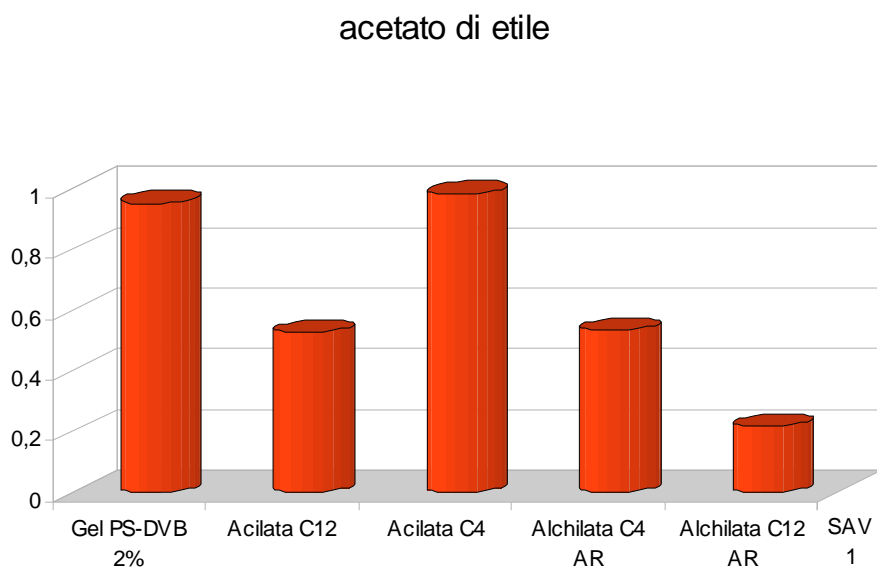


Figura 3.33. Andamento dati SAV di resine basate su Ostion KSPC rigonfiate in THF

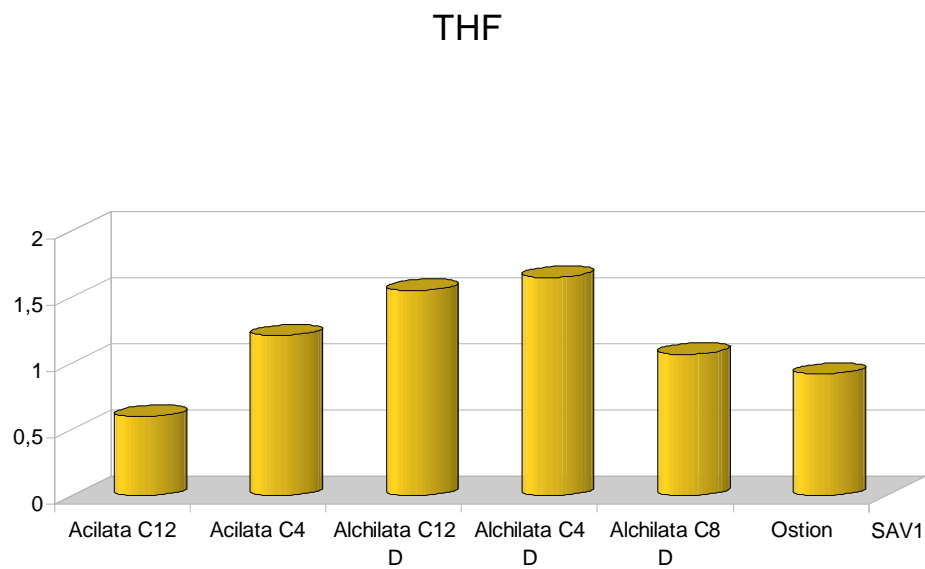


Figura 3.34. Andamento dati SAV resine basate su PS-DVB 2% rigonfiate in THF

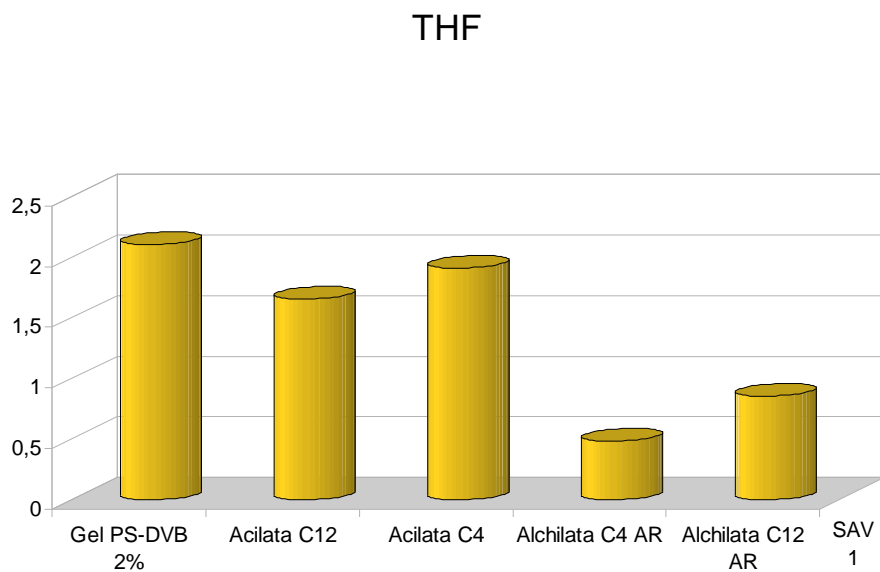


Figura 3.35. Andamento dati SAV resine basate su Ostion KSPC rigonfiate in eptano

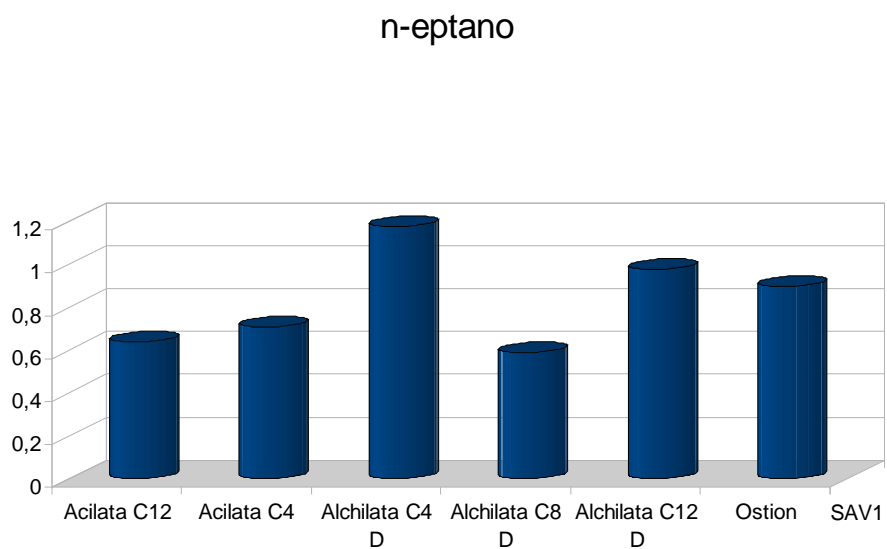
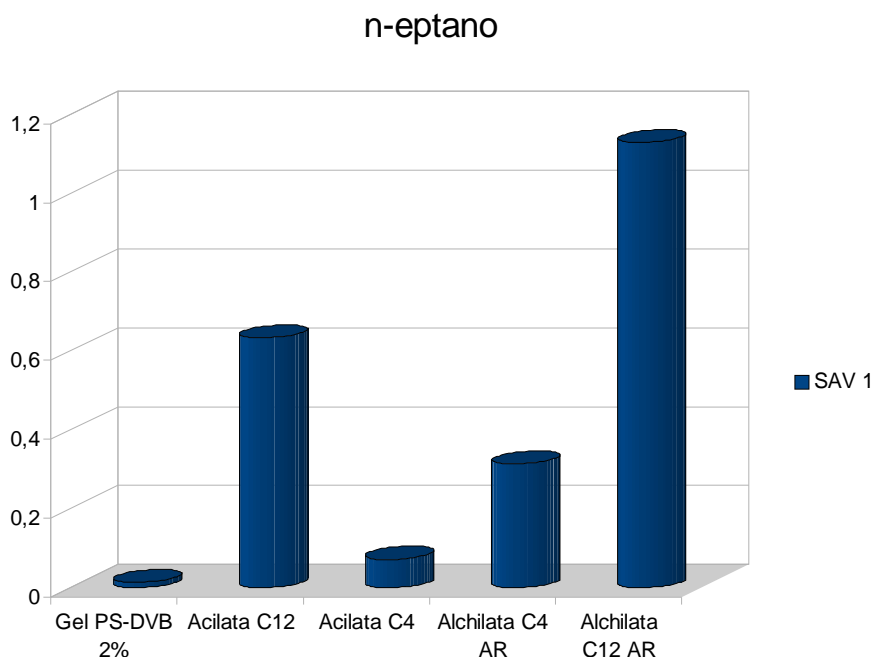


Figura 3.36. Andamenti dati SAV resine basate su PS-DVB 2% rigonfiate in eptano



Dai dati SAV ottenuti per le resine di tipo gel si nota come la funzionalizzazione produca una marcata differenza in n-eptano, un pessimo agente di rigonfiamento per il PS-DVB tal quale. L'introduzione della catena alchilica aumenta l'affinità per il n-eptano, ovvero l'oleofilicità della resina. L'effetto è maggiore per le resine alchilate (via riduzione di gruppi acilici) che per le resine semplicemente acilate e cresce in funzione della lunghezza della catena di atomi di carbonio. Poiché per le resine di tipo gel il grado di funzionalizzazione è confrontabile in tutte, il confronto appare significativo. In THF e acetato di etile, che sono già buoni agenti di rigonfiamento per PS-DVB tal quale, gli effetti sono meno marcati; si può tuttavia notare che mentre le resine acilate presentano gradi di rigonfiamento generalmente non molto diversi da quelli del PS-DVB di tipo gel tal quale, quelle alchilate hanno gradi di rigonfiamento inferiori. Poiché THF e acetato di etile sono più polari del n-eptano anche questo indica un aumento dell'oleofilicità delle resine alchilate e un effetto della funzionalizzazione più contenuto per le acilate.

Per le resine basate su Ostion KSPC, che sono macroreticolari, la funzionalizzazione produce un aumento visibile del rigonfiamento in tutti e tre i solventi. A causa della loro morfologia, dovuta in prima approssimazione al più alto grado di reticolazione che le rende più rigide, le resine macroreticolari hanno di per sé una limitata

tendenza a rigonfiarsi e quindi le variazioni di composizione della resina introducono differenze più marcate. In effetti, alla variazione del grado di rigonfiamento possono contribuire due diversi fattori, uno di tipo entalpico e uno di tipo entropico. Da un lato la funzionalizzazione può provocare l'aumento delle interazioni entalpiche tra agente di rigonfiamento e catene polimeriche, che concretamente significa una maggiore capacità di solvatazione da parte del solvente e quindi un aumento del rigonfiamento della resina. Dall'altro, la funzionalizzazione può modificare il comportamento delle resine quando vengono essiccate. Quando le resine vengono fatte seccare le catene polimeriche possono collassare e talvolta esse possono assumere conformazioni non favorite termodinamicamente. In questo modo esse accumulano energia libera che tendono a liberare non appena in contatto con un agente di rigonfiamento estendendosi (e questo è il motivo di un elevato valore di dato SAV) in modo da abbandonare la conformazione sfavorita.

3.3.2 Resine solfonate

Per le resine solfonate le prove SAV sono state condotte con tre solventi: H₂O, THF e acetato di etile. In questo caso i solventi organici sono nettamente meno polari dell'acqua e i relativi valori di SAV servono per valutare il comportamento delle resine in un ambiente relativamente poco polare. Per poter avere un riscontro diretto con i dati catalitici bisognerebbe effettuare le misure anche in metanolo. La scelta di non utilizzare metanolo come solvente deriva dal fatto che in alcoli le resine rigonfiano sempre, almeno un po', a causa della presenza del gruppo OH, che favorisce le resine idrofile, e della catena alchilica, che favorisce il rigonfiamento della parte lipofila. Utilizzare l'acqua per questo tipo di prove permette invece di capire subito quali sono le variazioni di idrofilicità delle resine funzionalizzate. I dati ottenuti sono riassunti nelle **Figure 3.37-3.43** (riportati nella **Tabelle 5.8**).

Anche in questo caso i risultati sono diversi per le resine macroreticolari, ricavate dalla resina Ostion KPSC, e per quelle di tipo gel, ricavate da PS-DVB 2%.

Per le prime l'introduzione dei gruppi acilici o alchilici rende i volumi di rigonfiamento più elevati in tutti i solventi rispetto alla resina Ostion KPSC solfonata, preparata e utilizzata come termine di riferimento. In questo caso il confronto dei valori di SAV è complicato dal fatto che il grado di solfonazione non è

sempre lo stesso, per cui in generale vi sono sempre almeno due variabili indipendenti che cambiano da un campione all'altro. Per esempio nel caso delle resine acilate e solfonate il valore di SAV in THF e acetato di etile è un po' maggiore rispetto a quello della Ostion solfonata, il che, per questi solventi relativamente poco polari, potrebbe dipendere dal fatto che il grado di solfonazione è molto più alto per quest'ultima. Tuttavia, in acqua i valori di SAV sono simili, nonostante il grado di solfonazione nettamente minore delle resine acilate. E' quindi possibile che anche in questo caso le variazioni del comportamento nel rigonfiamento delle resine macroreticolari funzionalizzate e solfonate possa dipendere da fattori non esclusivamente entalpici. Ciò sembra confermato dal fatto che le resine ottenute per alchilazione diretta, assai poco funzionalizzate e con gradi di solfonazione simili a quello della Ostion solfonata, presentino valori di SAV in acqua ben superiori a quello di quest'ultima.

Nel caso delle resine di tipo gel invece si osserva una netta diminuzione dei volumi di rigonfiamento in acqua delle resine acilate e alchilate (via riduzione) rispetto alla resina madre solfonata. Ciò è in gran parte attribuibile al bassissimo grado di solfonazione e all'elevato livello di funzionalizzazione. Per le resine alchilate, con gradi di solfonazione intermedi fra quelli delle resine acilate e quello della resina madre solfonata, i volumi di rigonfiamento sono nettamente maggiori rispetto alle prime, ma minori rispetto all'ultima. Anche il confronto fra le due resine alchilate conferma questa ipotesi, in quanto la resina alchilata C₄, con una capacità di scambio di circa 3.4 mmol/g, presenta un valore di SAV in acqua superiore a quello della resina alchilata C₁₂, che ha una capacità di scambio limitata a circa 2.0 mmol/g. In acetato di etile le resine di tipo gel funzionalizzate e solfonate presentano invece valori di SAV maggiori della resina madre solfonata. Anche in questo caso questo risultato può essere spiegato in prima approssimazione con il maggior grado di solfonazione di quest'ultima, ma se si confrontano i valori di SAV delle resine acilata C₁₂ e alchilata C₁₂ si nota che essi sono molto simili, nonostante quest'ultima sia molto più solfonata della prima. Sembra quindi che la funzionalizzazione, almeno per quanto riguarda le resine di tipo gel, non influenzi l'idrofilicità o oleofilicità delle resine solfonate facendo semplicemente variare il livello possibile di solfonazione, ma introduca fenomeni specifici direttamente dovuti ai gruppi funzionali.

