



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

IDROGENAZIONE DEL FURFURALE AD ALCOL FURFURILICO
CON CATALIZZATORI ETEROGENEI SUPPORTATI SU NANOTUBI
DI HALLOYSITE

Relatore: Prof. Paolo Centomo

Correlatore: Prof. Mauro Carraro

Controrelatore: Prof. Christian Durante

Laureando: Andrea Lando

N° matricola: 1222689

Anno Accademico 2021/2022

INDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUZIONE | 5 |
| 1.1. Biomasse | 5 |
| <i>1.1.1. Cellulosa</i> | <i>6</i> |
| <i>1.1.2. Emicellulosa</i> | <i>7</i> |
| <i>1.1.3. Lignina</i> | <i>8</i> |
| 1.2. Conversione della biomassa in platform molecules | 8 |
| <i>1.2.1. Pretrattamenti della biomassa</i> | <i>9</i> |
| <i>1.2.2. Processi di conversione</i> | <i>10</i> |
| 1.3. Furfurale | 12 |
| 1.4. Alcol furfurilico | 15 |
| 1.5. Catalizzatori eterogenei supportati su nanotubi di halloysite | 16 |
| <i>1.5.1. Nanoparticelle metalliche</i> | <i>17</i> |
| <i>1.5.2. Nanotubi di halloysite</i> | <i>19</i> |
| 2. PARTE SPERIMENTALE | 23 |
| 2.1. Reagenti utilizzati | 23 |
| 2.2. Strumenti utilizzati | 24 |
| 2.3. Preparazione catalizzatori | 24 |
| <i>2.3.1. Attivazione nanotubi di halloysite</i> | <i>24</i> |
| <i>2.3.2. Funzionalizzazione con APTES</i> | <i>24</i> |
| <i>2.3.3. Funzionalizzazione con AEAPTMS</i> | <i>25</i> |
| <i>2.3.4. Metallazione dei nanotubi funzionalizzati e generazione delle nanoparticelle</i> | <i>26</i> |
| 2.4. Analisi FT-IR | 27 |

| | | |
|--------|---|----|
| 2.5. | Analisi termogravimetrica | 28 |
| 2.6. | Impaccamento del catalizzatore nelle cartucce | 28 |
| 2.7. | Distillazione del furfurale | 30 |
| 2.8. | Preparazione della soluzione di reazione | 31 |
| 2.9. | Test catalitici in condizioni di flusso continuo | 31 |
| 2.10. | Analisi gas-cromatografica delle miscele di reazione | 33 |
| 2.11. | Analisi ICP acque di metallazione | 34 |
| 3. | SCOPO DELLA TESI | 35 |
| 4. | RISULTATI | 37 |
| 4.1. | Sintesi dei catalizzatori e caratterizzazione | 37 |
| 4.1.1. | <i>Attivazione dei nanotubi di halloysite</i> | 37 |
| 4.1.2. | <i>Funzionalizzazione con organosilani</i> | 44 |
| 4.1.3. | <i>Funzionalizzazione con nanoparticelle metalliche</i> | 51 |
| 4.2. | Preparazione della soluzione reagente | 56 |
| 4.3. | Analisi gascromatografica e identificazione dei prodotti | 58 |
| 4.4. | Test catalitici in condizioni di flusso continuo | 59 |
| 4.4.1. | <i>Stato stazionario</i> | 59 |
| 4.4.2. | <i>Test con pHNT-AP-Pt-Plus</i> | 60 |
| 4.4.3. | <i>Attività del catalizzatore pHNT-AP-Pt-Plus</i> | 63 |
| 4.4.4. | <i>Test con catalizzatore di Pd supportato su HNT funzionalizzati con imidazolo</i> | 67 |
| 5. | CONCLUSIONI | 71 |
| | APPENDICE | 73 |
| | BIBLIOGRAFIA | 81 |

1. INTRODUZIONE

1.1. Biomasse

Nel XX secolo, l'industria petrolifera ha contribuito significativamente nello sviluppo dell'era moderna, nella quale l'avanzamento tecnologico e scientifico hanno subito una brusca accelerazione. Questo sviluppo globale è stato accompagnato da un consolidamento dell'industria chimica, la quale ha garantito la produzione di un'ampia gamma di prodotti come i combustibili, fertilizzanti, detersivi, composti farmaceutici, tessuti e polimeri. Sebbene la società considerasse inizialmente le risorse fossili come infinite e a basso costo, oggi è ben noto che si stanno esaurendo e che il loro impiego ha contribuito fortemente all'inquinamento su scala globale. Si rende quindi necessario trovare altre fonti energetiche in materiali rinnovabili. In questo contesto, la sfida dell'industria chimica è garantire la produzione di sostanze chimiche e materiali che possano migliorare la nostra vita quotidiana riducendone, al contempo, l'impatto ambientale, e rimanendo in linea con i 12 principi della "Chimica Verde". Questo approccio si coniuga con il concetto di "Quality by Design" (QbD), che rappresenta la progettazione di soluzioni efficienti, economicamente sostenibili e processi chimici rispettosi dell'ambiente [1,2].

Le biomasse sono considerate un'alternativa rinnovabile alle fonti fossili, in quanto sono risorse globalmente disponibili e rinnovabili che possono essere sfruttate per la produzione sostenibile di biocarburanti e prodotti chimici di derivazione biologica. Si stima che la produzione annua globale di biomassa sia superiore a 10 miliardi di tonnellate (su base secca), pari a oltre il 10% dell'approvvigionamento energetico globale. Il termine biomassa identifica generalmente residui organici derivanti dalla lavorazione del legno, colture agricole, rifiuti solidi urbani, rifiuti alimentari e zootecnici, alghe, piante acquatiche. La più importante è la biomassa lignocellulosica (legno, piante erbacee, residui agricoli), i cui componenti principali della lignocellulosa sono la cellulosa (30-50% in peso), emicellulosa (20-40%) e lignina (10-20%) con una composizione percentuale in peso che può variare significativamente tra specie vegetali diverse [3].

La conversione di tutti i componenti della biomassa lignocellulosica in prodotti utili, come biomateriali e biocarburanti, viene eseguita dalle bioraffinerie, impianti analoghi alle raffinerie di petrolio. Alcuni esempi di processi di bioraffineria sono riassunti in Figura 1 [4].

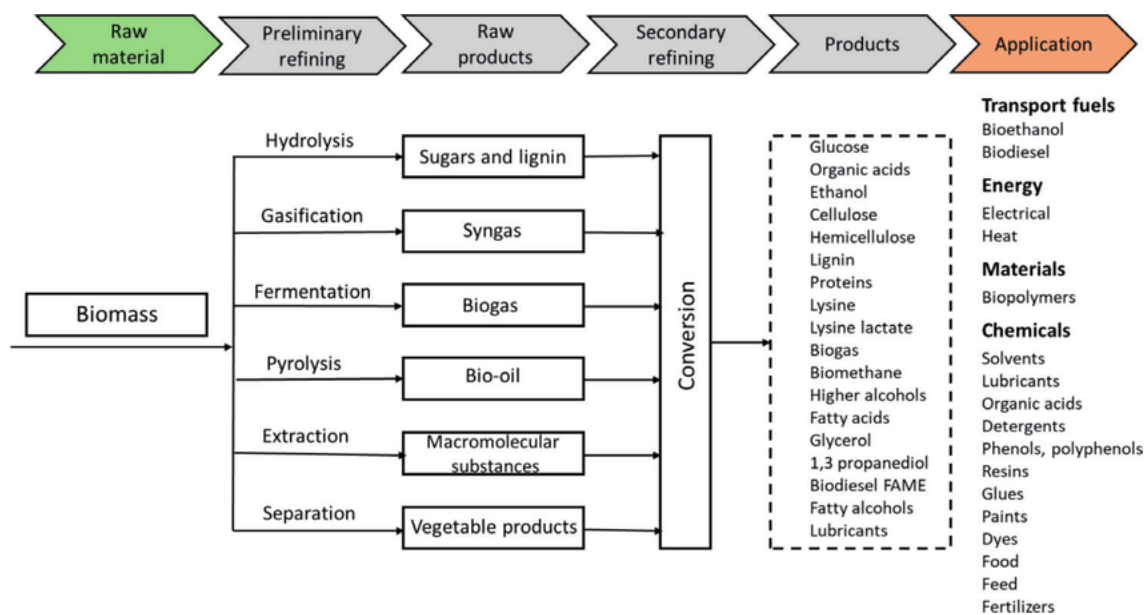


Figura 1. Prodotti della conversione di risorse rinnovabili nelle bioraffinerie.