Figura 3.37. Andamento dati SAV resine basate su Ostion KSPC solfonate e rigonfiate in H₂O

acqua

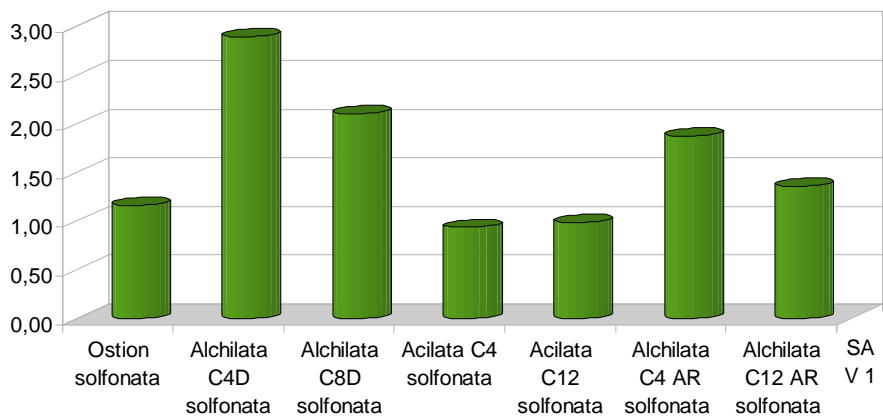


Figura 3.38. Andamento dati SAV resine basate su gel PS-DVB 2% solfonate e rigonfiate in H₂O

acqua

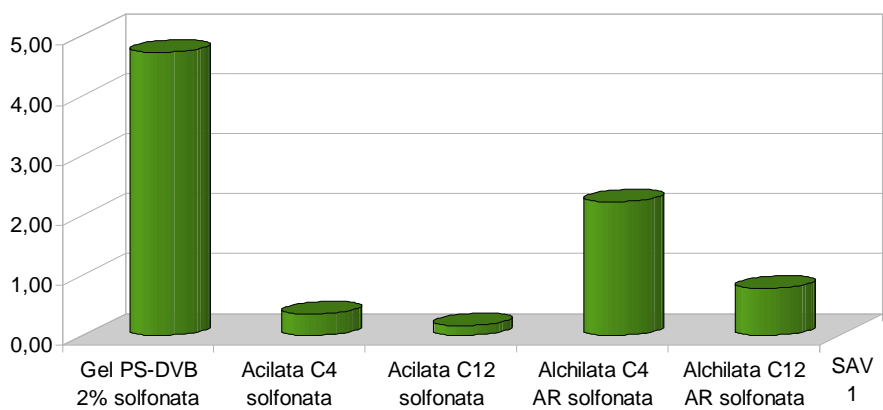


Figura 3.39. Andamento dati SAV resine basate su Ostion KSPC solfonate e rigonfiare in THF

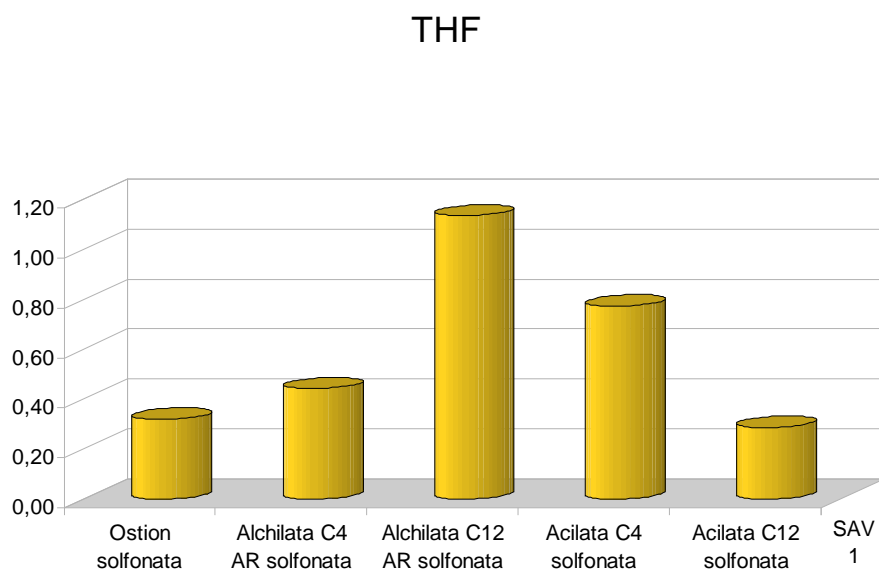


Figura 3.40. Andamento dati SAV resine basate su gel PS-DVB 2% solfonate e rigonfiare in THF

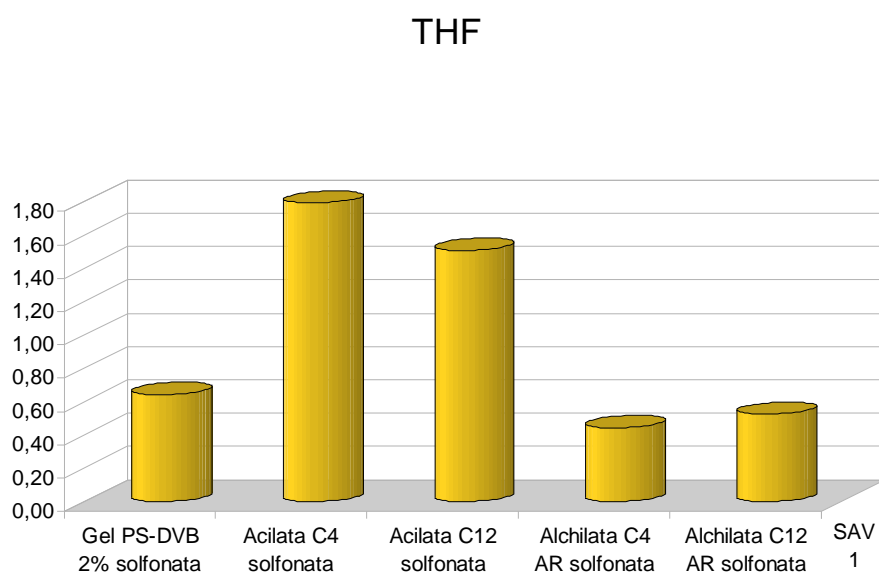


Figura 3.41. Andamento dati SAV resine basate su Ostion KSPC solfonate e rigonfiate in acetato di etile

acetato di etile

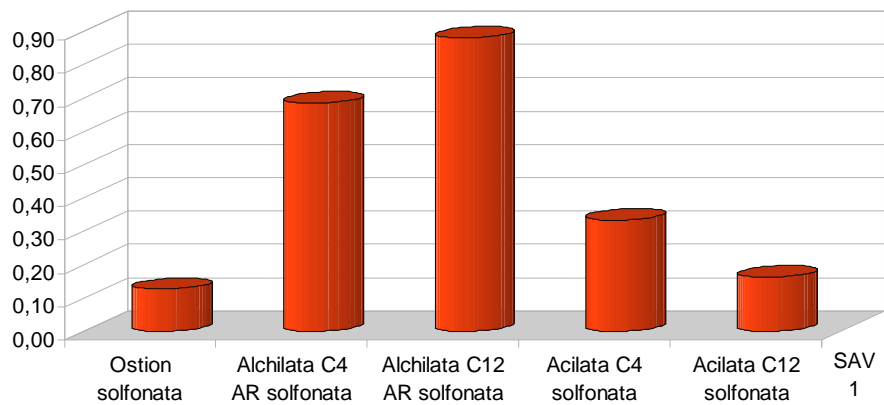
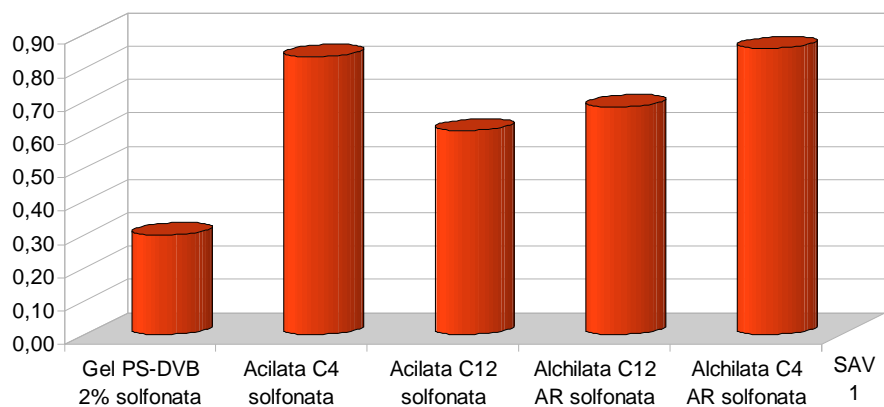


Figura 3.42. Andamento dati SAV resine basate su gel PS-DVB 2% solfonate e rigonfiate in acetato di etile

acetato di etile



3.4 Risultati di misure CPMG

La risonanza magnetica nucleare nel dominio del tempo (TD-NMR) TD-NMR è una tecnica di rilassometria che serve per misurare ad esempio il T_2 , il tempo di rilassamento trasversale dei protoni. Essa è particolarmente utile per analizzare i campioni in cui è presente più di una fase, come le resine rigonfiate con un solvente, e che non possono essere facilmente analizzati con tecniche NMR tradizionali. Al contrario di quanto avviene nella spettroscopia NMR ad alta risoluzione, in cui il segnale ottenuto nel dominio del tempo viene poi sottoposto a trasformata di Fourier per l'ottenimento degli spettri, nella tecnica TD-NMR l'andamento della magnetizzazione viene studiato esclusivamente in funzione del tempo: oltre all'acquisizione del FID, è possibile applicare sequenze NMR classiche per la determinazione dei tempi di rilassamento del sistema in esame (*inversion recovery*, *saturation recovery*, *spin-echo*). La conoscenza dei tempi di rilassamento dei nuclei atomici, per esempio quelli degli atomi di idrogeno presenti in un sistema costituito da una resina rigonfiata da un solvente o, più in generale, da una matrice solida "imbevuta" di un liquido, può fornire informazioni sugli effetti di confinamento del liquido all'interno dei pori o delle cavità del solido. In prima approssimazione, il confinamento in pori o cavità molto piccole dovrebbe comportare un aumento marcato della velocità di rilassamento dei nuclei, ovvero una diminuzione delle costanti caratteristiche del processo (per esempio T_2). Ciò è dovuto all'interazione delle molecole del liquido con la superficie del solido, che diviene tanto più efficace quanto più piccoli sono i pori o le cavità in cui il liquido è confinato, in quanto aumenta notevolmente la probabilità che le molecole del liquido interagiscano con la superficie del solido piuttosto che tra di loro. Nel caso dei materiali studiati in questa Tesi, quindi, i dati di rilassometria potrebbero fornire informazioni analoghe o complementari rispetto alle misure di SAV.

Fra le tecniche rilassometriche, per la determinazione del tempo di rilassamento trasversale (T_2) dei protoni, viene utilizzata la sequenza Carr-Purcell-Meiboom Gill (CPMG), in cui viene imposta la sequenza di impulsi $90_x-[\tau-180_y-\tau]_n$. Dapprima si applica un impulso a 90° lungo l'asse x, che sposta il vettore magnetizzazione dall'asse z, dove si trova in situazione di equilibrio, all'asse y. Quando cessa l'impulso, a causa della disomogeneità del campo magnetico le componenti della

magnetizzazione dovute a nuclei con diversa frequenza di Larmor (diversi “pacchetti di spin”) si defasano, ovvero ruotano nel piano xy a velocità diverse, aprendosi a ventaglio, fino a che la magnetizzazione si annulla. Tuttavia, se dopo un tempo τ , prima che la magnetizzazione svanisca, si applica un impulso a 180° lungo l’asse y, tutte le componenti di spin vengono ribaltate nel piano xy di 180° , il senso del loro moto di rotazione si inverte e quindi si rifocalizzano. Per questo l’impulso 180_y è detto di rifocalizzazione. Trascorso un intervallo di tempo τ dopo l’impulso a 180° , cioè ad un tempo 2τ dal primo impulso a 90° , la rifocalizzazione sarà completa e la magnetizzazione nel piano xy ripristinata.

In assenza di altri fenomeni, il valore dell’intensità della magnetizzazione ripristinata (eco di Hanh) dovrebbe essere uguale quello iniziale. Tuttavia, a causa di un processo di decadimento l’eco presenta sempre un’intensità tanto minore quanto più lungo è τ . Il decadimento della magnetizzazione, detto rilassamento trasversale, è causato dallo scambio di energia fra i nuclei in precessione (diffusione di spin). Il rilassamento trasversale è un processo di primo ordine, la cui costante caratteristica è T_2 ($I/I_0 = e^{-t/T_2}$). Effettuando una serie di esperimenti di *spin echo* ripetendo la sequenza $90_x - [\tau - 180_y - \tau]$ con valori di τ via via crescenti è possibile ricavare T_2 dalla curva I contro τ . Ciò è possibile, tuttavia, solo se i nuclei occupano posizioni fisse nel campo magnetico. Infatti se essi si muovono, a causa della disomogeneità del campo magnetico essi sperimenteranno, fra l’impulso di rifocalizzazione e la misura dell’intensità dell’eco variazioni dell’intensità del campo magnetico. Ciò comporta variazioni della velocità di precessione e quindi impedisce una rifocalizzazione del segnale, soprattutto quando i valori di τ sono lunghi. Pertanto, la costante di decadimento apparente non è un T_2 puro, ma comprende anche un contributo di disomogeneità del campo legato alla diffusione (intesa come moto dei nuclei). Questo problema può essere trascurabile se il moto dei nuclei nel campo magnetico è molto lento, ma per esempio impedisce l’analisi di campioni liquidi mediante *spin echo*.

Per ovviare a questo inconveniente, la misura di T_2 si può eseguire anche attraverso l’esperimento CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill), basato sulla sequenza menzionata sopra, nella quale si applica un impulso iniziale 90_x , seguito da una serie di impulsi di rifocalizzazione successivi, applicati a tempi $(2n+1)\tau$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) da quello iniziale. In questo modo a tempi $2n\tau$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) si osservano segnali di eco via via decrescenti e dalla curva di decadimento dell’intensità dell’eco (I contro

$2n\tau$) si può ugualmente ricavare T_2 . Si noti che il tempo fra un impulso di rifocalizzazione e la misura di intensità dell'eco immediatamente successiva corrisponde a τ . Il vantaggio di questo esperimento è che τ resta fisso e impostandone un valore molto piccolo rispetto alla velocità di movimento dei nuclei nel campo magnetico, questi ultimi fra un impulso di rifocalizzazione e la successiva misura dell'intensità dell'eco riescono a spostarsi tanto poco da rendere trascurabili le conseguenze della disomogeneità del campo magnetico. Pertanto, fatta salva la condizione che il valore di τ sia abbastanza breve, la tecnica CPMG permette la misura di valori reali di T_2 anche per campioni ai quali non è applicabile quella di *spin echo*.

Alcuni dei materiali ricavati dalla resina macroreticolare Ostion KSPC e studiati in questa Tesi sono stati analizzati mediante TD-NMR, per ricavare informazioni sulle quantità relative delle fasi liquide e solide (in termini di rapporti molari di atomi di idrogeno appartenenti a ciascuna di esse) nelle resine rigonfiate in alcuni solventi (vedi **Tabella 5.13**). Queste informazioni dovrebbero essere in qualche modo correlate al grado di rigonfiamento, in quanto al crescere di quest'ultimo il rapporto liquido/solido (L/S) determinato mediante TD-NMR dovrebbe ugualmente aumentare. Inoltre esse sono state analizzate mediante CPMG-NMR per la determinazione del valore di T_2 , il quale dovrebbe fornire indicazioni sulle “dimensioni” delle cavità in cui il liquido è confinato nelle resine rigonfiate. Tali “dimensioni” dovrebbero essere tanto maggiori quanto più grande è il volume di rigonfiamento e quindi si dovrebbero osservare correlazioni fra il valore di T_2 e quello di SAV o L/S.

I FID ottenuti per ogni gruppo di resine in TD-NMR sono riportati nelle **Figure 3.43; 3.44; 3.47; 3.48**.