1.1.1. Cellulosa

La principale componente della biomassa lignocellulosica è rappresentata dalla cellulosa, un omo-polisaccaride semi-cristallino a lunga catena lineare ad elevato peso molecolare. L'unità costitutiva è il cellobiosio, un dimero del glucosio, con le molecole legate fra loro attraverso il legame β -1,4 glicosidico (Figura 2).

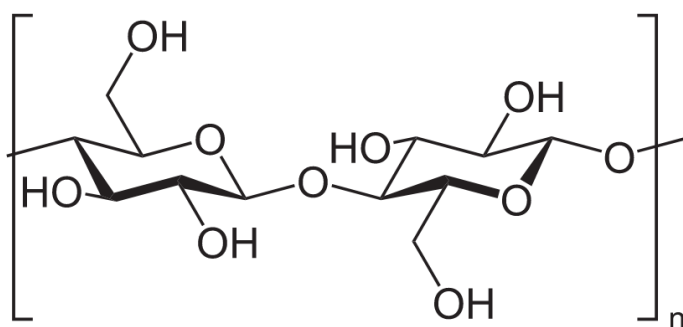


Figura 2. Struttura della cellulosa.

La natura di questo legame consente al polimero di formare lunghe catene lineari. In questa disposizione, i gruppi ossidrilici presenti su entrambi i lati dei monomeri possono interagire con altre catene di cellulosa, attraverso la formazione di legami a idrogeno. Questa caratteristica consente la creazione di strutture più grandi ed ordinate denominate microfibrille, ossia fasci di catene di cellulosa impaccati e disposti parallelamente fra loro [5].

Molte proprietà della cellulosa (solubilità, temperatura di degradazione, ecc.) dipendono dal suo grado di polimerizzazione (DP), ovvero dal numero di unità di glucosio che compongono una molecola di polimero. Il DP della cellulosa può variare fino ad un valore di 17000 unità, anche se più comunemente si riscontrano valori compresi fra 800 e 10000 unità. La cellulosa della polpa di legno, ad esempio, presenta un DP compreso tra 300 e 1700 [6].

La degradazione della cellulosa a polisaccaridi e zuccheri a catena corta è un processo molto importante nel trattamento della polpa di legno o di altre piante, sia nell'ambito dell'industria della carta, che nella valorizzazione delle biomasse. Questo processo consiste principalmente nell'idrolisi dei legami glicosidici esistenti fra le unità di glucosio, il quale può essere condotto in condizioni acide o basiche ("peeling"), o in presenza di enzimi specifici [5,7].

1.1.2. Emicellulosa

L'emicellulosa è un polisaccaride amorfo più corto e ramificato rispetto alla cellulosa. Presenta un DP compreso fra 50 e 300 unità, che varia a seconda della specie vegetale. Può contenere zuccheri pentosi (C₅) come xilosio e arabinosio, esosi (C₆), come mannosio, galattosio e glucosio, e acidi uronici, come acido galatturonico e glucuronico, eventualmente acetilati e metossilati (Figura 3) [5,6].

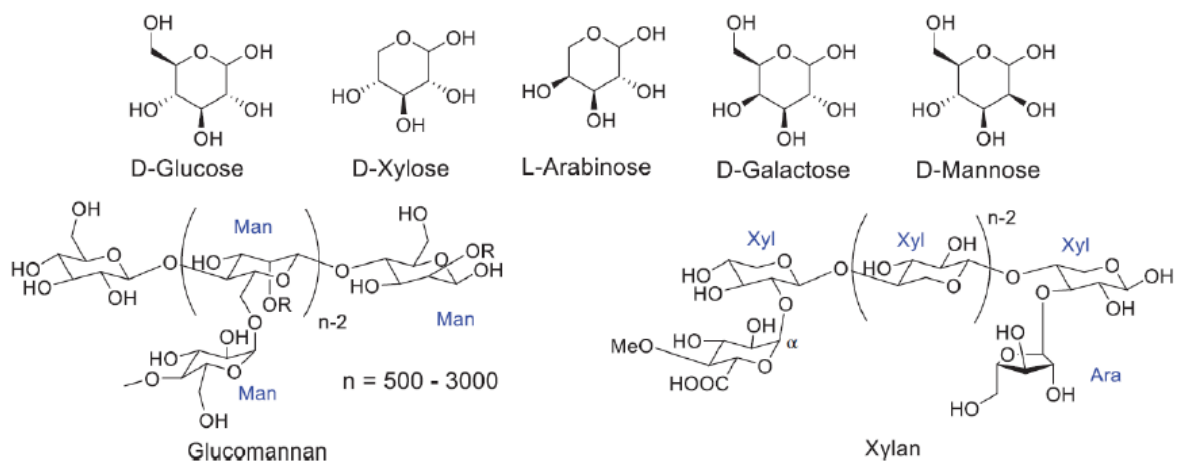


Figura 3. Monosaccaridi pentosi ed esosi (in alto) che costituiscono l'emicellulosa e le sue principali unità costitutive (in basso).

1.1.3. Lignina

La lignina è un biopolimero strutturale amorfo a composizione variabile, altresì considerato come un polifenolo reticolato costituito da unità di fenilpropano (C₉) collegate fra loro principalmente da otto differenti tipi di legame, dai legami carbonio-carbonio (C-C) agli eteri (R-O-R). L'alcol coniferilico, sinapilico e *p*-cumarilico sono i composti fenolici principali della lignina. Poiché la lignina non può essere utilizzata per la produzione delle *platform molecules*, è necessario rimuoverla dalla della biomassa mediante un pretrattamento tipicamente in condizioni basiche (Figura 4) [5,6,9].

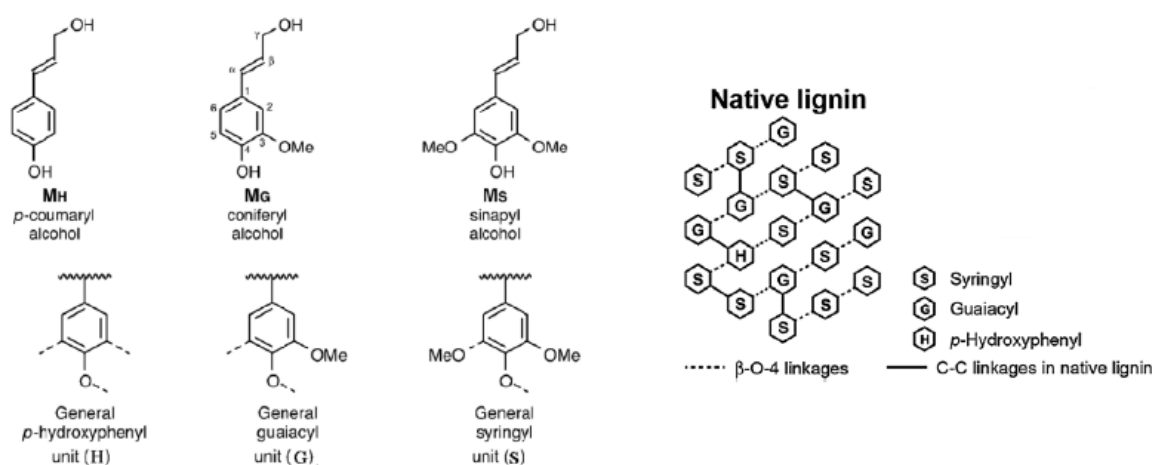


Figura 4. Struttura (a destra) e unità costitutive (a sinistra) della lignina.

1.2. Conversione della biomassa in platform molecules

Con il termine *platform molecules* vengono definite molecole piccole e semplici, derivanti dal trattamento delle biomasse. Questi composti risultano industrialmente ed economicamente importanti, in quanto rappresentano la base per la produzione di materiali o prodotti a elevato valore aggiunto [10].