Figura 3.43. Fid resine Ostion KSPC alchilate rigonfiate in THF

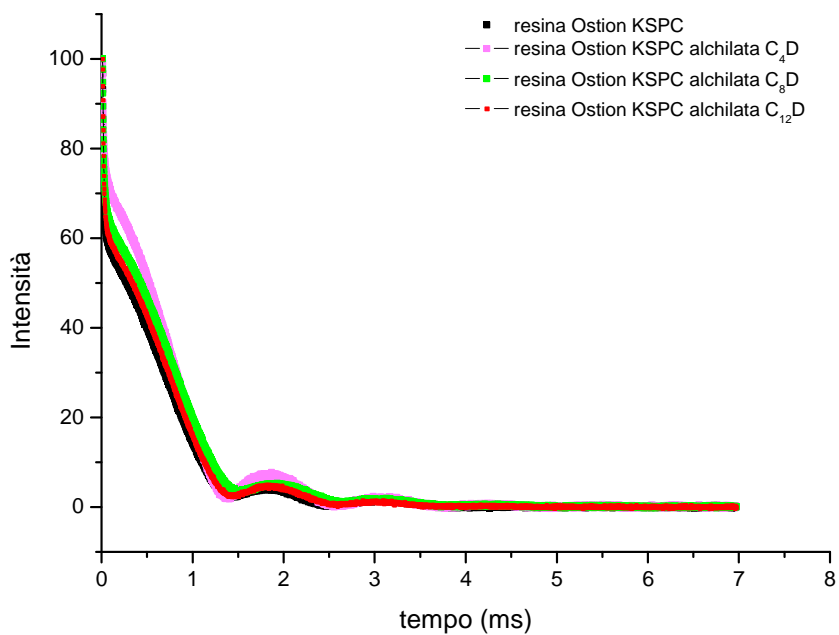


Figura 3.43a Ingrandimento FID resine Ostion KSPC alchilate rigonfiate in THF

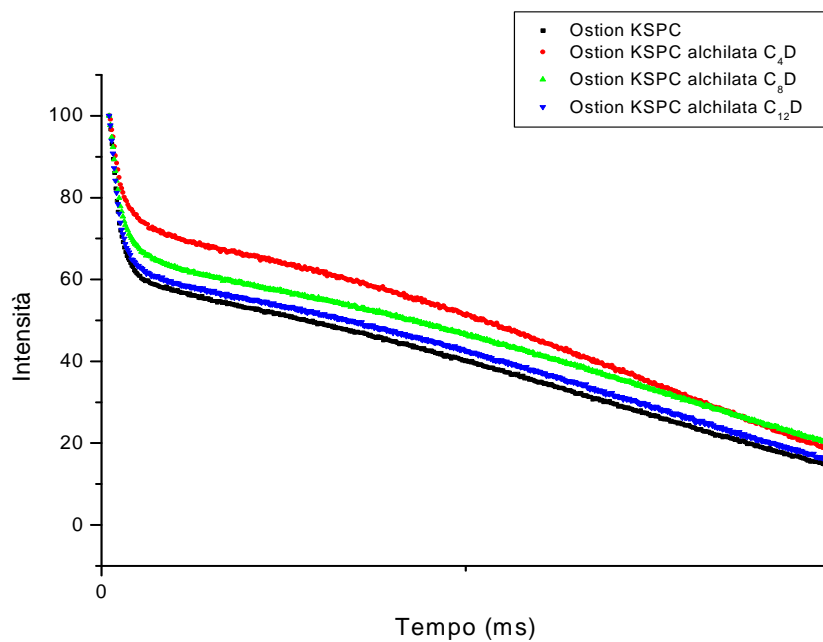


Tabella 3.2. Risultati ottenuti dall'analisi dei FID su resine Ostion KSPC alchilate e rigonfiate in THF

<i>resine</i>	<i>S+L</i>	<i>L</i>	<i>S</i>	<i>L/S</i>
Ostion KSPC	111.37	58.35	59.02	0.98865
Ostion KSPC alchilata C ₄ D	82.18	53.62	28.56	1.87745
Ostion KSPC alchilata C ₈ D	85.80	48.54	37.26	1.30274
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ D	90.59	46.94	43.65	1.07537

Figura 3.44. FID resine Ostion KSPC acilate rigonfiate in THF

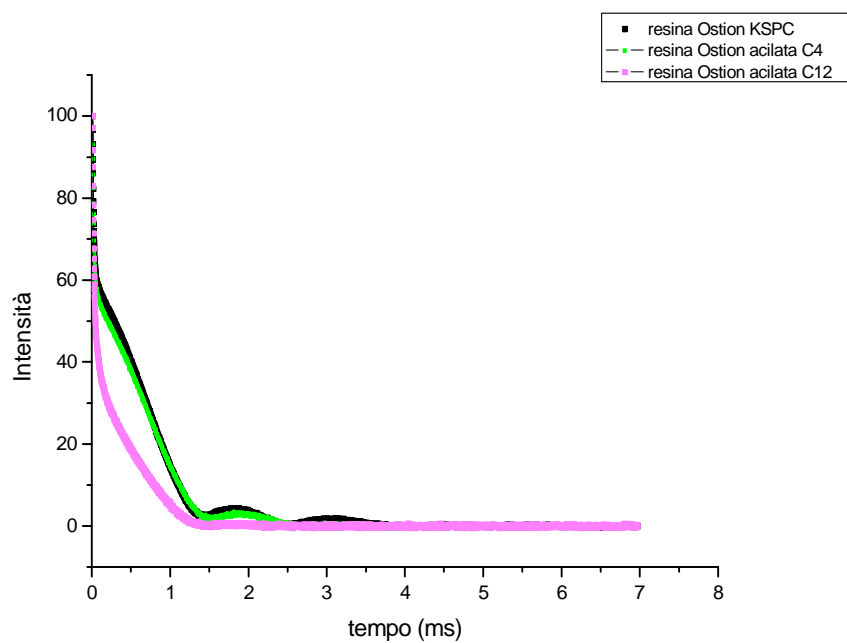


Figura 3.44a Ingrandimento FID resine Ostion KSPC acilate rigonfiate in THF

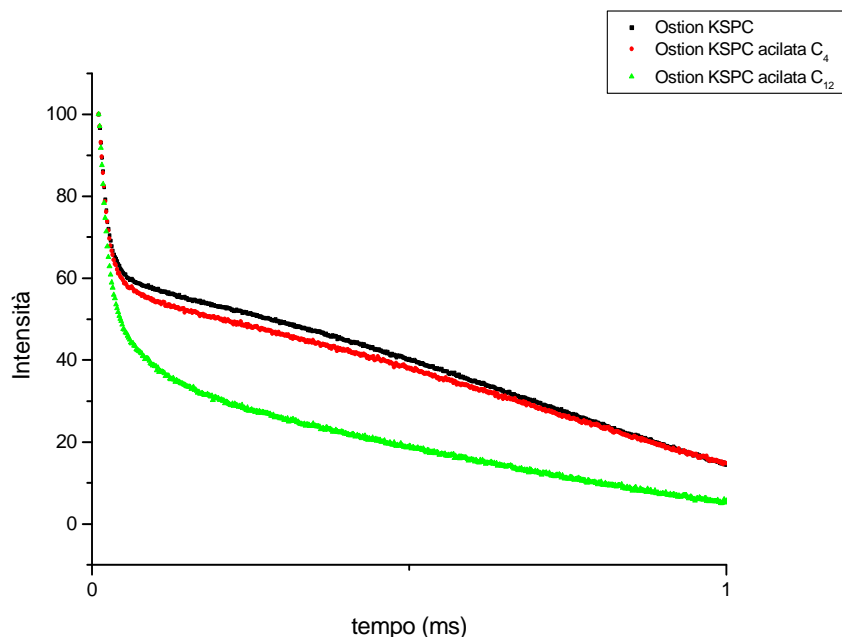


Tabella 3.3. Risultati ottenuti dall'analisi dei FID su resine Ostion KSPC acilate e rigonfiate in THF

<i>resine</i>	<i>S+L</i>	<i>L</i>	<i>S</i>	<i>L/S</i>
Ostion KSPC	111,37	58,35	59,02	0,98865
Ostion KSPC acilata C ₄	91,58	43,26	48,32	0,89524
Ostion KSPC acilata C ₁₂	102,41	32,8	69,6	0,47136

Osservando i tratti iniziali delle curve dei FID si osserva che il decadimento è molto rapido all'inizio del processo e rallenta significativamente dopo qualche decina di microsecondi. È evidente che all'inizio si osserva il decadimento dovuto al rapido rilassamento dei protoni del solido, sovrapposto a quello molto più lento, di quelli del liquido che rigonfia la resina. Successivamente, solo quest'ultimo processo resta osservabile. Si può inoltre notare che i tratti iniziali ad alta e bassa pendenza, sono pressoché rettilinei, per cui estrapolando a $t = 0$ il segnale dei due tratti è possibile ricavare il valore iniziale del FID complessivo (solido + liquido) e il valore iniziale del FID dovuto alla sola magnetizzazione del liquido [76]. Questi due valori dovrebbero essere proporzionali rispettivamente al numero di protoni totale del sistema ($S+L$) e a quello dei protoni del liquido che rigonfia la resina (L) [76].

Pertanto da questa analisi si può ricavare un valore L/S, che in qualche modo dovrebbe rispecchiare il grado di rigonfiamento (**Tabelle 3.2; 3.3**).

Per verificare l'attendibilità di questa valutazione, i valori di L/S sono stati correlati ai rispettivi valori di SAV. I dati, con i valori di L/S espressi in unità arbitrarie, sono riportati nelle **Tabelle 3.4; 3.5**. I rispettivi diagrammi di correlazione sono riportati nelle **Figure 3.45; 3.46**.

Nel caso delle resine acilate o alchilate (direttamente), ma non solfonate, non si osserva, soprattutto per le seconde, una buona correlazione. In effetti questi ultimi materiali si sono dimostrati i più problematici, in quanto nonostante un grado di funzionalizzazione pressoché nullo, hanno mostrato nel rigonfiamento un comportamento piuttosto diverso da quello della resina Ostion di partenza. Verosimilmente, nel caso di questi materiali non è stato ottenuto un buon controllo del sistema.

Tabella 3.4. Confronto per le resine alchilate tra misure SAV e misure TD-NMR (FID) in THF.

<i>Resine</i>	<i>SAV</i>	<i>L/S</i>
Ostion	1,021	0.98865
Ostion KSPC alchilata C ₄ D	1,691	1.87745
Ostion KSPC alchilata C ₈ D	1,087	1.30274
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ D	1,640	1.07537

Figura 3.45. Correlazione per le resine alchilate tra misure SAV e misure TD-NMR (FID) in THF

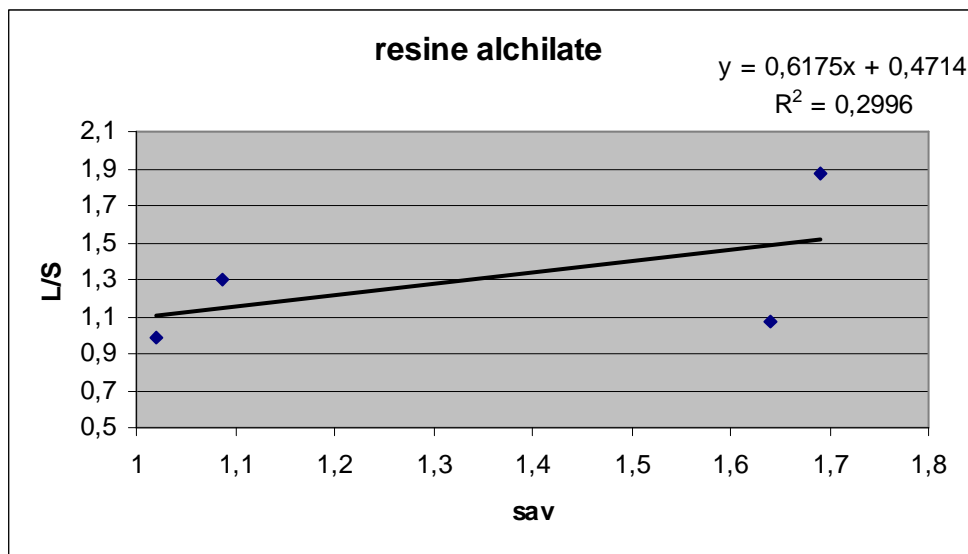
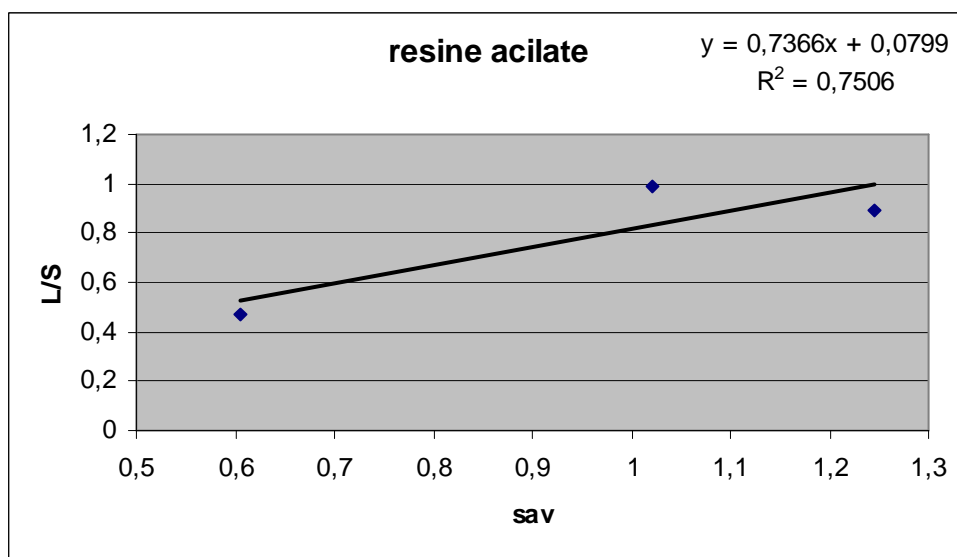


Tabella 3.5. Confronto per le resine acilate tra misure SAV e misure TD-NMR (FID) in THF

<i>Resine</i>	<i>SAV</i>	<i>L/S</i>
Ostion KSPC	1,021	0,98865
Ostion KSPC acilata C ₄	1,245	0,89524
Ostion KSPC acilata C ₁₂	0,606	0,47136

Figura 3.46. Correlazione per le resine acilate tra misure SAV e misure TD-NMR (FID) in THF



La stessa elaborazione di dati è stata eseguita per le resine Ostion KSPC funzionalizzate e solfonate rigonfiati in H₂O. I dati ottenuti dagli esperimenti sono

riportati nelle **Tabelle 3.6 e 3.7** e anche in questo caso sono state analizzate separatamente le resine alchilate solfonate da quelle acilate solfonate.

Figura 3.47. FID per resine Ostion KSPC alchilate solfonate rigonfiate in acqua.

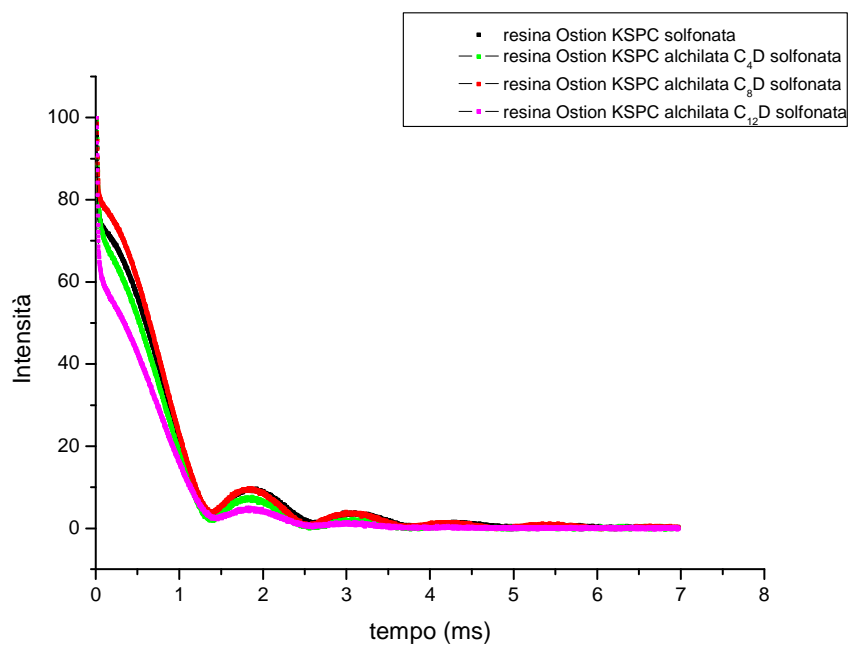


Figura 3.47 a Ingradimento FID resine Ostion KSPC alchilate e solfonate rigonfiate in H₂O