Nei primi anni 2000, il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti d'America (DOE) ha stilato una lista di *platform molecules* che include, composti quali etanolo, furfurale, 5-idrossimetilfurfurale, acido 2,5-furandicarbossilico, glicerolo, isoprene, acido succinico, acido 3-idrossipropionico, acido levulinico, acido lattico, sorbitolo e xilitolo. Tutte queste *platform molecules*, ad eccezione del glicerolo e dell'isoprene, possono essere prodotte a partire dai carboidrati derivanti dalla biomassa [11,12].

A livello industriale, la conversione della biomassa in prodotti ad elevato valore aggiunto richiede diversi trattamenti che sono presentati brevemente nei Paragrafi 1.2.1 e 1.2.2.

1.2.1. *Pretrattamenti della biomassa*

Nella maggior parte dei casi, la conversione diretta della biomassa non permette di ottenere rese elevate in sostanze a valore aggiunto. Ciò è dovuto alla sua struttura complessa, costituita principalmente da cellulosa, emicellulosa, lignina ed ulteriori sostanze presenti in minore quantità (Paragrafo 1.1), che può ostacolare o inibire le reazioni di trasformazione di ciascun componente. Per questo motivo è necessario pretrattare la biomassa prima di ogni lavorazione.

I processi di pretrattamento delle biomasse possono essere di tipo meccanico, chimico, biologico o termico e alterano le regioni amorfe e cristalline della biomassa, modificando la struttura e la composizione chimica.

Lo scopo del pretrattamento meccanico è la riduzione della dimensione delle particelle e della cristallinità dei materiali lignocellulosici, al fine di aumentare l'area superficiale e ridurre il grado di polimerizzazione. Tale processo può essere eseguito mediante una combinazione di macinazione, triturazione, molatura o fresatura, a seconda della dimensione delle particelle desiderata del materiale finale.

I principali pretrattamenti di tipo chimico (e termo-chimico) sono [6]:

- *idrotermolisi (o Liquid Hot Water, LHW)*: trattamento della biomassa con vapore acqueo ad alta pressione e temperatura (200-230 °C) che permette l'idrolisi e la rimozione totale dell'emicellulosa;
- *idrolisi con acidi diluiti*: spruzzando sul materiale acidi inorganici diluiti (tipicamente H₂SO₄) e mantenendo la temperatura a 160-220 °C, si ottiene l'idrolisi dell'emicellulosa nei suoi oligomeri e monomeri;
- *idrolisi con acidi concentrati*: l'impiego di acidi forti concentrati (H₂SO₄ o HCl) risulta in alte rese di monosaccaridi anche in condizioni di pressione e temperatura normali;
- *idrolisi basica*: l'impiego di soluzioni basiche di NaOH (o Ca(OH)₂) permette la rimozione della lignina dalla biomassa; con soluzioni di ammoniaca avviene anche la parziale rimozione dell'emicellulosa e la decristallizzazione della cellulosa;

- *organosolv*: il processo impiega solventi organici (etanolo, metanolo, acetone, glicole etilenico), o loro soluzioni acquose, a temperature superiori ai 200 °C per rimuovere la lignina e idrolizzare l'emicellulosa;
- *delignificazione ossidativa*: trattamento con agenti ossidanti (perossido d'idrogeno, ozono, ossigeno, aria) per la conversione della lignina, in acidi carbossilici;
- *Room Temperature Ionic Liquids (RTIL)*: metodo per la selettiva rimozione della lignina o della cellulosa basato sull'impiego di liquidi ionici come solventi.

Sebbene i metodi termochimici siano efficienti, richiedono apparecchiature costose, l'uso di sostanze chimiche corrosive e un consumo energetico elevato, che limitano le loro applicazioni industriali e che possono contribuire all'inquinamento ambientale. Al contrario, i pretrattamenti biologici che impiegano microrganismi, capaci di degradare la biomassa e rimuoverne la lignina, risultano più sicuri e rispettosi dell'ambiente. I pretrattamenti biologici richiedono, tuttavia, tempi lunghi e condizioni di temperatura, umidità e aerazione strettamente controllate, per garantire la produzione di una adeguata quantità di enzimi delignificanti da parte dei microrganismi [7].

1.2.2. Processi di conversione

La biomassa pretrattata può essere convertita in modo efficiente in *platform molecules*, biocarburanti o energia attraverso tre principali tipi di conversione: termica (o termochimica), chimico-catalitica e biologica. Le tecnologie di conversione termica comportano la termodecomposizione della biomassa e comprendono principalmente processi come combustione, torrefazione, pirolisi, liquefazione, gassificazione e attivazione idrotermale. Nei pretrattamenti chimico-catalitici il processo viene promosso da uno o più agenti chimici che fungono da catalizzatori. La conversione biologica comporta, invece, la trasformazione della biomassa in zuccheri mediante l'impiego di microrganismi, come batteri o funghi. [9]

Nella biomassa i saccaridi rappresentano la componente predominante e di maggior interesse applicativo. Mentre i mono e disaccaridi possono essere utilizzati direttamente nel trattamento fermentativo, termico e chimico per la produzione delle *platform molecules*, i polisaccaridi (emicellulosa e cellulosa) richiedono l'idrolisi preliminare ai loro zuccheri monomerici, ossia la saccarificazione (Figura 5).

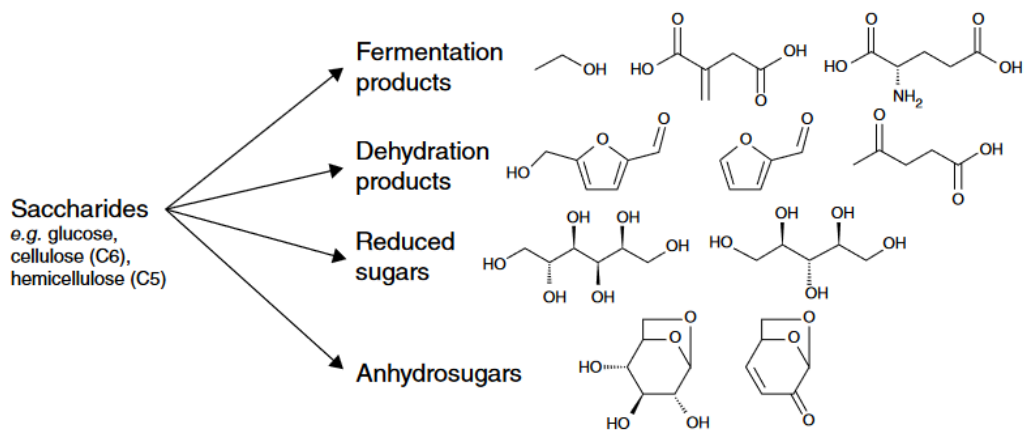


Figura 5. Composti ad elevato valore aggiunto ottenibili da saccaridi prodotti dall'idrolisi di biomasse.

L'emicellulosa è maggiormente sensibile all'idrolisi rispetto alla cellulosa ed è quindi tipicamente idrolizzata nei pretrattamenti della lignocellulosa. Esistono diversi processi di idrolisi catalizzata per l'emicellulosa, nei quali vengono utilizzati acidi (minerali e organici), enzimi e catalizzatori metallici e supportati. Gli zuccheri di maggiore interesse in questo materiale sono i pentosi, in quanto possono essere trasformati in furfurale. Questo composto è di grande interesse economico ed applicativo poiché può essere convertito a sua volta in sostanze chimiche dal valore aggiunto, come il 2-metiltetraidrofurano, l'etil levulinato e l'acido furoico. [13,14]

Le condizioni per l'idrolisi della cellulosa in glucosio sono più severe di quelle richieste per l'idrolisi dell'emicellulosa. Tali condizioni spesso portano a sottoprodotti indesiderati, come zuccheri isomerici (fruttosio, mannosio) e derivati del furano (5-idrossimetilfurfurale, furfurale), che possono inibire processi di fermentazione successivi. Come per l'emicellulosa, l'idrolisi della cellulosa può essere ottenuta utilizzando enzimi, acidi (minerali e organici), catalizzatori metallici e supportati [15,16].