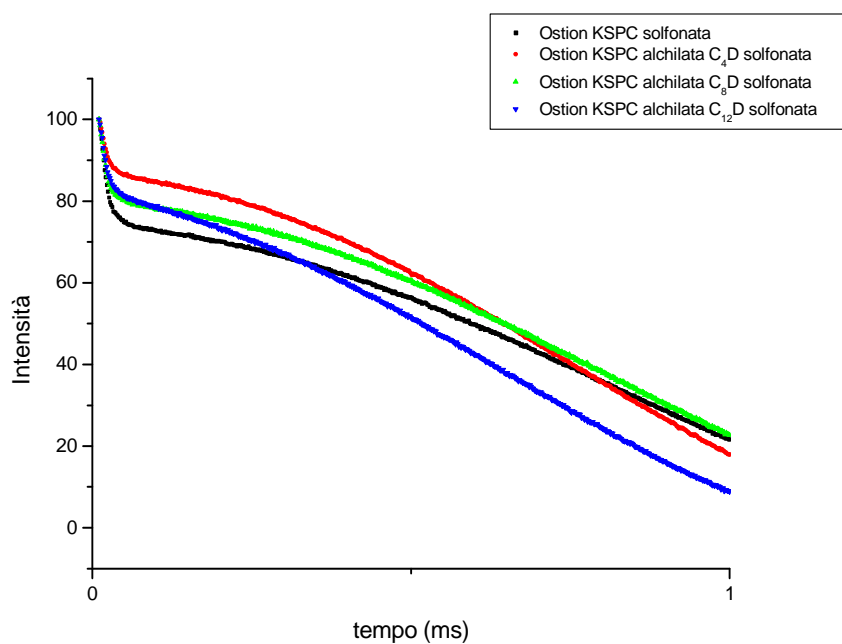


Tabella 3.6. Risultati ottenuti dall'analisi dei FID su resine Ostion KSPC alchilate e solfonate rigonfiate in H₂O

<i>resine</i>	<i>S+L</i>	<i>L</i>	<i>S</i>	<i>L/S</i>
Ostion KSPC solfonata	82,09	53,98	28,11	1.92004
Ostion KSPC alchilata C ₄ D solfonata	86,04	71,18	14,85	4.79101
Ostion KSPC alchilata C ₈ D solfonata	91,78	66,84	24,93	2.68011
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ D solfonata	86,83	65,8	21,5	3.13024

Figura 3.48. FID di resine Ostion KSPC acilate e solfonate rigonfiate in H₂O

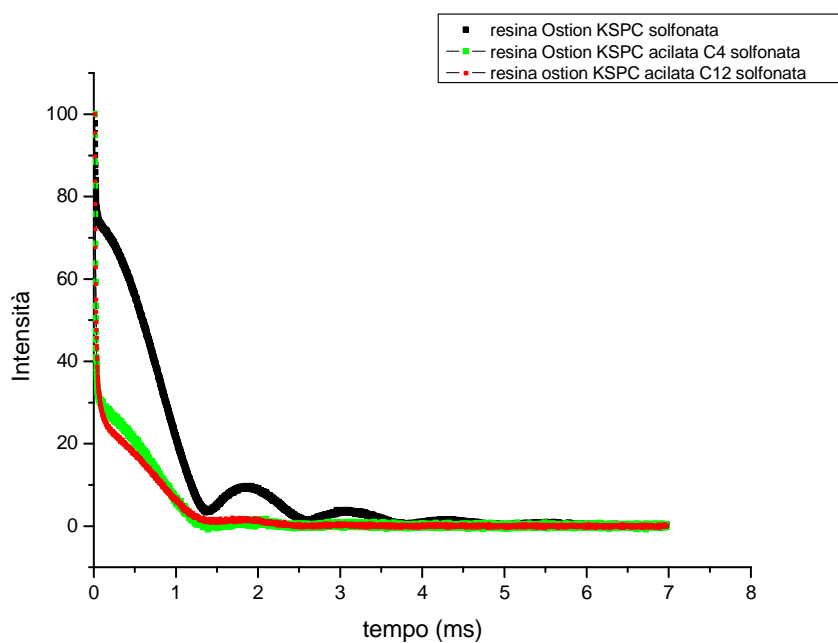


Figura 3.47a Ingradimento FID resine Ostion KSPC acilate e solfonate rigonfiate in H₂O

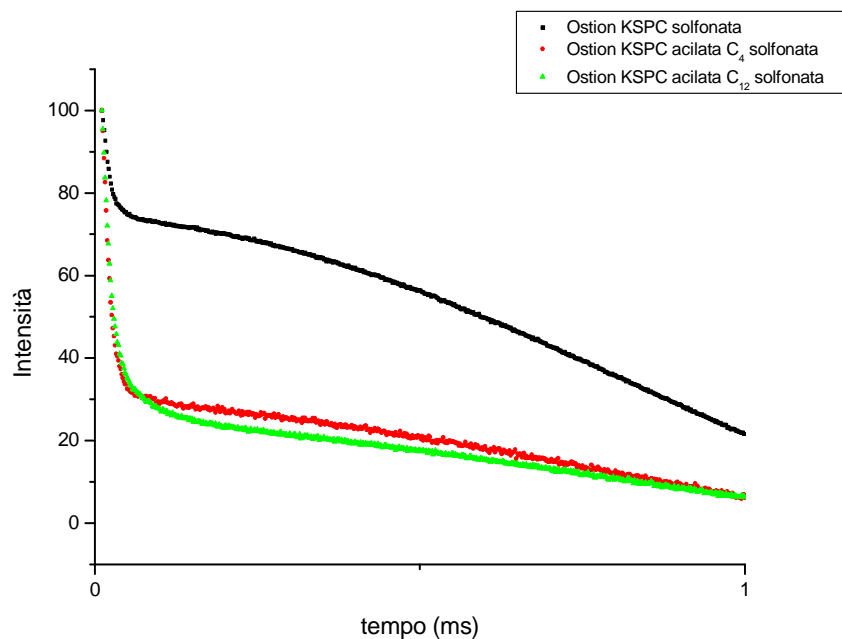


Tabella 3.7. Risultati ottenuti dall'analisi dei FID su resine Ostion KSPC acilate e solfonate rigonfiate in H₂O

<i>resine</i>	<i>S+L</i>	<i>L</i>	<i>S</i>	<i>L/S</i>
Ostion KSPC solfonata	82,09	53,98	28,11	1.92004
Ostion KSPC acilata C ₄ solfonata	108,29	23,99	84,29	0.28471
Ostion KSPC acilata C ₁₂ solfonata	95,98	19,17	76,1	0.25189

Tabella 3.8. Confronto per le resine alchilate solfonate tra misure SAV e misure TD-NMR (FID) in H₂O

<i>Resine</i>	<i>SAV</i>	<i>L/S</i>
Ostion KSPC solfonata	1,306	1.92004
Ostion KSPC alchilata C ₄ D solfonata	3,005	4.79101
Ostion KSPC alchilata C ₈ D solfonata	2,314	2.68011

Figura 3.49. Correlazione tra misure SAV e misure TD-NMR (FID) per le resine alchilate solfonate in H₂O

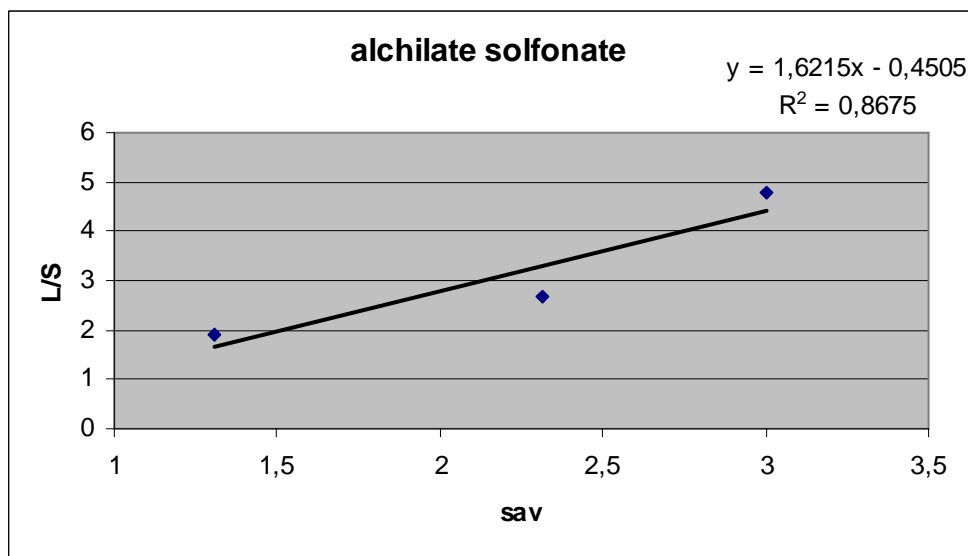


Tabella 3.9. Confronto per le resine acilate e solfonate tra misure SAV e misure TD-NMR (FID) in H₂O

<i>Resine</i>	<i>SAV</i>	<i>L/S</i>
Ostion solfonata	1,306	1,92004
acilata C ₄ solfonata	1,126	0,28471
acilata C ₁₂ solfonata	1,053	0,25189

Figura 3.50. Correlazione tra misure SAV e misure TD-NMR (FID) per le resine acilate e solfonate in H₂O

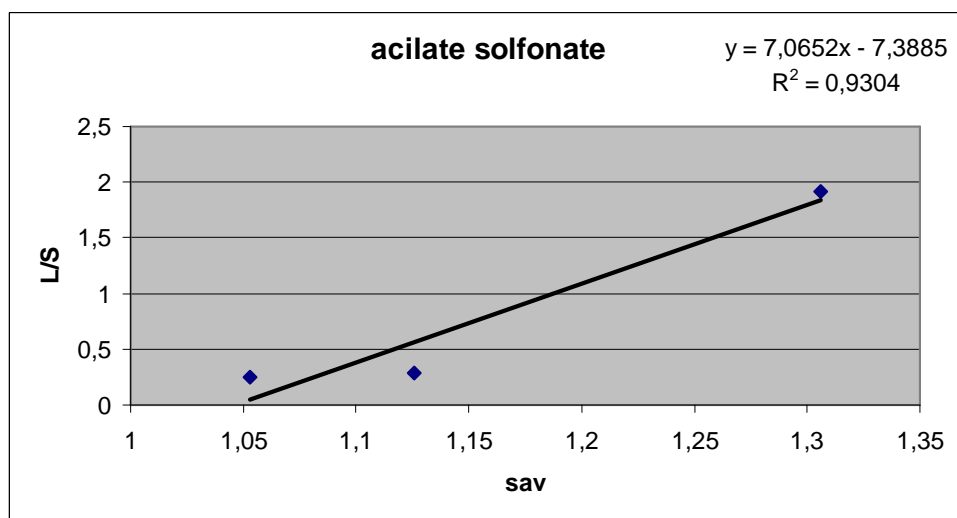
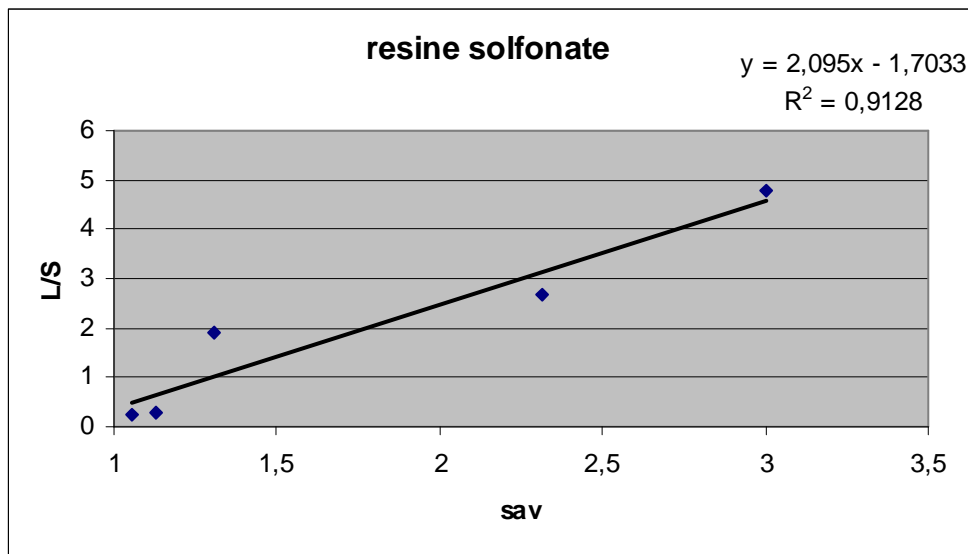


Figura 3.51. Correlazione per le tutte le resine solfonate tra misure SAV e misure TD-NMR (FID) in H₂O



Dai grafici sopra riportati risulta che le correlazioni fra L/S e SAV per le resine funzionalizzate e solfonate derivate dalla Ostion sono più che soddisfacenti.

Dalle misure CPMG sono stati ricavati i valori di T_2 . Per le resine acilate e alchilate (direttamente) ricavate dalla Osion KSPC e rigonfiate in THF. Il segnale di decadimento dell'*echo* è stato analizzato in modo da ricavare una distribuzione dei valori di T_2 . Infatti, poiché le cavità in cui si trova il liquido che rigonfia le resine avranno una certa distribuzione dimensionale, anche i valori di T_2 avranno valori diversi a seconda delle dimensioni delle cavità stesse. Assumendo una distribuzione dimensionale continua per le cavità è possibile ricavare dalla variazione di magnetizzazione trasversale nel tempo si possono ottenere curve di distribuzione dei valori di T_2 .

I risultati di questa analisi per i materiali esaminati sono illustrati nelle **Figure 3.52 e 3.53**.

Innanzitutto si può notare che i valori di T_2 osservati sono molto inferiori a quello del THF puro, che è pari a 3414 ms. Ciò indica che in effetti il liquido osservato è quello confinato all'interno del reticolo polimerico rigonfiato in tutti i casi.

Di seguito sono riportati i grafici che mostrano la variazione di T_2 per i vari tipi di resine funzionali. Per ogni materiale, i valori di T_2 corrispondenti ai massimi possono

essere considerati come quelli più probabili e si osserva che per le due serie di materiali essi crescono nel seguente ordine:

$$Ostion\ KSPC < Ostion\ alchilata\ C_{12} < Ostion\ alchilata\ C_8 < Ostion\ alchilata\ C_4$$

$$Ostion\ acilata\ C_{12} < Ostion\ acilata\ C_4 < Ostion\ KSPC$$

Figura 3.52. Distribuzione di T_2 per resine Ostion KSPC alchilate rigonfiate in THF

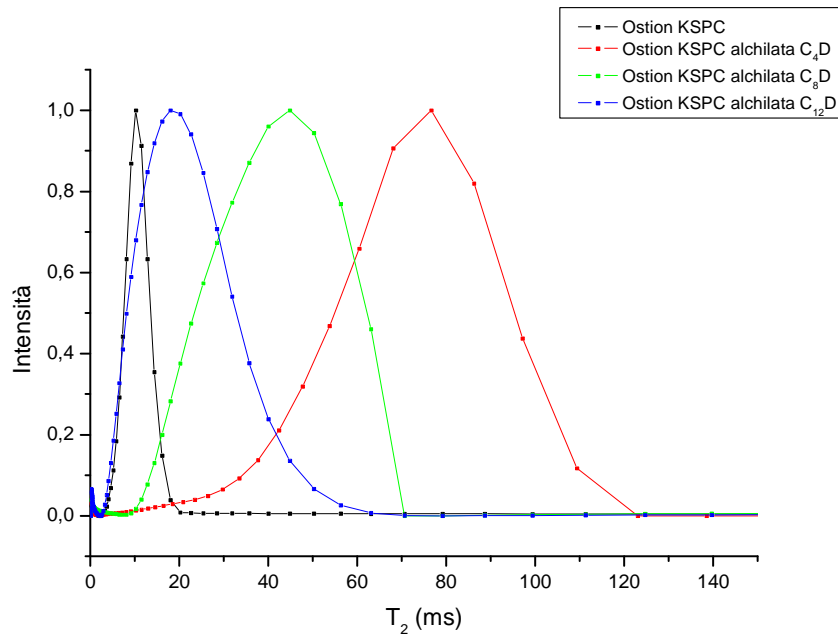
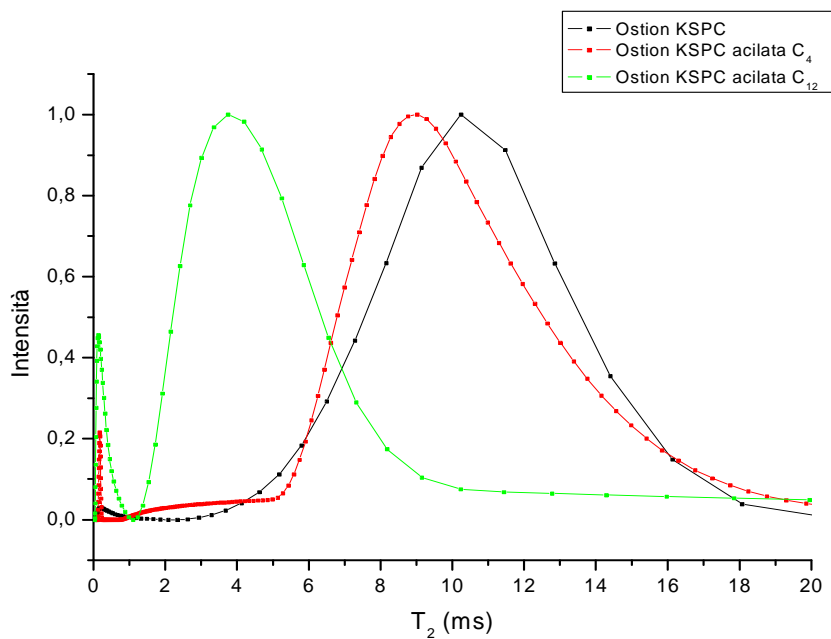


Figura 3.53. Distribuzione di T_2 per resine Ostion KSPC acilate rigonfiate in THF.