In alternativa alla saccarificazione, è possibile ottenere direttamente *platform molecules* dalla conversione chimica e/o termica dei polisaccaridi. La produzione di furani e dei loro derivati (furfurale, HMF, clorometilfurfurale, acido levulinico) richiede condizioni più drastiche per promuovere sia l'idrolisi che la disidratazione e ciò si ottiene utilizzando catalizzatori acidi eterogenei o idrosolubili, o mediante l'applicazione di liquidi ionici. Questo approccio può ridurre sostanzialmente i costi, eliminando la necessità di pretrattamenti di saccarificazione o solubilizzazione [17].

Il processo Biofine è un esempio di processo industriale in cui la biomassa lignocellulosica può essere convertita direttamente in acido levulinico, furfurale ed acido formico (Figura 6) [18].

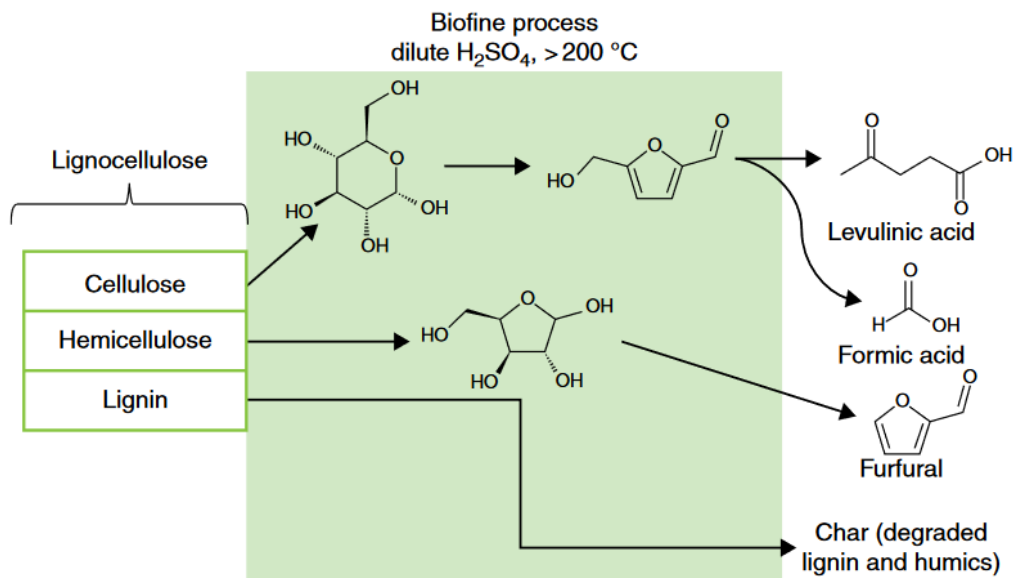


Figura 6. Processo Biofine per la produzione di furfurale, acido levulinico e formico.

Utilizzando acido solforico diluito, a temperature da 190 a 220 °C e con tempi di reazione brevi (da secondi a minuti), la cellulosa viene convertita inizialmente in HMF ed in seguito ad acido levulinico, producendo acido formico come sottoprodotto. Il furfurale prodotto è il risultato della disidratazione delle unità di xilosio dell'emicellulosa. La combustione della lignina residua degradata (char) e delle sostanze umiche fornisce parte dell'energia, necessaria per il processo [18].

1.3. Furfurale

Il furfurale è un composto organico eterociclico di formula condensata $C_5H_4O_2$, che contiene una funzione aldeidica legata in posizione 2 dell'anello furanico (Figura 7).

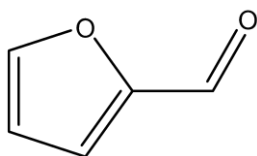


Figura 7. Struttura del furfurale.

La sostanza pura si presenta, a temperatura ambiente, come un liquido incolore e dall'odore di mandorla.

Il furfurale è prodotto comunemente dalla disidratazione acido-catalizzata degli zuccheri pentosi derivanti dal trattamento dell'emicellulosa, in particolare dallo xilosio. Gli agenti chimici impiegati nel processo possono essere acidi inorganici, come l'acido solforico o cloridrico, o anche catalizzatori acidi di vario genere, come zeoliti, resine funzionali e metalli di transizione (Figura 8) [19,20,21].

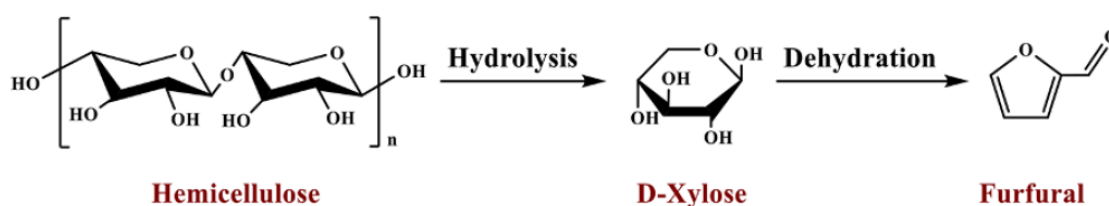


Figura 8. Sintesi del furfurale a partire dall'emicellulosa.

L'origine del suo nome si deve al chimico britannico George Fownes che nel 1845, dalla digestione acida della crusca (in latino *furfur*), ottenne una sostanza chimica dall'aspetto oleoso di formula $C_5H_4O_2$. La produzione su scala industriale di questa sostanza ebbe origine nel 1922, quando la Quaker Oats Company, nota azienda americana alimentare specializzata nella produzione di fiocchi d'avena, ottenne il furfurale mediante il trattamento acido degli scarti dell'avena [22].

Oggi, il furfurale è un prodotto di origine biologica fondamentale per l'industria chimica, in quanto è un precursore ideale per la produzione di sostanze importanti dal punto di vista tecnologico, come biocarburanti, solventi, polimeri, resine, ecc. [23,24] La presenza di un gruppo aldeidico e l'aromaticità dell'anello furanico rendono il composto reattivo nei processi di idrogenazione, ossidazione, apertura dell'anello, decarbonilazione, ed altri ancora (Figura 9) [22,28].

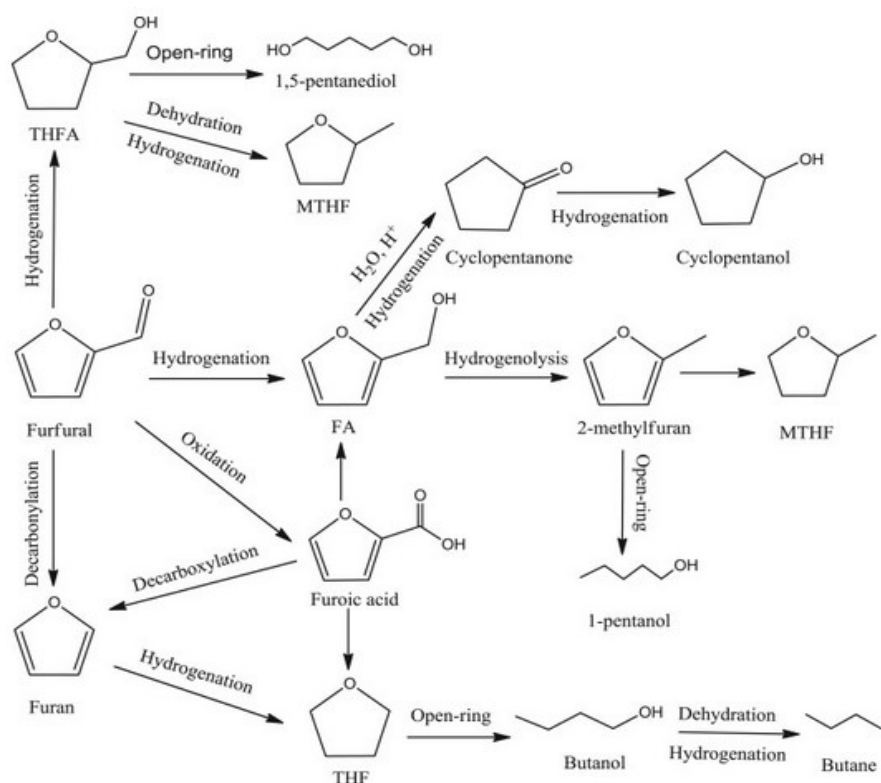


Figura 9. Principali reazioni di conversione del furfurale in prodotti ad elevato valore aggiunto.