Questo è esattamente lo stesso ordine che si ricava per l'andamento dei valori di L/S ottenuti mediante TD-NMR e indica che al crescere del volume di rigonfiamento (L/S crescente) aumentano le dimensioni delle cavità in cui il liquido è confinato all'interno del reticolo polimerico. I dati TD-NMR e CPMG sono dunque consistenti fra loro e, per le resine acilate, in una certa misura anche con i dati di SAV (vedi sopra). Al contrario, per le resine alchilate non c'è di fatto correlazione con i dati SAV. Tuttavia, i risultati di rilassometria per questi materiali suggeriscono che in effetti la caratterizzazione di questi materiali per quanto riguarda il grado di funzionalizzazione e il grado di rigonfiamento dovrebbe essere eseguita con tecniche più accurate del semplice bilancio di massa e della tecnica SAV, rispettivamente. In particolare, il grado di funzionalizzazione potrebbe essere misurato mediante spettrofotometria ^{13}C -MAS NMR quantitativa [75] e il grado di rigonfiamento mediante ISEC. Quest'ultima tecnica permette, rispetto alla misura del SAV, di eliminare il contributo del volume interparticellare occupato del liquido nel solido e ottenere quindi risultati più attendibili.

3.5 Risultati catalitici

Tra tutti i materiali sintetizzati tre di questi (PS-DVB 2% solfonata; PS-DVB 2% acilata C_4 solfonata; PS-DVB 2% alchilata C_4 solfonata) sono stati scelti per fare le prove di catalisi sulla reazione di esterificazione con metanolo dell'acido stearico sciolto in un olio di frittura privato degli acidi grassi liberi. Questa reazione è stata scelta come modello in quanto i catalizzatori acidi sono molto più attivi in esterificazione che in trans-esterificazione e quindi è utilizzabile per una valutazione preliminare, almeno comparativa, delle loro prestazioni catalitiche. Inoltre, nel caso di materie prime per la produzione di biodiesel ricche di acidi grassi liberi l'esterificazione stessa può essere di interesse applicativo. La procedura è descritta nel **Paragrafo 5.16**.

I test sono stati condotti con i alcuni catalizzatori basati su materiali di tipo gel. La scelta è ricaduta su di essi perché solitamente le resine di tipo gel, sono molto più sensibili alle variazioni delle condizioni di rigonfiamento. Nelle reazioni di esterificazione di acidi grassi a basse concentrazioni di metanolo esse presentano un drastico calo dell'attività [16] I dati di caratterizzazione del catalizzatori di tipo gel

sintetizzati per questo lavoro di tesi mostrano che essi sono più oleofili rispetto ai catalizzatori tradizionali, e quindi dovrebbero mantenersi rigonfiati anche a basse concentrazioni di metanolo, con minor perdita di attività al diminuire della concentrazione di alcol. Inoltre è stato scelto di provare la “serie C₄” perché l’introduzione di questa catena dovrebbe aumentare l’oleoficità della resina limitando i problemi di accessibilità dei reagenti che potrebbero presentarsi con catene aciliche o alchiliche più lunghe.

Le prove di catalisi sono state fatte anche su EBD-100 (Rohm and Haas, USA) che è stato proposto come catalizzatore “standard” per questo tipo di reazioni [16]. Questa resina è a base di polistirene reticolato con basse percentuali di divinilbenzene (5-8%) ed è una resina di tipo gel (vedi **Paragrafo 1.5**).

I risultati catalitici sono riportati in **Tabella 3.10**.

Tabella 3.10 Test catalitici per la reazione di esterificazione di acido stearico con metanolo in olio

<i>Catalizzatore</i>	<i>capacità di scambio mmol/g</i>	<i>MeOH conc., %</i>	<i>W/F, (g cat.h)/(kg oil)</i>	<i>conversione di acido (%)</i>	<i>volume di catalizzatore (ml/g)</i>
PS-DVB 2% solfonata	4.59	20	3.5	54.9	4.8
			6.6	63.7	
			13.7	89.2	
		6	4.9	6.6	1.6
			6.3	6.5	
			12.7	14.4	
PS-DVB 2% alchilata C ₄ solfonata	3.38	20	6.6	27.8	2.9
			13.7	43.6	
			29.0	63.1	
		6	12.9	34.8	2.0
			28.3	52.9	
PS-DVB 2% acilata C ₄ solfonata	0.24	20	32.0	77.3	2.9
			67.4	92.7	
		6	17.7	21.9	2
			28.5	34.6	
EBD-100	4.81	20	4.8	18.2	4.1
			6.6	28.3	
			53	86.6	
			105	96.5	
			110	98	
		6	9.7*	11.3*	2.2

* Temperatura 75°C

Gli esperimenti sono stati condotti in continuo, in un reattore a letto fisso variando di volta in volta la percentuale di metanolo nella miscela di reazione liquida (alta, 20%; bassa 6%) e la velocità del flusso della miscela di reazione. Quest'ultimo parametro è stato espresso nella **Tabella 3.10** come rapporto fra la massa di catalizzatore e la velocità del flusso (W/F), che rappresenta una sorta di reciproco della velocità spaziale. In pratica esso è il tempo necessario affinché un chilogrammo di miscela di reazione attraversi un grammo di catalizzatore, fisso nel reattore. Chiaramente, a parità di conversione, quanto più piccolo è W/F tanto più attivo è il catalizzatore. Va precisato che la scelta dei valori di W/F è stata dettata dalla necessità di superare la caduta di pressione nel letto catalitico, alquanto elevata a causa delle piccole dimensioni delle particelle dei catalizzatori (prodotti in forma di polveri), piuttosto che ottimizzata per poter meglio confrontare fra loro i catalizzatori.

Dai dati sopra riportati si nota chiaramente che nella miscela contenente 20% di metanolo i catalizzatori modificati (alchilati e acilati) hanno un'attività più bassa e anche una peggiore capacità rigonfiante rispetto alla resina PS-DVB 2% solfonata. Questo fatto riflette la loro maggiore oleofilicità e potrebbe comunque dipendere anche dal loro minor grado di solfonazione. Per raggiungere il 63% di conversione di acido, infatti, la resina alchilata C₄ necessita di 29 g cat.h/kg olio (anche la resina acilata C₄ presenta valori simili), mentre per la resina PS-DVB 2% solfonata basta 6.6 g cat.h/kg olio.

Tuttavia, quando la concentrazione di metanolo è 6% l'attività di PS-DVB 2% solfonata cala drasticamente. Per valori W/F di circa 13 g cat.h/kg olio la conversione passa da 90% (20% CH₃OH) al 14.4% (6% CH₃OH). A bassa concentrazione di metanolo, il catalizzatore, poco oleofilo si rigonfia poco e i siti acidi, benchè numerosi, non sono più accessibili ai reagenti. Al contrario, il catalizzatore alchilato C₄ risulta più attivo rispetto al catalizzatore tradizionale: a bassa concentrazione di metanolo e allo stesso valore di circa 13 g cat.h/kg olio di W/F la conversione si aggira intorno al 34%. In realtà anche per questo catalizzatore si ha una riduzione di attività quando la concentrazione di metanolo diminuisce, ma essa è molto più contenuta che per la resina PS-DVB 2% solfonata. Quindi, grazie alla sua oleofilicità il catalizzatore alchilato mantiene un buon livello di rigonfiamento anche a bassa concentrazione di metanolo, per cui mette a disposizione dei reagenti un elevato numero di siti acidi, i gruppi solfonici,

nonostante questi siano in assoluto in quantità inferiore rispetto alla PS-DVB 2% solfonata.

Nel caso del catalizzatore acilato C₄ per raggiungere una conversione di 34% c'è bisogno di un volume di catalizzatore di 28 g cat.h/kg olio, che è circa due volte rispetto al valore ottenuto per il catalizzatore alchilato.

Si noti infine che il catalizzatore PS-DVB 2% solfonato è più attivo rispetto a EBD-100. Per valori W/F di 6.6 g cat.h/kg olio si ha una conversione di 63.7% per PS-DVB 2% solfonato, che si limita al 27.8 % per EBD-100. Una possibile spiegazione per questa differenza è che la resina PS-DVB 2% essendo non completamente solfonata al contrario della EBD-100, accanto ai domini solfonati, idrofilici, presenti domini non solfonati, oleofilici, che potrebbero fungere da zone di accumulo dell'acido stearico [72]. In questo modo quest'ultimo verrebbe portato molto vicino ai siti catalitici e la reazione con metanolo risulterebbe facilitata. Tuttavia, questa ipotesi andrà verificata attentamente, in quanto si scontra con le condizioni di solfonazione applicate. Infatti, le resine sono state solfonate in H₂SO₄ concentrato, per cui la solfonazione procede a strati dall'esterno verso l'interno del materiale. Nel caso di una solfonazione parziale, pertanto, i domini non solfonati oleofilici, rimarrebbero all'interno della particella e perché le molecole di acido stearico possano accumularsi su questi domini dovrebbero attraversare la parte idrofilica della resina e questo non sembra molto probabile.

Tuttavia, la presenza di domini oleofilici che agiscano da zone di accumulo dell'acido potrebbe essere invocata anche per i catalizzatori alchilati. In questo caso è plausibile che la loro costituzione coinvolga direttamente le catene alchiliche pendenti dagli anelli fenilici, che sono state introdotte prima della solfonazione. Pertanto sembra verosimile, per questi catalizzatori, che tali domini oleofilici siano presenti anche in prossimità dell'interfaccia solido-liquido e siano quindi facilmente accessibili all'acido grasso.

Per quanto riguarda invece la differenza delle prestazioni catalitiche di PS-DVB 2% solfonata e di EBD-100, essa potrebbe dipendere dalla loro diversa forma fisica. Mentre la prima è in forma di polvere fine, la seconda si trova sotto forma di palline del diametro di 0.5 mm. In un processo controllato dalla diffusione delle specie chimiche coinvolte nella reazione, come nel caso in questione [16], la velocità di reazione osservata è maggiore per i catalizzatori con particelle di minori

dimensioni. Tuttavia la differenza osservata sembra troppo grande per poter essere attribuita a tali fenomeni o soltanto a quelli.

Capitolo 4

Conclusioni

Nel presente lavoro di Tesi sono stati sintetizzati catalizzatori solidi acidi che possono essere impiegati sia nella reazione di esterificazione che in quella di transesterificazione, rendendo così questi sistemi interessanti per la sintesi del biodiesel a partire da materie prime non pregiate. Si tratta di due serie distinte di catalizzatori, una basata su una resina macroreticolare PS-DVB 16% (Ostion KSPC) e una basata su una resina di tipo gel PS-DVB 2%. Introducendo catene aciliche e alchiliche di diversa lunghezza è stata valutata la variazione della capacità di rigonfiarsi in solventi di polarità diverse e, per la serie “tipo gel C₄”, è stato verificato come ciò influenzi l'attività catalitica nell'esterificazione di acido stearico con metanolo in olio.

La reazione di alchilazione diretta non ha dato risultati soddisfacenti, per cui la procedura più conveniente per ottenere resine alchilate è l'acilazione degli anelli aromatici del polistirene mediante reazione di Friedel-Craft e successiva riduzione della catena acilica ad alchilica con LiAlH₄/AlCl₃. Le resine della serie “tipo gel” danno rese di funzionalizzazione più elevate di quelle macroreticolari, grazie alla loro maggiore capacità di rigonfiare nel solvente utilizzato per la reazione (CS₂). La scelta del solvente è stata dettata dalla necessità di limitare le reazioni di trasposizione delle catene alchiliche e quindi di evitare che sugli anelli benzilici si leghino gruppi alchilici ramificati aumentando i problemi di ingombro sterico.

La reazione di solfonazione di resine acilate dà rese molto basse, perché il gruppo acilico è disattivante per questo tipo di reazioni e probabilmente perché le resine acilate risultano meno affini di quelle alchilate per il dicloroetano, il solvente utilizzato per rigonfiare la resina durante la solfonazione. Dal punto di vista della sintesi i materiali migliori sembrano quindi essere le resine alchilate solfonate.

I dati SAV, in alcuni casi confermati da quelli di rilassometria TD-NMR, indicano che le resine funzionalizzate prima della solfonazione si comportano diversamente a seconda che siano macroreticolari o di tipo gel. Le prime tendono a rigonfiarsi in di più rispetto alla resina madre Ostion KSPC praticamente in tutti i liquidi impiegati

come agenti di rigonfiamento, indipendentemente dalla loro polarità, il che suggerisce l'intervento di fattori non solo entalpici nel processo. Nelle resine di tipo gel invece si osserva un aumento della oleofilicità delle resine funzionalizzate, segnalato dall'aumento del valore di SAV in n-eptano, mentre nei solventi un po' più polari (THF e acetato di etile) e che sono migliori agenti di rigonfiamento per le resine PS-DVB la differenza è meno marcata, sebbene si noti una lieve diminuzione dei valori di SAV, soprattutto per le resine alchilate, in accordo con una diminuzione di affinità verso solventi più polari del n-eptano. I migliori risultati sono dati dalla "serie C₄", probabilmente grazie al miglior compromesso fra l'aumento di affinità verso solventi apolari, a seguito dell'introduzione della catena, e dell'aumento dell'ingombro sterico che rende difficoltosa la funzionalizzazione degli anelli aromatici. L'aumento dell'oleofilicità delle resine in seguito all'acilazione o alchilazione è confermato anche dalla forte diminuzione del valore di SAV per le resine di tipo gel solfonate in acqua.

I dati catalitici a disposizione mostrano che il catalizzatore di tipo gel alchilato C₄ presenta solo una modesta diminuzione di attività nella reazione di esterificazione a diverse concentrazioni di metanolo, a differenza di quanto avviene per il catalizzatore non funzionalizzato, che a basse concentrazioni di metanolo viene quasi completamente disattivato. Nonostante questo, il catalizzatore di tipo gel PS-DVB 2% solfonato produce conversioni più alte rispetto a EBD-100 che è il catalizzatore "standard" per questa reazione. I risultati catalitici preliminari, quindi, confermano la validità del principio di rendere i catalizzatori acidi basati su resine PS-DVB solfonate più oleofili, ovvero affini a specie chimiche poco polari, in modo che essi restino compatibili con l'ambiente di reazione anche a basse concentrazioni di metanolo (polare) e alte concentrazioni di esteri metilici di acidi grassi (prodotti).

Per proseguire il lavoro sarebbe interessante poter studiare questi materiali con ¹³C-CP-MAS NMR e valutare in modo quantitativo la percentuale di funzionalizzazione delle resine. Per avere informazioni sulla distribuzione dei pori si potrebbero effettuare delle misure ISEC e confrontarle con le misure di rilassometria TD-NMR e i dati SAV, che andrebbero riconfermati e a cui dovrebbero essere aggiunti quelli in metanolo. Le prove catalitiche saranno ultimate nei prossimi mesi e da questi si potranno fare valutazioni più precise sia sull'effetto della lunghezza della catena introdotta che sulle differenze di attività che ci sono tra la serie "tipo gel" e la serie macroreticolare.

Capitolo 5

Parte sperimentale

5.1 Strumentazioni e apparecchiature utilizzate

Le strumentazioni e le apparecchiature utilizzate in questo lavoro sono indicate in **Tabella 5.1**.

Tabella 5.1 Strumentazione

<i>Spettrofotometro IR</i>	Bruker Tensor 27
<i>Spettrofotometro Uv-Visibile</i>	Perkin-Elmer
<i>NMR di stato solido</i>	Varian 100
<i>TD-NMR</i>	Minispec Bruker

5.2 Solventi e reagenti utilizzati

Di seguito sono elencati tutti i reagenti ed i solventi utilizzati (**Tabella 5.2**).