Un'ulteriore caratteristica importante del furfurale è la sua suscettibilità al processo di resinificazione. Infatti, per riscaldamento, il furfurale subisce reazioni di autocondensazione sia in ambiente acido che alcalino. Nella fase iniziale della polimerizzazione il furfurale può subire due diverse reazioni di autocondensazione: formazione dell'aldeide difurilchetonica e dialdeide trifurilica (Figura 10).

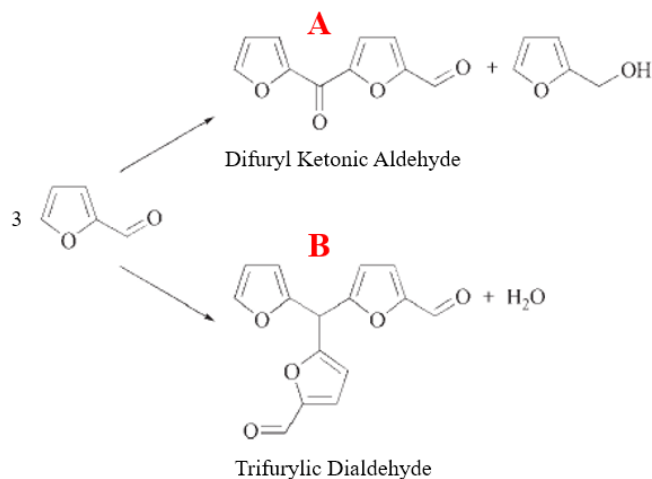


Figura 10. Prodotti di autocondensazione del furfurale.

Il trimero (B) può dare luogo a ulteriori reazioni di polimerizzazione, che portano alla formazione di polimeri reticolati neri, ossia di ummine [25, 50].

1.4. Alcol furfurilico

L'alcol furfurilico, di formula condensata $C_5H_6O_2$, è un derivato furanico che presenta in posizione 2 un gruppo idrossimetilico (Figura 11). A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore e dall'odore aromatico [22].

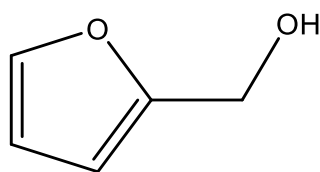


Figura 11. Struttura dell'alcol furfurilico.

L'alcol furfurilico è il principale prodotto di conversione del furfurale: si stima, infatti, che circa il 60% di furfurale prodotto globalmente ogni anno venga destinato alla produzione di questo composto. Tipicamente l'alcol furfurilico viene ottenuto mediante l'idrogenazione del furfurale in fase liquida o vapore (Figura 12).

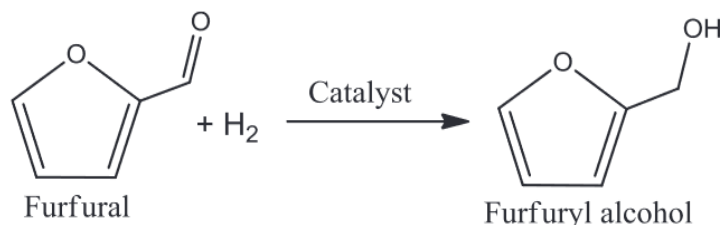


Figura 12. Conversione di furfurale in alcol furfurilico mediante idrogenazione catalitica.

In entrambi i processi, a causa della selettività limitata verso l'alcol, si rende necessaria la presenza di un catalizzatore. Sebbene l'industria del furano abbia impiegato per anni la cromite rameica ($2CuO \cdot Cr_2O_3$) come catalizzatore, sono stati proposti in letteratura molti catalizzatori privi di rame e cromo con prestazioni migliori [26]. Infatti, in anni recenti sono stati studiati e sviluppati nuovi processi catalitici che impiegano catalizzatori eterogenei e omogenei a base metalli nobili (Pd, Pt, Ru, ecc.) e non-nobili (Cu, Co, Ni, Zr, ecc.) [27]. Il vantaggio dei primi risiede nell'elevata attività ed efficienza catalitica in condizioni di reazione blande, ma, essendo materiali costosi, è necessario che venga ottimizzato il loro processo di recupero [27].

L'alcol furfurilico è un monomero molto importante per la sintesi delle resine furaniche, ampiamente utilizzate nei materiali compositi a matrice polimerica termoidurente, nei cementi, negli adesivi, nei rivestimenti e nelle resine da colata per operazioni di fonderia. Questa sostanza viene anche utilizzata come diluente non reattivo per resine epossidiche, come additivo per le resine fenoliche e ureiche, e come coating protettivo per materiali in legno. L'alcol furfurilico è anche un importante intermedio per la produzione di prodotti di idrogenazione, come il 2-metilfurano, un potenziale carburante alternativo con migliori prestazioni di combustione e numero di ottani più elevato (Research Octane Number; RON = 103) rispetto a quello della benzina (RON = 96,8) [27,28].

1.5. Catalizzatori eterogenei supportati su nanotubi di halloysite

Come accennato nei paragrafi precedenti, lo sviluppo di catalizzatori che permettano di accedere alle reazioni sopra descritte è un fondamentale obiettivo per lo sviluppo di una filiera chimica più sostenibile. Prima di descrivere in maggior dettaglio i componenti studiati per il disegno di un catalizzatore eterogeneo, è necessario introdurre alcuni concetti legati alla catalisi.

Un catalizzatore è una specie chimica, o una combinazione di più composti, che aumenta la velocità di una reazione chimica. Tale fenomeno è dovuto all'interazione fra il catalizzatore e le molecole di reagente (o substrato): si formano nuovi cammini di reazione, caratterizzati da una minore energia di attivazione, E_a , rispetto alla reazione non catalizzata, generalmente resi possibili grazie alla variazione della distribuzione elettronica nelle molecole di reagente mediata dal catalizzatore. Nell'equazione stechiometrica di una reazione chimica il catalizzatore non compare, in quanto lo si ritrova inalterato a fine reazione. La natura ciclica della trasformazione del catalizzatore implica che non viene consumato durante la reazione, a meno che non partecipi a reazioni secondarie indesiderate, e che quindi il suo contributo alla variazione di energia libera di Gibbs, ΔG (o ΔG°), della reazione è nullo, ossia non ne modifica l'equilibrio termodinamico. Per questo motivo non è solitamente necessario l'impiego di grandi quantità catalizzatore: una singola molecola/unità catalitica dovrebbe sostenere di per sé un gran numero di cicli catalitici. La bontà di un catalizzatore in un determinato processo chimico viene, quindi, valutata mediante i seguenti parametri:

- *TON (Turn Over Number)*: numero di cicli catalitici sostenuti da una singola unità di catalizzatore; consente di valutare l'efficienza e la stabilità del catalizzatore nel sistema;
- *TOF (Turn Over Frequency)*: numero di cicli catalitici sostenuti da una singola unità di catalizzatore nell'unità di tempo; permette di esprimere l'attività e la velocità del catalizzatore nel sistema.

I catalizzatori sono generalmente raggruppati in due principali categorie:

- *Omogenei*: il catalizzatore si trova nella stessa fase dei reagenti e prodotti;
- *Eterogenei*: il catalizzatore, i reagenti ed i prodotti appartengono a fasi differenti.

Tipicamente, i processi di catalisi omogenea sono sinonimo di reazioni in soluzioni liquide, ad eccezione di alcune reazioni caratteristiche della chimica atmosferica. D'altro canto, i processi di catalisi eterogenea riguardano reazioni all'interfase di sistemi solido-gas o solido-liquido, dove la fase solida è rappresentata dal catalizzatore e quella liquida o gassosa corrispondente ai reagenti e prodotti.

I processi di recupero dei catalizzatori omogenei risultano spesso molto complessi, data la presenza delle specie chimiche nella stessa fase della soluzione reagente. Viceversa, i catalizzatori eterogenei possono essere recuperati mediante filtrazione, nel caso in cui si ritrovino in sospensione in una soluzione di reazione, oppure non necessitano di alcun metodo di separazione se risultano immobilizzati su un letto fisso.

Nel presente lavoro di Tesi sono stati sviluppati catalizzatori eterogenei, a base di Platino metallico supportato su nanotubi di halloysite, per promuovere la reazione di idrogenazione del furfurale ad alcol furfurilico. Questi materiali nanostrutturati verranno descritti nei successivi Paragrafi 1.5.1 e 1.5.2.

1.5.1. Nanoparticelle metalliche

I catalizzatori eterogenei presi in considerazione sono costituiti essenzialmente da due componenti: una parte attiva, rappresentata in genere da nanoparticelle metalliche, ed un supporto, ossia un materiale su cui viene depositata la componente attiva.

Tanto più piccole sono le dimensioni di una particella metallica, tanto più elevato è il rapporto fra l'area superficiale ed il suo volume, ossia viene massimizzata la quantità di atomi superficiali attivi cataliticamente rispetto alla quantità di atomi nel bulk. Per poter ottenere particelle di dimensioni minori è necessario adottare strategie di riduzione di ioni

metallici in condizioni controllate ed in presenza di opportuni additivi per la stabilizzazione delle nanoparticelle in crescita.

Il supporto ha il ruolo fondamentale di facilitare la separazione a fine reazione, oltre che di offrire strategie alternative di stabilizzazione delle nanoparticelle, evitandone i fenomeni di aggregazione o sinterizzazione, come la coalescenza o l'*Ostwald ripening*, mantenendole disperse su tutta la sua superficie. Questo effetto di stabilizzazione è tanto più efficace tanto più l'area superficiale del supporto è elevata. L'interazione fra il supporto e la componente attiva può inoltre essere determinante nel processo catalitico, ad esempio inibendo eventuali avvelenamenti del catalizzatore o facilitando il trasporto di massa del substrato ai siti attivi [52-55].

Per quanto riguarda la reazione di interesse, l'idrogenazione del furfurale, le nanoparticelle metalliche possono portare a diversi prodotti (Figura 13), la cui selettività dipende dalle condizioni e dalla natura del catalizzatore impiegati, che possono promuovere anche la riduzione dei doppi legami. Esistono, tuttavia, diversi esempi di catalizzatori metallici e bimetallici che possono condurre al solo alcol furfurilico con resa e selettività elevate [56-58].

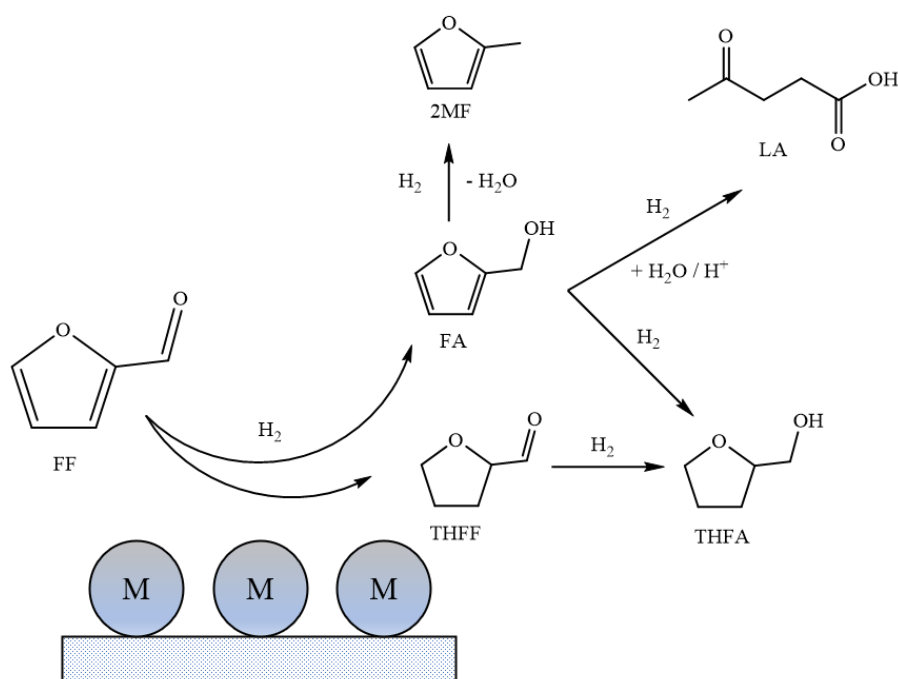


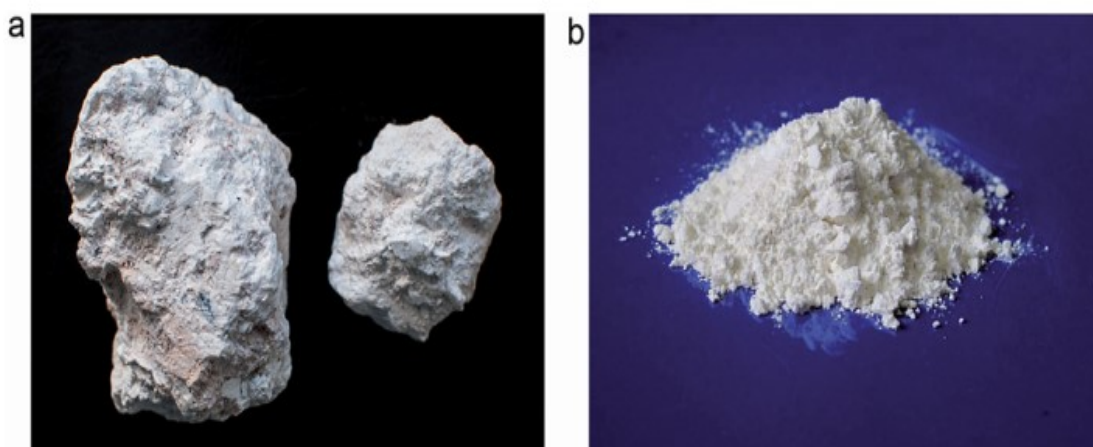
Figura 13. Rappresentazione schematica delle possibili vie di reazione per l'idrogenazione in fase liquida del furfurale in condizioni blande in presenza di nanoparticelle metalliche supportate (M = metallo; FF = furfurale; 2MF = 2-metilfurano;

FA = alcol furfurilico; THFF = tetraidrofurfurale; LA = acido levulinico; THFA = alcol tetraidrofurfurilico).

Il Platino è riconosciuto come il metallo più attivo per le reazioni di idrogenazione. Catalizzatori di Pt sono stati applicati con successo nell'idrogenazione selettiva in fase liquida di aldeidi e chetoni agli alcoli corrispondenti. Tuttavia, per ottenere il prodotto desiderato con una buona resa sono spesso necessarie pressioni e temperature elevate, il che porta alla necessità di utilizzare apparecchiature ad alta pressione. In alternativa, è necessaria una grande quantità di Pt nel caso in cui la reazione possa essere eseguita in condizioni atmosferiche. Pertanto, la progettazione di nuovi catalizzatori eterogenei per l'idrogenazione di composti carbonilici come il furfurale, con un'elevata attività e selettività, capaci di lavorare in condizioni blande è ancora una grande sfida.

1.5.2. Nanotubi di halloysite

Poiché il Platino è un metallo costoso, occorre optare per supporti facilmente reperibili a basso costo. L'halloysite, o argilla di halloysite, è un minerale comunemente presente in natura, il cui nome è stato coniato dal chimico francese Pierre Berthier in onore del geologo belga Omalius d'Halloy, che per primo la scoprì in un giacimento di piombo e zinco ad Angleur in Belgio. È un prodotto che ha origine dal trattamento idrotermale delle rocce ed i suoi giacimenti sono presenti in tutto il mondo, in modo particolare in paesi come la Cina, Sud America, Nuova Zelanda, Turchia e Francia [29]. Il materiale grezzo estratto segue un processo di macinazione al fine di ricavarne una polvere fine, adatta alla successiva commercializzazione ed impiego (Figura 14).