Tabella 5.2 Solventi e reagenti utilizzati nel presente lavoro di Tesi

<i>Reagente</i>	<i>Formula</i>	<i>MM (g/mol)</i>	<i>d (g/ml)</i>	<i>Produttore</i>
Ostion KSPC	Resina PS-DVB (16%)	/	/	Spolchemie
Resina tipo gel	Resina PS-DVB (2%)	/	/	Sigma-Aldrich
Lauroil cloruro	C ₁₂ H ₂₃ ClO	218.8	0.922	Sigma-Aldrich
1-butirril cloruro	C ₄ H ₇ ClO	106.55	1.018	Sigma-Aldrich
1-cloro-dodecano	C ₁₂ H ₂₅ Cl	204.8	0.867	Sigma-Aldrich

1-cloro-ottano	$C_8H_{17}Cl$	148.66	0.875	Sigma-Aldrich
1-cloro-butano	C_4H_9Cl	92.57	0.886	Sigma-Aldrich
Alluminio tricoloruro	$AlCl_3$	133.33	/	Sigma-Aldrich
Litio alluminio idruro	$LiAlH_4$	37.95	/	Sigma-Aldrich
Disolfuro di carbonio	CS_2	76.14	1.266	Fluka
Dicloroetano	$C_2H_4Cl_2$	98.96	1.256	BDH
Etere dietilico anidro	$C_4H_{10}O$	74.12	0.706	J.T.Backer
Acido cloridrico (37%)	HCl	36.46	1.2	Sigma-Aldrich
Tetraidrofurano	C_4H_8O	72.11	0.885	Sigma-Aldrich
Diclorometano	CH_2Cl_2	84.93	1.325	Carlo Erba
Acido solforico (98%)	H_2SO_4	98	1.83	Sigma-Aldrich
Metanolo	CH_3OH	32.04	0.791	Sigma-Aldrich
n-eptano	C_7H_{16}	100.20	0.685	BDH
Acetato di etile	$C_3H_8O_2$	88.11	0.902	Carlo Erba
Solfato rameico anidro	$CuSO_4$	159.61	/	Ventron
Ammoniaca (30%)	NH_3	17	0.892	Carlo Erba
2-propanolo	C_3H_8O	60.10	0.785	Fluka

5.3 Procedura generale di acilazione delle resine

La procedura utilizzata per questo tipo di reazione si basa su una sintesi riportata in letteratura da Manabe e Kobayashi [73].

In un pallone da 500 ml si lasciano a rigonfiare per una notte sotto agitazione circa 2 g di resina in 20 ml di CS_2 .

Il giorno seguente si aggiungono circa 4 g di $AlCl_3$ con altri 20 ml di CS_2 e si lascia in agitazione per un'ora. Successivamente si aggiungono 7 ml di lauroil cloruro (oppure 3 ml di 1-butirril-cloruro) e si lascia in agitazione a temperatura ambiente

per 48 ore. Trascorso questo tempo si aggiungono 150 ml di HCl 3 M (la soluzione si prepara con 40 ml di HCl 37% in 400 ml di soluzione acquosa). Si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore.

Si evapora CS₂ all'evaporatore rotante. Nel pallone di reazione si aggiungono 100 ml di HCl circa 3 M e successivamente si recupera la resina mediante filtrazione su gooch. La resina viene lavata con 300 ml di H₂O, con 300 ml di una miscela H₂O/THF 1:1, con 300 ml di THF e con 300 ml di CH₂Cl₂. Si secca la resina in stufa a 60°C per 72 ore.

Di seguito (**Tabella 5.3**) sono elencati i prodotti delle reazioni di acilazione con le percentuali di anelli benzilici acilati determinati per gravimetria secondo la seguente equazione:

$$\%_{\text{acilazione}} = \frac{n_{\text{gruppi_inseriti}}}{n_{\text{anelli}}} \cdot 100$$

$$\text{dove } n_{\text{gruppi_inseriti}} = \frac{m_{\text{finale_resina}} - m_{\text{iniziale_resina}}}{PF_{\text{gruppo_inserito}}}$$

$$\text{e } n_{\text{anelli}} = \frac{m_{\text{resina_iniziale}}}{PF_{\text{unità_monomerica}}}$$

Con la sigla PF si indica il peso formula, rispettivamente del gruppo inserito sugli anelli della resina e dell'unità monomerica di partenza. In questo secondo caso si è approssimato che tutti gli anelli della resina fossero di stirene.

Tabella 5.3 Dettagli sintetici delle reazioni di acilazione

<i>n° prova</i>	<i>Resina</i>	<i>Reagente acilante</i>	<i>Volume acilante</i>	<i>m_{AICl3} (g)</i>	<i>m_{iniziale_resina} (g)</i>	<i>m_{finale_resina} (g)</i>	<i>%acilazione</i>
1	Ostion KSPC	lauroil cloruro	7.1	3.9830	2.0696	2.8744	21.4
2	Ostion KSPC	lauroil cloruro	7.0	3.9993	2.0346	2.6700	17.8
3	PS-DVB 2%	lauroil cloruro	7.0	4.0666	1.9902	4.3774	68.1
4	PS-DVB 2%	lauroil cloruro	7.0	4.0498	2.0417	5.4323	94.3
5	Ostion KSPC	1-butirril cloruro	3.1	3.9334	2.0351	2.6646	45.3
6	Ostion KSPC	1-butirril cloruro	3.0	3.8666	1.9995	2.5216	38.2

7	PS-DVB 2%	1-butirril cloruro	3.0	3.9690	2.0351	2.8894	61.4
8	PS-DVB 2%	1-butirril cloruro	3.0	4.0330	2.0656	3.0204	67.9

5.4 Procedura generale di alchilazione diretta delle resine

In un pallone da 500 ml si mettono a rigonfiare in 30 ml di CS₂ circa 2 g di resina sotto agitazione per circa 24 ore. Si aggiungono circa 4 g di AlCl₃ con altri 20 ml di CS₂. Dopo un'ora di agitazione si aggiungono 3.4 ml di 1-cloro-butano (oppure 5 ml di 1-cloro-ottano o 6.8 ml di 1-cloro-dodecano). La miscela viene tenuta in agitazione a temperatura ambiente per 48 ore. Si aggiungono 150 ml di HCl 3 M (preparata diluendo con acqua 40 ml di HCl al 37% fino ad un volume finale di 400 ml di soluzione acquosa). Dopo 24 ore di agitazione si evapora CS₂ mediante evaporatore rotante per 15 minuti. Si aggiungono 100 ml di HCl 3 M, si recupera la resina mediante filtrazione su un gooch e si lava il solido con 300 ml di H₂O, con 300 ml di una miscela H₂O/THF 1:1, con 300 ml di THF e infine con 300 ml di CH₂Cl₂. Si secca la resina in stufa a 60°C per 72 ore.

Di seguito sono elencati i prodotti delle reazioni di alchilazione con le percentuali di alchilazione degli anelli benzenici determinate per gravimetria come indicato nel **Paragrafo 5.3**.

Tabella 5.4 Dettagli sintetici delle reazioni di alchilazione

Resina	Reagente alchilante	Volume alchilante	m_{AlCl_3} (g)	$m_{iniziale_resina}$ (g)	m_{finale_resina} (g)	%alchilazione
Ostion KSPC	1-cloro-dodecano	6.8	3.8384	1.9882	1.8529	/
Ostion KSPC	1-cloro-ottano	5.0	3.9836	2.0368	1.6923	/
Ostion KSPC	1-cloro-butano	3.4	4.3470	2.2358	2.2539	1.4

5.5 Procedura generale di riduzione di resine acilate

La procedura utilizzata per questo tipo di reazione si basa su una procedura riportata in letteratura da Manabe e Kobayashi [73].

In una beuta, sotto agitazione, si rigonfia circa 2 g di resina acilata in 10 ml di etere dietilico per 48 ore. Circa 1 g di LiAlH_4 , posto in un pallone da 500 ml immerso in un bagno a ghiaccio, viene trattato con 20 ml di etere etilico. Si lascia agitare la sospensione per 20 minuti. A piccole porzioni si aggiungono circa 3.8 g di AlCl_3 . Si raffredda la miscela con bagno a ghiaccio, si lascia agitare per 10 minuti e si lascia infine riscaldare a temperatura ambiente. A piccole porzioni si aggiunge la resina precedentemente rigonfiata in etere etilico. Si aggiungono 20 ml di etere. Sopra il pallone si posiziona un refrigerante a bolle, e si immerge il pallone in un bagno ad acqua termostata a 30°C . Si riscalda per 24 ore. Si rimuove il bagno ad acqua e si immerge il pallone in un bagno a ghiaccio. Attraverso il refrigerante si aggiungono 100 ml di una soluzione di HCl 3M (preparata diluendo con acqua 40 ml di HCl al 37% fino a un volume finale di 400 ml). Si evapora l'etere etilico all'evaporatore rotante. Si recupera la resina mediante filtrazione su gooch. Si lava la resina con 150 ml di HCl 3M, con 200 ml di H_2O deionizzata, con 200 ml di una soluzione $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 1:1, con 200 ml di THF, con 210 ml di una soluzione diclorometano:metanolo 5:2, con 200 ml di CH_2Cl_2 . Si secca la resina in stufa a 60°C per 72 ore.

Di seguito (**Tabella 5.5**) sono elencati i dettagli sperimentali delle reazioni di riduzione.

Tabella 5.5 Dettagli sperimentali delle reazioni di riduzione

<i>Resina di partenza</i>	m_{AlCl_3} (g)	m_{LiAlH_4} (g)	$m_{\text{iniziale_resina}}$ (g)	$m_{\text{finale_resina}}$ (g)
Ostion KSPC acilata C_{12}	3.9983	1.0243	1.9923	1.9891
Ostion KSPC acilata C_4	3.8580	1.0987	1.9855	2.0946
Resina PS-DVB 2% acilata C_{12}	3.8250	1.0825	2.0172	2.0920
Resina PS-DVB 2% acilata C_4	3.8723	1.1321	2.0506	2.4034

5.6 Procedura generale di solfonazione delle resine

In un reattore cilindrico in vetro dotato di camicia riscaldante sono stati rigonfiati, sotto agitazione per una notte, 2 g di resina in circa 10 ml di dicloroetano. Si riscalda il reattore con bagno ad acqua alla temperatura di 61°C. Sopra il reattore si pone un refrigerante a bolle. Attraverso il refrigerante si aggiungono 80 ml di H₂SO₄ concentrato. Si lascia in agitazione per 3 ore, dopodiché la resina si recupera filtrando su gooch. Successivamente si lava il solido con 200 ml di H₂O deionizzata con 100 ml di THF. Si mette il solido in stufa a 110°C per una notte.

Di seguito (**Tabella 5.6**) sono elencati i prodotti delle reazioni di solfonazione con le percentuali di solfonazione degli anelli benzilici determinate per gravimetria come indicato nel **Paragrafo 5.3**.

Tabella 5.6 Dettagli sperimentali delle reazioni di solfonazione

<i>Resina</i>	<i>m_{iniziale_resina}</i>	<i>m_{finale_resina}</i>	<i>%solfonazione</i>
Ostion KSPC	2.0358	2.8095	49.4
Ostion KSPC acilata C ₁₂	2.0299	2.1834	13.5
Ostion KSPC acilata C ₄	2.0015	1.798	/
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ D	0.5044	0.6948	49
Ostion KSPC alchilata C ₈ D	0.5137	0.6791	41.9
Ostion KSPC alchilata C ₄ D	0.5001	0.5094	2.4
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ AR	1.8596	1.8961	3.3
Ostion KSPC alchilata C ₄ AR	1.9560	1.9771	1.7
PS-DVB 2%	1.2797	2.2650	100
PS-DVB 2% acilata C ₁₂	2.0389	1.9174	/
PS-DVB 2% acilata C ₄	2.0499	2.0859	3.2
PS-DVB 2% alchilata C ₁₂ AR	1.7699	1.7550	/
PS-DVB 2% alchilata C ₄ AR	1.9231	2.1928	24.9

5.7 Prove di rigonfiamento SAV

La prova di rigonfiamento SAV permette di determinare il volume di solvente adsorbito per grammo di resina.

In un espansimetro, precedentemente pesato, si mette una quantità nota di resina secca. Il cono dell'espansimetro viene ingrassato e chiuso con un'oliva di vetro; l'espansimetro viene riempito con il solvente in cui si desidera far rigonfiare la resina e si lascia a riposare per una notte.

Si centrifuga per 20 minuti a 2000 giri per eliminare il solvente non assorbito e si pesa l'espansimetro contenente la resina rigonfiata. In seguito si rimuove il solvente assorbito dal campione seccando l'espansimetro in stufa a 60° C per una notte. Si pesa l'espansimetro e si ripete la pesata ogni 4 ore circa, fino a peso costante.

L'equazione che viene utilizzata per calcolare il valore SAV è la seguente:

$$\text{SAV (ml/g)} = \frac{P_1 - P_2}{d(P_2 - P_3)}$$

dove P_1 = peso espansimetro+resina+solvente

P_2 = peso espansimetro+ resina

P_3 = peso espansimetro

Nelle tabelle (**Tabelle 5.7; 5.8**) sono riportate tre valori SAV_1 , SAV_2 e SAV_3 :

- Nella determinazione di SAV_1 il termine P_2 deriva dalla somma di P_3 e resina determinati separatamente
- Nella determinazione di SAV_2 il termine P_2 è il valore di peso ottenuto dopo aver lasciato seccare la resina in stufa
- Nella determinazione di SAV_3 il termine P_2 è il valore di peso ottenuto dopo aver lasciato seccare la resina in stufa e al denominatore al posto della differenza " P_2-P_3 " si inserisce il peso della resina determinato singolarmente

Tabella 5.7. Valori di SAV per le resine basate su Ostion KSPC e PS-DVB 2% non solfonate

Tipo di resina	Solvente	m(g)	SAV 1	SAV 2	SAV 3
Ostion KSPC	acetato di etile	0.1104	0.368	0.435	0.416
Ostion KSPC acilata C ₄	acetato di etile	0.2232	1.209	1.228	1.218
Ostion KSPC acilata C ₁₂	acetato di etile	0.2548	0.632	0.608	0.617
Ostion KSPC alchilata C ₄ D	acetato di etile	0.2097	1.204	1.296	1.247
Ostion KSPC alchilata C ₈ D	acetato di etile	0.2701	0.773	0.898	0.842
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ D	acetato di etile	0.0852	0.740	0.819	0.786
PS-DVB 2%	acetato di etile	0.1500	0.953	0.977	0.966
PS-DVB 2% acilata C ₄	acetato di etile	0.1831	0.984	1.143	1.062
PS-DVB 2% acilata C ₁₂	acetato di etile	0.1541	0.526	0.613	0.582
PS-DVB 2% alchilata C ₄ AR	acetato di etile	0.1339	0.535	0.715	0.644
PS-DVB 2% alchilata C ₁₂ AR	acetato di etile	0.1489	0.216	0.292	0.276
Ostion KSPC	THF	0.2290	0.921	1.120	1.021
Ostion KSPC acilata C ₄	THF	0.2516	0.595	0.612	0.606
Ostion KSPC acilata C ₁₂	THF	0.2467	1.206	1.289	1.245
Ostion KSPC alchilata C ₄ D	THF	0.1999	1.653	1.750	1.691
Ostion KSPC alchilata C ₈ D	THF	0.2118	1.069	1.103	1.087
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ D	THF	0.0800	1.548	1.784	1.640
PS-DVB 2%	THF	0.1450	2.098	2.134	2.110
PS-DVB 2% acilata C ₄	THF	0.1720	1.907	2.192	2.004
PS-DVB 2% acilata C ₁₂	THF	0.3075	1.656	1.772	1.701
PS-DVB 2% alchilata C ₄ AR	THF	0.1184	0.488	2.477	1.111
PS-DVB 2% alchilata C ₁₂ AR	THF	0.1449	0.859	1.034	0.951
Ostion KSPC	n-eptano	0.2791	0.899	0.867	0.879