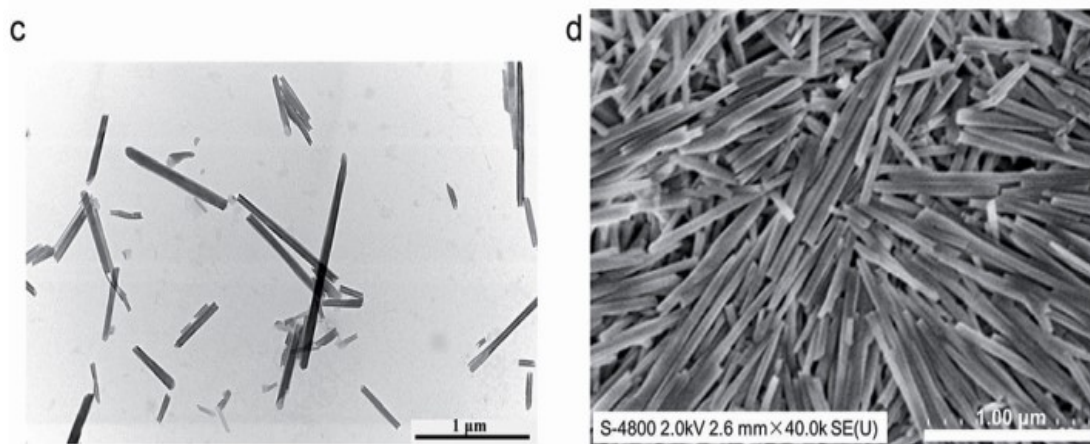


Figura 14. (a) Argilla di halloysite grezza; (b) polvere fine di halloysite; (c) immagine TEM dei nanotubi; (d) immagine SEM dei nanotubi [31].

L'halloysite presenta una grande varietà morfologica ed esiste in forma tubulare, sferoidale, piatta, cilindrica ed in altre strutture irregolari. Questa variabilità viene attribuita a diversi fattori, fra cui la diversa struttura cristallina, il grado di alterazione, la composizione chimica e l'effetto della disidratazione. Quella tubolare, più comunemente nota come “nanotubo di halloysite” (Halloysite Nano Tube, HNT), risulta la forma di maggior valore economico ed interesse applicativo (Figura 14 c-d) [30]. Il prezzo degli HNT è piuttosto basso in quanto è molto abbondante ed il suo valore può variare da 600 a 3000 \$ per tonnellata, a seconda delle applicazioni [31].

Gli HNT sono alluminosilicati di composizione chimica simile alla caolinite, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (con $n = 0$ o 2) [32]. La struttura degli HNT è rappresentata da due elementi costitutivi di base: un piano formato da ottaedri di idrossido di alluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ed uno da tetraedri di ossido di silicio, SiO_4 , che descrivono l'unità strutturale a due strati (Figura 15). La forma tubolare ha modo di esistere attraverso un difetto reticolare che consente il ripiegamento ed arrotolamento dei due strati fra di loro a formare una complessiva struttura multistrato. La superficie esterna è perciò costituita dallo strato di ossido di silice, Si-O-Si, mentre quella interna da alluminoli, Al-OH [33]. Diversamente dalla struttura della caolinite, gli HNT presentano un monostrato di molecole d'acqua situato tra i due piani adiacenti di Al e Si, che dà origine alla forma idrata, chiamata “halloysite-10 Å” ($\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $n = 2$). L'acqua interstrato è facilmente rimuovibile riscaldando il materiale al di sopra dei 100 °C o eventualmente sottovuoto, producendo così la forma disidratata denominata "halloysite-7 Å" (con $n =$

0), o “meta-halloysite”, con una minore spaziatura fra i piani [34]. Negli HNT è inoltre presente una certa quantità di gruppi idrossilici, come alluminoli (Al-OH) e silanoli (Si-OH), localizzati principalmente nel lume e nelle superfici interne interstrato dei nanotubi, ed in minore presenza distribuiti sulle superfici esterne e sui bordi.

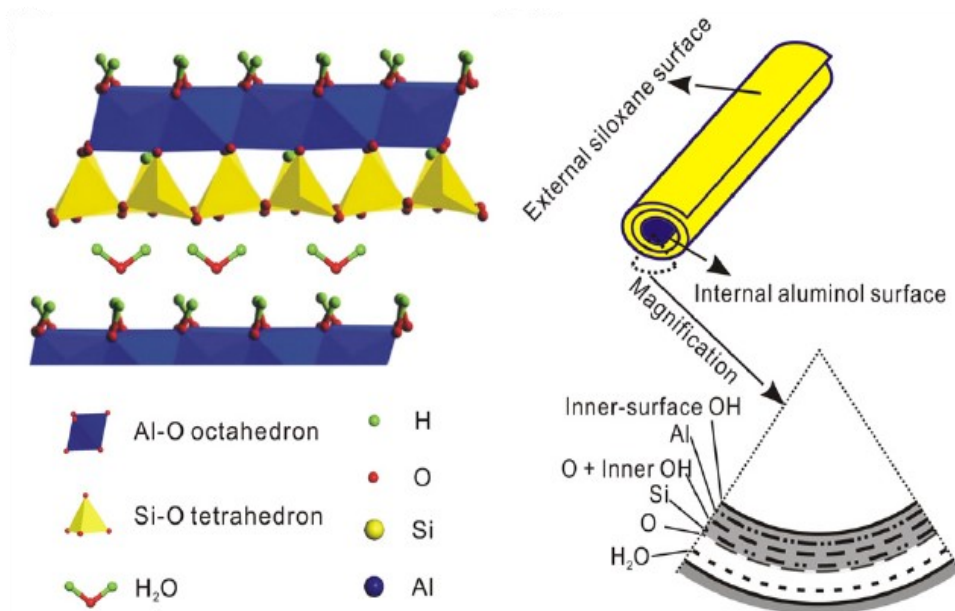


Figura 15. Struttura cristallina dell’halloysite (10 Å) e particolare della struttura [35].

Tra le caratteristiche interessanti dei nanotubi di halloysite, vi è la presenza di numerosi siti acidi di Lewis sulle superfici, ma anche di gruppi ossidrilici che possono essere funzionalizzati con diversi leganti [36]. A differenza di altre tipologie di nanotubi, gli HNT si dimostrano più facilmente funzionalizzabili, grazie alle cariche presenti sia sulla superficie esterna che interna (nel lume) del tubo. In particolar modo, lo strato interno di Al, carico positivamente, consente interazioni con specie anioniche, viceversa quello esterno di Si favorisce quelle con specie cationiche. Inoltre, i gruppi ossidrilici possono ulteriormente essere utili alla funzionalizzazione dei nanotubi con gruppi leganti organici attraverso veri e propri legami covalenti (es. grafting con organosilani). Quest’ultimi aumentano notevolmente le possibilità di applicazioni versatili, dall’impiego come carrier di farmaci all’utilizzo per reazioni di catalisi eterogenea [37,38].

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1. Reagenti utilizzati

Nella Tabella 1 sono riportati i reagenti ed i solventi impiegati nel lavoro di Tesi.