Ostion KSPC acilata C ₄	n-eptano	0.2966	0.643	0.629	0.633
Ostion KSPC acilata C ₁₂	n-eptano	0.2049	0.706	1.344	1.038
Ostion KSPC alchilata C ₄ D	n-eptano	0.2173	1.180	1.214	1.199
Ostion KSPC alchilata C ₈ D	n-eptano	0.2287	0.592	0.687	0.656
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ D	n-eptano	0.2260	0.982	1.074	1.035
PS-DVB 2%	n-eptano	0.1464	0.013	0.123	0.115
PS-DVB 2% acilata C ₄	n-eptano	0.1982	0.071	0.089	0.089
PS-DVB 2% acilata C ₁₂	n-eptano	0.2871	0.632	0.992	0.847
PS-DVB 2% alchilata C ₄ AR	n-eptano	0.1441	0.314	0.424	0.424
PS-DVB 2% alchilata C ₁₂ AR	n-eptano	0.1307	1.127	1.096	1.109

Tabella 5.8. Valori di SAV per le resine basate su Ostion KSPC e PS-DVB 2% solfonate

Tipo di resina	Solvente	m(g)	SAV 1	SAV 2	SAV 3
Ostion KSPC solfonata	H ₂ O	0.1112	1.161	1.526	1.306
Ostion KSPC acilata C ₄ solfonata	H ₂ O	0.0912	0.935	1.392	1.126
Ostion KSPC acilata C ₁₂ solfonata	H ₂ O	0.1080	0.987	1.127	1.053
Ostion KSPC alchilata C ₄ D solfonata	H ₂ O	0.1060	2.895	3.374	3.005
Ostion KSPC alchilata C ₈ D solfonata	H ₂ O	0.1149	2.108	2.937	2.314
Ostion KSPC alchilata C ₄ AR solfonata	H ₂ O	0.2258	1.870	2.406	2.028
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ AR solfonata	H ₂ O	0.1468	1.357	1.862	1.534
PS-DVB 2% solfonata	H ₂ O	0.1305	4.727	4.549	4.695
PS-DVB 2% acilata C ₄ solfonata	H ₂ O	0.2752	0.365	0.548	0.483
PS-DVB 2% acilata C ₁₂ solfonata	H ₂ O	0.2427	0.170	0.328	0.289
PS-DVB 2% alchilata C ₄ AR solfonata	H ₂ O	0.1081	2.234	2.489	2.307
PS-DVB 2% alchilata C ₁₂ AR solfonata	H ₂ O	0.2324	0.796	1.101	0.942

Ostion KSPC solfonata	THF	0.1315	0.319	1.011	0.684
Ostion KSPC acilata C ₄ solfonata	THF	0.1027	0.773	1.089	0.934
Ostion KSPC acilata C ₁₂ solfonata	THF	0.1042	0.286	0.509	0.440
Ostion KSPC alchilata C ₄ AR solfonata	THF	1.062	0.442	3.285	1.169
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ AR solfonata	THF	0.1211	1.134	0.985	1.055
PS-DVB 2% solfonata	THF	0.0749	0.642	0.454	0.504
PS-DVB 2% acilata C ₄ solfonata	THF	0.2752	1.794	2.026	1.880
PS-DVB 2% acilata C ₁₂ solfonata	THF	0.2427	1.509	1.726	1.595
PS-DVB 2% alchilata C ₄ AR solfonata	THF	0.0753	0.447	1.375	0.885
PS-DVB 2% alchilata C ₁₂ AR solfonata	THF	0.2324	0.525	0.639	0.598
Ostion KSPC solfonata	acetato di etile	0.1113	0.126	0.434	0.351
Ostion KSPC acilata C ₄ solfonata	acetato di etile	0.1108	0.334	0.539	0.472
Ostion KSPC acilata C ₁₂ solfonata	acetato di etile	0.1002	0.162	0.544	0.418
Ostion KSPC alchilata C ₄ AR solfonata	acetato di etile	0.1141	0.685	2.896	1.297
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ AR solfonata	acetato di etile	0.1211	0.881	0.161	0.244
PS-DVB 2% solfonata	acetato di etile	0.1078	0.299	0.239	0.250
PS-DVB 2% acilata C ₄ solfonata	acetato di etile	0.2752	0.835	0.765	0.794
PS-DVB 2% acilata C ₁₂ solfonata	acetato di etile	0.2427	0.612	0.523	0.552
PS-DVB 2% alchilata C ₄ AR solfonata	acetato di etile	0.1081	0.859	0.132	0.209
PS-DVB 2% alchilata C ₁₂ AR solfonata	acetato di etile	0.2324	0.684	0.541	0.588

5.8 Procedura di titolazione acido-base delle resine macroreticolari solfonate

Circa 100 mg di resina sono rigonfiati in 20 ml di H₂O milliQ per 90 minuti sotto agitazione. La cella che contiene la resina è termostata a 25°C. Si aggiungono 11.8 ml di NaOH (0.1017 M). Nella cella si fa gorgogliare N₂. Dopo l'aggiunta si lascia sotto agitazione per 30 minuti, per dare tempo alla base di interagire con i siti acidi della resina.

L'elettrodo di misura e quello di riferimento sono combinati. L'elettrodo di riferimento è AgCl in una soluzione di KCl 3M. Si introduce l'elettrodo nella cella solamente ad inizio titolazione, perché è sensibile a pH basici.

La base in eccesso viene titolata con una soluzione di HCl 0.1711 M.

Nella **Tabella 5.9** sono indicate le quantità di resina utilizzate per le titolazioni acido base.

Tabella 5.9 Dettagli sperimentali delle titolazioni acido base

<i>Resine</i>	<i>massa (g)</i>	<i>V_{equiv.HCl} (ml)</i>	<i>resa %</i>	<i>mmol/g</i>
Ostion KSPC solfonata	0.1136	4.918	43	3.16
Ostion KSPC acilata C ₄	0.1249	6.738	5	0.38
Ostion KSPC acilata C ₁₂	0.1249	6.288	22	0.99
Ostion KSPC alchilata C ₄ D solfonata	0.1118	4.747	35	3.23
Ostion KSPC alchilata C ₈ D solfonata	0.1114	4.904	45	3.24
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ D solfonata	0.1114	4.823	48	3.36

5.9 Procedura di titolazione spettrofotometrica delle resine solfonate

In una beuta da 50 ml si mettono a rigonfiare, sotto agitazione per una notte, circa 30 mg di resina solfonata con 10 ml di soluzione madre di $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

La soluzione madre si prepara sciogliendo in un matraccio da 250 ml 0.3989 g di CuSO_4 anidro con circa 50 ml di acqua deionizzata. Si aggiungono 15.8 ml di soluzione di NH_3 al 30% in peso e si porta a volume con acqua deionizzata. La soluzione madre è quindi 1M in NH_3 e 0.01 M in Cu^{2+} . Si rimuove la resina mediante filtrazione su celite e il filtrato viene analizzato con spettroscopia UV-Visibile. Il massimo di assorbimento per quel complesso è a 600 nm e la velocità di scansione per queste misure è di 120 nm/min. Come bianco di queste misure si utilizza una soluzione NH_3 1M (6.3 ml di NH_3 al 30% diluiti a 100 ml con acqua deionizzata).

In **Tabella 5.10** sono indicate le quantità di resina utilizzate per le titolazioni spettrofotometriche.

Tabella 5.10 Dettagli sperimentali di titolazioni con metodo spettrofotometrico

<i>Campione</i>	<i>m(g)</i>	<i>Abs</i>	ϵ ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)	<i>mol H⁺</i>	<i>mmol/g</i>
Ostion KSPC solfonata	0.0297	0.296	45.2	$8.90 \cdot 10^{-5}$	3.0
Ostion KSPC acilata C ₄ solfonata	0.0308	0.365	45.2	$3.84 \cdot 10^{-5}$	1.25
Ostion KSPC acilata C ₁₂ solfonata	0.0303	0.389	45.2	$2.78 \cdot 10^{-5}$	0.91
Ostion KSPC alchilata C ₄ AR solfonata	0.0295	0.451	45.2	$0.04 \cdot 10^{-5}$	0.01
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ AR solfonata	0.0296	0.360	45.2	$4.08 \cdot 10^{-5}$	1.38
PS-DVB 2% solfonata	0.0292	0.222	45.2	$10.18 \cdot 10^{-5}$	3.49
PS-DVB 2% acilata C ₄ solfonata	0.0321	0.422	45.2	$1.32 \cdot 10^{-5}$	0.41
PS-DVB 2% acilata C ₁₂ solfonata	0.0311	0.455	45.2	0	0
PS-DVB 2% alchilata C ₄ AR solfonata	0.0322	0.226	45.2	$10 \cdot 10^{-5}$	3.10
PS-DVB 2% alchilata C ₁₂ AR solfonata	0.0318	0.402	45.2	$2.22 \cdot 10^{-5}$	0.70

5.10 Procedura di tiolazione acido-base in isopropanolo per le resine di tipo gel solfonate

In beute da 50 ml si lasciano ad agitare per 2 ore circa 100 mg (**Tabella 5.11**) di resina di tipo gel solfonata in 10 ml di soluzione di NaOH in isopropanolo ($9.8296 \cdot 10^{-2}$ M). Si aggiungono tre gocce di fenoftaleina e si titola l'eccesso di NaOH con una soluzione acquosa di HCl (0.14548 M). La soluzione di NaOH è stata preparata sciogliendo 1.0466 g di NaOH in 250 ml di isopropanolo e il titolo esatto è stato determinato attraverso la titolazione, in presenza di fenoftaleina, con una soluzione standard di HCl.

Tabella 5.11. Dettagli sperimentali delle titolazioni acido-base in isopropanolo

<i>Campione</i>	<i>m (g)</i>	<i>[NaOH (mol/l)]</i>	<i>[HCl] (mol/l)</i>	<i>V_{equiv_HCl}</i>	<i>n_{NaOH reagite con resina}</i>	<i>mmol/g</i>
PS-DVB 2% solfonata	0.0937	0.098296	0.14548	3.8	$4.3014 \cdot 10^{-4}$	4.59
PS-DVB 2% acilata C ₄ solfonata	0.0968	0.098296	0.14548	6.6	$0.2279 \cdot 10^{-4}$	0.24
PS-DVB 2% acilata C ₁₂ solfonata	0.1055	0.098296	0.14548	6.5	$0.3734 \cdot 10^{-4}$	0.35
PS-DVB 2% alchilata C ₄ AR solfonata	0.1102	0.098296	0.14548	4.2	$3.7194 \cdot 10^{-4}$	3.38
PS-DVB 2% alchilata C ₁₂ AR solfonata	0.1047	0.098296	0.14548	5.3	$2.1192 \cdot 10^{-4}$	2.02

5.11 Caratterizzazione mediante spettroscopia IR

La resina viene macinata in un mortaio insieme a KBr anidro. La miscela così ottenuta si pressa fino a formare una pastiglia sottile. Per alcuni campioni (PS-DVB 2% solfonata, PS-DVB 2% alchilata C₁₂ solfonata, PS-DVB 2% alchilata C₄ solfonata) gli spettri sono stati raccolti in riflettanza diffusa (DRIFT, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) con 32 scansioni, con velocità di scansione di 22 KHz e utilizzando come misura di riferimento il KBr.

5.12 Analisi elementari

E' stata determinata la composizione dei campioni basati sulla resina di tipo gel PS-DVB con analisi elementari di carbonio, idrogeno e zolfo effettuate presso i laboratori CNR di Camin (PD). In **Tabella 5.12** sono riportati i valori attesi di frazione ponderale dei tre elementi. Le percentuali di carbonio e idrogeno sono determinate sulla base del grado di funzionalizzazione determinato per gravimetria (**Paragrafo 5.2**), mentre la percentuale di zolfo è calcolata a partire dalla capacità di scambio della resina, determinata con titolazioni acido-base (**Paragrafo 5.10**).

Tabella 5.12. Valori dalle analisi elementari

<i>tipo di resina</i>	<i>%C_{teorici}</i>	<i>%H_{teorici}</i>	<i>%S_{teorici}</i>	<i>%C_{sperim}</i>	<i>%H_{sperim}</i>
PS-DVB 2%	92.31	7.69	/	92.24	08.03
PS-DVB 2% acilata C ₁₂	85.1	10.1	/	85.20	13.00
PS-DVB 2% acilata C ₄	85.40	7.45	/	86.07	07.52
PS-DVB 2% alchilata C ₁₂ AR	88.3	11.7	/	89.40	11.70
PS-DVB 2% alchilata C ₄ AR	90.54	9.46	/		
PS-DVB 2% solfonata	58.0	4.85	14.7		
PS-DVB 2% acilata C ₁₂ solfonata	82.6	9.78	1.2		
PS-DVB 2% gel acilata C ₄ solfonata	83.75	7.80	0.77		
PS-DVB 2% gel alchilata C ₁₂ AR solfonata	74.1	9.78	6.45		
PS-DVB 2% gel alchilata C ₄ AR solfonata	66.01	6.90	10.84		

5.13 Misure di rilassometria CPMG (TD-NMR)

Tutti i campioni sintetizzati a partire da Ostion KSPC sono stati sottoposti a misure di rilassometria. Questa tecnica fornisce informazioni sul rigonfiamento delle resine in THF (per le resine non solfonate) e in acqua (per le resine solfonate).

I campioni sono stati lasciati a rigonfiare una notte nel solvente. Il solvente non assorbito è stato rimosso mediante centrifugazione per 20 minuti a 2000 giri/min e la resina è stata utilizzata per riempire tubi NMR del diametro di 0.8 mm fino all'altezza di 1 cm. Nella **Tabella 5.13** sono riportati i campioni di resina e i rispettivi solventi utilizzati per le misure CPMG NMR.

Tabella 5.13. Dettagli sperimentali sulla preparazione dei campioni per le misure CPMG NMR

<i>Campione</i>	<i>Solvente</i>
Ostion KSPC	THF
Ostion KSPC acilata C ₄	THF
Ostion KSPC acilata C ₁₂	THF
Ostion KSPC alchilata C ₄ D	THF
Ostion KSPC alchilata C ₈ D	THF
Ostion KSPC alchilata C ₁₂ D	THF
Ostion KSPC solfonata	H ₂ O
Ostion KSPC acilata C ₄ solfonata	H ₂ O
Ostion KSPC acilata C ₁₂ solfonata	H ₂ O
Ostion KSPC alchilata C ₄ D solfonata	H ₂ O
Ostion alchilata C ₈ D solfonata	H ₂ O
Ostion alchilata C ₁₂ D solfonata	H ₂ O

5.14 Misure NMR di stato solido

I materiali polimerici sono stati caratterizzati mediante spettroscopia NMR ¹³C di stato solido, utilizzando la tecnica Magic Angle Spin (MAS). I campioni sono stati analizzati allo stato secco.

I campioni analizzati sono indicati in **Tabella 5.14**.

Tabella 5.14. Elenco campioni analizzati per le analisi MAS ^{13}C NMR

<i>n° prova</i>	<i>campione</i>
1	Ostion KSPC solfonata
2	Ostion KSPC acilata C ₄
3	Ostion KSPC alchilata C ₄ AR
4	Ostion KSPC alchilata C ₄ solfonata

Il campione viene inserito in un rotore di zirconia dal diametro di 7 mm.

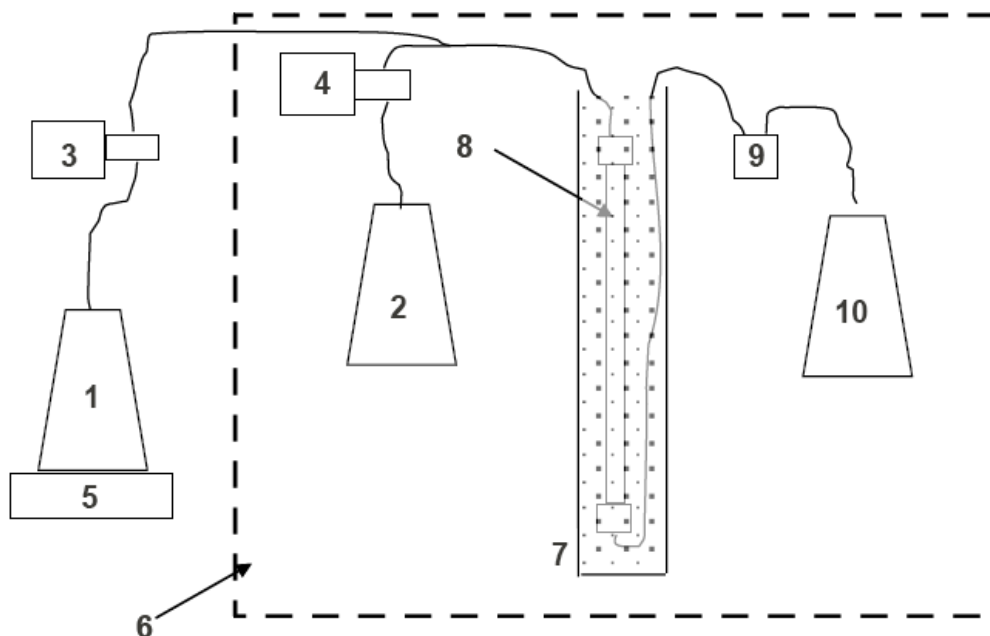
Gli spettri riportati sono stati registrati con una velocità di 10 KHz.

5.15 Prove di catalisi sulla reazione di esterificazione

Le prove di catalisi sui campioni PS-DVB 2% solfonata, PS-DVB 2% acilata C₄ solfonata e PS-DVB alchilata C₄ solfonata, sono state svolte a Praga presso l'Accademia delle Scienze della Repubblica Ceca, nei laboratori diretti da dott. Karel Jeřábek. La resina viene sospesa in 30 ml di metanolo. Si lascia decantare per qualche minuto e si elimina il liquido surnatante, in modo da rimuovere la frazione troppo sottile del catalizzatore, che può intasare il setto poroso del reattore. Si ripete questa procedura per quattro volte. Si recupera la resina filtrando su gooch e si lascia seccare in stufa per una notte a 110°C.

L'apparato utilizzato nelle prove catalitiche è rappresentato nello **Schema 5.1**.

Schema 5.1. Reattore per esterificazione di acidi grassi. 1,2-riserve di olio e metanolo; 3,4-pompe per olio e metanolo; 5-bilancia digitale; 6-zona chiusa e termostata; 7-bagno termostatico ad acqua; 8-reattore di vetro; 9-regolatore di pressione; 10-riserva di prodotti



Come reattore per la reazione di esterificazione degli acidi grassi con metanolo (**Schema 5.1, n°8**) si utilizza una colonna di vetro chiusa alle estremità con due setti porosi di PTFE (3 x 100 mm, Omnifit, USA). I flussi di metanolo e olio sono controllati da due pompe separate (Sanwa Tsusho, Japan, **Schema 5.1, n° 3 e 4**), controllate da un computer. All'olio (privo di acidi grassi liberi) si aggiunge una quantità nota di acido stearico e perché rimanga dissolto nell'olio tutto il dispositivo per l'esperimento viene collocato in uno spazio chiuso dove la temperatura è mantenuta a 60°C (**Schema 5.1, n°6**). Poiché l'esperimento viene condotto a temperature superiori alla temperatura di ebollizione del metanolo, la pressione è mantenuta a 500 kPa per prevenire la formazione di bolle di vapore. Il reattore viene caricato con catalizzatore secco e completamente riempito con metanolo. Il catalizzatore viene lasciato rigonfiare per poche ore, dopodiché il metanolo in eccesso viene aspirato e il reattore connesso all'apparato. Quando si accendono le pompe, il reattore viene riempito con la miscela di reazione, assicurandosi che tutta l'aria venga espulsa dal reattore e che si formi un letto catalitico omogeneo. Successivamente il reattore viene immerso in un bagno termostato. Il regolatore di pressione (SSI Flow-Through Back-Pressure Regulator, Supelco, USA, **Schema 5.1,**

n°9) connesso all'uscita del reattore mantiene una pressione di circa 500 kPa dentro l'apparato, in modo che la miscela rimanga allo stato liquido e la temperatura sia di molto superiore rispetto al punto di ebollizione del metanolo. La velocità di flusso del metanolo è determinata dalla variazione di peso della riserva di metanolo, mentre la velocità di flusso della miscela di reazione è determinata pesando la quantità di miscela di reazione che esce dal reattore. La conversione degli acidi grassi è controllata ad intervalli di tempo regolari attraverso la titolazione con una soluzione di NaOH in isopropanolo. Quando la differenza di conversione di acido stearico tra due campioni consecutivi è più bassa di 0.1% è stato raggiunto lo stato stazionario. Solitamente sono necessarie 3-5 ore per raggiungere lo stato stazionario. Le prove di catalisi sono state condotte a 85°C, usando una miscela di oli con 5% in peso di acido stearico e 0.5 g di resina come catalizzatore.

Capitolo 6

Bibliografia

- [1] www.bp.com/statisticalreview, 2009
- [2] C. Perego, D. Bianchi, L. Bua, *Chim. Ind. (Milan)*, Marzo 2010, 90
- [3] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353
- [4] K. S. Tyson, Biodiesel, handling and use guidelines, NREL; Golden CO, September 2001; p22
- [5] H. Nouredini, U.S.Patent 6174501, January 16,2001
- [6] M. Kulkarni, A. Dalai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2901
- [7] M. J. Haas, A. L. Boehman, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1087
- [8] K. S. Tyson, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1127
- [9] L. C. Meher, D. Vidya Sagar, S. N. Naik, *Renewable Suitable Energy Rev.* 10 (2006) 248
- [10] M. J. Haas, *Lipid Technol.* 16 (2004) 7
- [11] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, *Energy Fuels* 22 (2008) 207
- [12] D. E. Lopez, J. G. Goodwin, D. A. Bruce, E. Lotero, *Appl. Catal. A* 295 (2005) 97

- [13] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, D. Tiffany, PNAS 103 (2006) 11206
- [14] S. Athy, D. Karet, Modification of notice 2005-4; biodiesel and aviation grade kerosene, IRS Notice 2005-62, 2005
- [15] D. Talley, Render, Febbraio (2004) 20
- [16] B. M. E. Russbueldt, W. F. Holderich, Appl. Catal. A 362 (2009) 47
- [17] J. M. Marchetti, V. U. Miguel, A. F. Errazu, Fuel Process. Technol. 89 (2008) 740
- [18] C. E. Goering, A. Schwab, M. Daughterty, E. Pryde, A. Heakin, Trans ASAE 25 (1982) 1472
- [19] C. M. So, L. Y. Young, Appl. Environ. Microbiol 65 (1999) 2696
- [20] O. Pulz, W. Gross, Appl. Microbiol. Biotechnol. 65 (2004) 635
- [21] J. U. Grobbelaar, J. Appl. Phycol. 12 (2000) 201
- [22] J. E. Keffer, G. T. Kleinheinz, J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 29 (2002) 275
- [23] C. Stewart, M. A. Hessami, Energy Convers. Mgt. 46 (2005) 403
- [24] Y. Chisti, Biotechnol. Adv. 25 (2007) 294
- [25] X. Miao, Q. Wu, Bioresour. Technol. 97 (2006) 841
- [26] N. Kosaric, J. Velikonya, FEMS Micorbiol. Rev. 16 (1995) 111
- [27] M. P. Mansur, D. M. F. Frampton, P. D. Nicholas, J. K. Volkman, S. I. Blackburn, J. Appl. Phycol. 17 (2005) 287

- [28] A. P. Vyas, J. L. Verma, N. Subrahmanyam, *Fuel* 89 (2010) 1
- [29] M. Di Serio, B. Apicella, G. Greco, P. Iengo, L. Fiocca, R. Po, E. Santacesaria, *J. Mol. Cat. A: Chem* 130 (1998) 233
- [30] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, II ed., New York, 1992
- [31] M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi, E. Santacesaria, *J. Mol. Cat. A: Chem* 239 (2005) 111
- [32] M. Mittelbach, A. Siberholz, M. Koncar, In *Novel aspects concerning acid-catalysed alcoholysis of triglycerides*, *Oils-fats-lipids 1995*, Proceedings of the 21st World Congress of the International Society for Fats Research, The Hague 3 (1996) 497
- [33] J. Kaita, T. Mimura, N. Fukoda, Y. Hattori, U.S. Patent 6407269, June 18, 2002
- [34] G. Waghoo, R. V. Jayaram, M. V. Joshi, *Synth. Commun.* 29 (1999) 513
- [35] I. K. Mbaraka, D. R. Radu, V. S. Y. Lin, B. H. Shanks, *J. Catal.* 219 (2003) 329
- [36] G. D. Yadav, J. J. Nair, *Microporous Mesoporous Mater.* 33 (1999) 1
- [37] S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 187
- [38] K. Wakasugi, T. Misaki, K. Yamada, Y. Tanabe, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 5249
- [39] K. Ishihara, M. Nakayama, S. Ohara, H. Yamamoto, *Tetrahedron* 58 (2002) 8179
- [40] C. V. McNeff, L. C. McNeff, B. Yan, D. T. Nowlan, M. Rasmussen, A. E. Gyberg, B. J. Krohn, R. L. Fedie, T. R. Hoye *Applied Catalysis A: General* 343 (2008) 39

- [41] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J. A. Chodorge, *Catal. Today* 106 (2005) 190
- [42] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044
- [43] T. Oku, M. Nanoguchi, T. Moriguchi, PCT Application No WO2005/021697, Mar 10, 2005
- [44] M. Di Serio, M. Cozzolino, R. Tesser, P. Patrono, F. Pinzari, B. Bonelli, E. Santacesaria, *Appl. Catal. A* 320 (2007) 1
- [45] E. Santacesaria, G. Minutillo, M. Di Serio, P. Patrono, F. Pinzari, M. Ledda, R. Tesser, D. Siano, M. Nastasi, PCT Application No WO2007/062825, Jun 7, 2007
- [46] P. S. Sreeprasanth, R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Appl. Catal. A* 314 (2006) 148
- [47] D. Srinivas, R. Srivastava, P. Ratnasamy, PCT Application No WO 2007/043063, Apr 19, 2007
- [48] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, F. Xue, S. Tang, *J. Mol. Catal. A: Chem* 252 (2006) 107
- [49] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, Z. Zhang, *Energy Convers. Manage.* 48 (2007) 184
- [50] A. Corma, H. Garcia, *Catal. Today* 38 (1997) 257
- [51] A. Corma, M. Rodriguez, N. Sanchez, J. Aracil, WO9413617, 1994
- [52] J. Y. Park, D. K. Kim, J. S. Lee, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) S62
- [53] C. Viera Grossi, E. de Olivera Jardim, M. H. de Araùjo, R. M. Lago, M. J. de Silva, *Fuel* 89 (2010) 257

- [54] N. A. Zafiroopoulos, H. L. Ngo, T. A. Foglia, E. T. Samulski, W. Lin, Chem. Commun (2007) 3670
- [55] N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukurama, T. Yonemoto, Bioresour. Technol. 98 (2006) 416
- [56] Y. Liu, E. Lotero, J. G. Jr Goodwin, C. Lu, J. Catal. 246 (2007) 428
- [57] K. Y-S; H. Lee, Y. Zhang, Y. J. Han, J. E. Yie, G. D. Stucky, et al. Chem Commun 2004, 1524
- [58] T. Hirose, Y. Horikana, Y. Takai, M. Okada, N. Azuma, A. Ueno J. Mater. Res. 13 (1998) 77
- [59] R. Liu, X. Wang, X. Zaho, P. Feng, Carbon 46 (2008) 1664
- [60] K. A. Kun, R. Kunin, J. Poly. Sci, Part A: Polym Chem 16 (1968) 2689
- [61] B. Corain, M. Zecca, K. Jeřàbek, J. Mol. Catal. A: Chem. 177 (2001) 3
- [62] A. Guyot, D. C. Sherrington, P. Hedge Synthesis and separations using Functional Polymer, New York, 1988
- [63] M. Harmer, Q. Sun, Appl. Catal. A 221 (2001) 45
- [64] M. M. Sharma, Reactive Functional polymers 26 (1995) 3
- [65] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and porosity, London, 1982
- [66] M. Brun, J. F. Quinson, R. Spitz, M. Bartholin, Makromol. Chem. 182 (1981) 873
- [67] K. Jeřàbek, Anal. Chem. 57 (1985) 1595

- [68] K. Jeřábek, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1598
- [69] A. G. Ogston, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1754
- [70] D. Ferrari, *Tesi di laurea, Università degli studi di Padova*, 2001/2002
- [71] H. P. Gregor, G. K. Hoeschele, J. Potenza, A. G. Tusk, R. Feinland, M. Shida, P. Teyssiè, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5525
- [72] K. Jeřábek, Z. Prokop, A. Revillon, *React. Funct. Polym.* 33 (1997) 103
- [73] K. Manabe, S. Kobayashi, *Adv. Synth. Catal.* 344 (2002) 270
- [74] A. M. C. van de Ven, P. S. Johal, L. Jansen, *Lubrication Science* 6 (1993) 4
- [75] R. V. Law, D. C. Sherrington, C. E. Snape, *Macromol.* 30 (1997) 2868
- [76] I. D. Hartley, F. A. Kamke, H. Peemoeller, *Holzforschung*, 48 (1994) 474

Ringraziamenti

La conclusione di un lavoro è il momento in cui, durante la salita, ci si ferma per prendere fiato e ci si volta indietro a guardare la strada fin lì percorsa e ripensare con riconoscenza a tutte le persone che hanno condiviso tratti di sentiero, per poter poi prendere coraggio e proseguire il cammino.

Un grazie primariamente alle persone che operativamente mi hanno permesso di svolgere questo lavoro. Al prof. Marco Zecca per la fiducia che ha riposto in me e per avermi seguito con pazienza durante lo svolgimento della Tesi; al prof. Benedetto Corain per l'entusiasmo che ha sempre mostrato per questo progetto; al prof. Karel Jeřàbek dell'Accademia delle Scienze della Repubblica Ceca per aver seguito questo lavoro di Tesi e a tutto il suo gruppo per l'ospitalità datami nel tempo che ho trascorso in quei laboratori e per aver svolto le prove di catalisi.

Un grande grazie al dott. Paolo Centomo, per l'aiuto concreto che mi ha dato nello svolgimento di questo lavoro, il sostegno, il confronto e i preziosi consigli di scienza e di vita; al dott. Stefano Sterchele, per avermi aiutato nella risoluzione di tanti problemi pratici e alla dott.ssa Cristina Tubaro per le analisi UV-Visibile e IR.

Ringrazio la dott.ssa Gabriella Favaro per il confronto e i consigli che mi ha dato per svolgere al meglio questo lavoro, il dott. Alessandro Sassi per le misure TD-NMR e per avermi aiutato nella stesura di quella parte di tesi; il dott. Valerio Di Marco e Francesco per le titolazioni acido-base e per le soluzioni fornite, la dott.ssa Elena Campadello per le analisi IR; il dott. Federico Rastrelli per le analisi CP-MAS ¹³C NMR; il dott. Alessandro Galenda per le analisi IR DRIFT; il dott. Andrea Biffis per l'aiuto nell'utilizzo della strumentazione HPLC, la dott.ssa Anna Moresco del laboratorio CNR di Camin per le analisi elementari.

A Simone, Giorgio, Gigi, Federico, Gita, Mirella, Gilberto e a tutto il gruppo VIII-IV piano va il mio ringraziamento per il tempo condiviso insieme in questi mesi.

Un grazie sincero alla mia famiglia, prima di tutto ai miei genitori per avermi insegnato con il loro esempio che lo studio è un valore e per avermi permesso di

compiere questo percorso. Grazie a Simone e Daniele per il sostegno datomi in questi anni e ai nonni per il loro continuo incitamento durante gli studi.

Grazie alle mie sorelle, Letizia e Giulia, compagne di quotidianità e di avventure, per essere state la mia famiglia in questi anni di vita patavina.

Grazie ai compagni di corso, con cui ho condiviso momenti di studio e di svago; grazie ai grandi della "serie B", Serena, Giulia, Silvia, Marco e don Francesco per le belle serate passate insieme. Grazie ad Alessandra, mitica resp. e grande amica, grazie ad Alessandro e Ferruccio compagni di mangiate; grazie ad Emanuele ed Enrico per aver condiviso con me i momenti di entusiasmo e quelli di sconforto in questi tre anni. Grazie agli amici di sempre, quelli che si danno per scontati, ma che se non ci fossero bisognerebbe inventarli e ai mitici educatori ACR che hanno accettato le mie assenze lavorando anche per me. Grazie a don Andrea, per non avermi fatto mai mancare il suo sostegno.

Grazie a tutti quelli che qui non sono citati, ma che in un modo o nell'altro hanno contribuito al raggiungimento di questo traguardo perché questo è stato davvero un gran lavoro di squadra!