Tabella 1. Reagenti e solventi impiegati nel lavoro di Tesi.

| Nome | Formula | PM (g/mol) | Densità (g/mL) | Produttore |
|--|--|---------------|-------------------|--------------------|
| Acido cloridrico 37% | HCl | 56.46 | 1.2 | Sigma-Aldrich |
| Acido cloroaurico | HAuCl ₄ ·3H ₂ O | 393.83 | - | Sigma- Aldrich |
| Acido cloroplatinico | H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O | 517.90 | - | Strem Chemicals |
| Acido nitrico ≥65% | HNO ₃ | 63.01 | 1.51 | Sigma-Aldrich |
| Acido solforico 95-98% | H ₂ SO ₄ | 98.08 | 1.83 | Sigma-Aldrich |
| N-(2-amminoetil)-3- amminopropiltrimetossisilano (AEAPTMS) | H ₂₂ N ₂ C ₈ SiO ₃ | 222.36 | 1.02 | Sigma-Aldrich |
| Anisolo | C ₇ H ₈ O | 108.14 | 0.995 | Sigma-Aldrich |
| (3-amminopropil)trietossisilano (APTES) | H ₂₃ NC ₉ SiO ₃ | 221.37 | 0.95 | Sigma-Aldrich |
| Bromuro di potassio | KBr | 119.00 | - | Merck |
| Etanolo ≥99.5% | C ₂ H ₆ O | 46.07 | 0.791 | Carlo Erba |
| Furfurale | C ₅ H ₄ O ₂ | 96.08 | 1.16 | Sigma-Aldrich |
| Halloysite nanoclay | H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂ ·2H ₂ O | 294.19 | 2.53 | Aldrich |
| Idrogeno | H ₂ | 2.02 | - | Air Liquide |
| Metanolo ≥99.5% | CH ₄ O | 32.04 | 0.79 | Carlo Erba |
| Perossido d'idrogeno 30% | H ₂ O ₂ | 34.01 | 1.45 | Merck |
| Toluene anidro | C ₇ H ₈ | 92.14 | 0.865 | Sigma-Aldrich |

2.2. Strumenti utilizzati

In Tabella 2, viene elencata la strumentazione impiegata in questo lavoro di Tesi.

Tabella 2. Strumenti utilizzati.

| Strumento | Modello | Produttore |
|------------------------|--------------------|-------------------|
| FT-IR | FT-IR-4100 | Jasco |
| TGA | TA Waters Q5000 IR | TA Instruments |
| Pompa HPLC | LC-9A | Shimadzu |
| H-Cube | HC-2.SS | ThalesNano |
| Gas Module | - | ThalesNano |
| Pompa HPLC | Smartline Pump 100 | Smartline |
| Refrigeratore | K20 | Thermo Haake |
| Gas-cromatografo | GC-2014 | Shimadzu |
| Generatore di Idrogeno | HyGen 400 | Claind |

2.3. Preparazione catalizzatori

2.3.1. Attivazione nanotubi di halloysite

In un cilindro da 50 mL viene preparata la miscela Piraña con 35 mL di H₂SO₄ concentrato e 15 mL di H₂O₂ 30% (rapporto 7:3 in volume). Una quantità pari a 5 g di HNTs viene inserita in un pallone da 250 mL, munito di ancoretta magnetica, in cui viene successivamente versata lentamente la soluzione acida, ottenendo così una dispersione del solido. La reazione viene condotta a riflusso per un'ora, alla temperatura di 90 °C sotto agitazione magnetica. Dopo aver lasciato raffreddare a temperatura ambiente, il prodotto ottenuto viene lavato con tre aliquote da 20 mL di acqua deionizzata e filtrato su gooch G4. Il solido viene essiccato in stufa alla temperatura di 110 °C per 24 ore. Il prodotto asciutto, denominato pHNT, viene infine recuperato e riposto in essiccatore.

2.3.2. Funzionalizzazione con APTES

In un pallone a tre colli, munito di ancoretta magnetica, vengono inseriti 1.5 g di pHNT. Si sigilla il pallone, si fluisce azoto e si aggiungono 50 mL di toluene anidro e si sonica

per circa 30 minuti. Si aggiungono 3 mL (13 mmol) di APTES con una siringa e si scalda a riflusso alla temperatura di 120 °C con un bagno d'olio, sotto agitazione magnetica ed in flusso d'azoto per 24 ore. Si filtra il prodotto su un filtro gooch G4 e si lava con tre aliquote da 5 mL di toluene ed una di metanolo. Il prodotto, pHNT-AP, viene seccato in stufa a 120 °C per circa 20 ore e conservato in essiccatore. L'apparecchiatura utilizzata per la sintesi è riportata in [Figura 16](#).

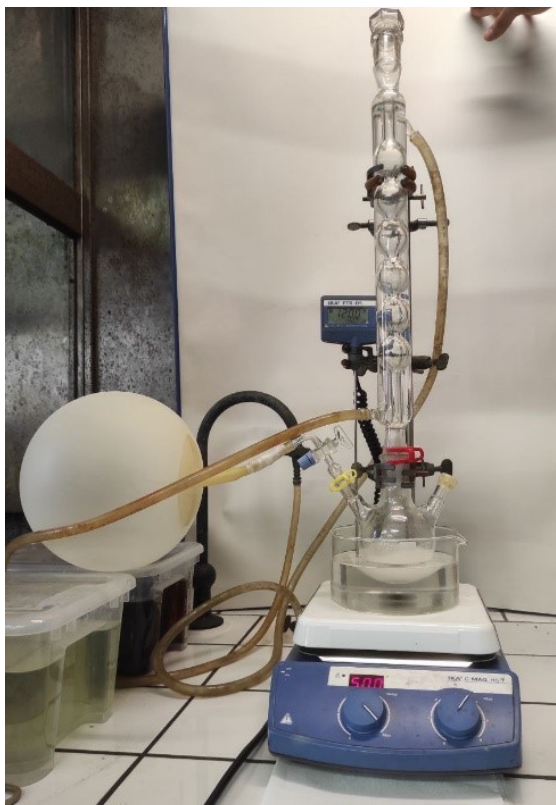


Figura 16. Apparato strumentale utilizzato per la funzionalizzazione dei nanotubi di halloysite attivati.

2.3.3. Funzionalizzazione con AEAPTMS

In un pallone a tre colli, munito di ancoretta magnetica, vengono inseriti 1.4 g di pHNT. Si sigilla il pallone, si fluisce azoto e si aggiungono 50 mL di toluene anidro e si sonica per circa 30 minuti. Si aggiungono 2.6 mL di (12 mmol) AEAPTMS con una siringa e si scalda a riflusso alla temperatura di 120 °C con un bagno d'olio, sotto agitazione magnetica ed in flusso d'azoto per 24 ore. Si filtra il prodotto su un filtro gooch G4 e si lava con tre aliquote da 5 mL di toluene ed una di metanolo. Il prodotto, pHNT-AE, viene seccato in stufa a 120 °C per circa 20 ore e conservato in essiccatore. Il set-up utilizzato per la sintesi è riportato in [Figura 16](#).

2.3.4. Metallazione dei nanotubi funzionalizzati e generazione delle nanoparticelle

Per ciascuna tipologia di supporti funzionalizzati, le quantità di pHNT-L (con L corrispondente al legante APTES o AEAPTMS), indicate in [Tabella 3](#) vengono poste in una beuta da 250 mL e successivamente si aggiungono 50 mL di acqua deionizzata. In un becher da 20 mL una quantità di precursore metallico, pari a circa il 2% in peso del pHNT-L, viene sciolta in 10 mL di acqua deionizzata, agitando manualmente la soluzione fino a completa dissoluzione del soluto. La soluzione acquosa di precursore viene addizionata alla sospensione di pHNT-L. La sospensione viene lasciata reagire sotto blanda agitazione meccanica, per circa tre giorni. La miscela viene filtrata su un gooch G4: il solido viene lavato con quattro aliquote da 10 mL di acqua deionizzata e le acque madri e di lavaggio recuperate. Il solido risultante viene recuperato ed inserito in una beuta da 250 mL. In un becher da 50 mL viene preparata una soluzione di NaBH₄ sciogliendo 250 mg con 20 mL di acqua deionizzata. La soluzione riducente viene versata nella beuta e viene mantenuto il sistema sotto agitazione meccanica per due ore. La miscela viene filtrata su un gooch G4: il solido viene lavato con quattro aliquote da 10 mL di acqua deionizzata e le acque di lavaggio recuperate. Il prodotto ottenuto viene essiccato in stufa a 120 °C per 24 ore e riposto in essiccatore. In [Figura 17](#) sono riportati i dettagli del processo di metallazione.

Tabella 3. Quantità pesate di supporto e precursore metallico per l'ottenimento dei catalizzatori.

| Supporto | Precursore metallico | Peso supporto (g) | Peso precursore (g) | Prodotto |
|----------|---|-------------------|---------------------|------------|
| pHNT-AP | H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O | 0.7043 | 0.0383 | pHNT-AP-Pt |
| pHNT-AE | H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O | 0.4005 | 0.0234 | pHNT-AE-Pt |

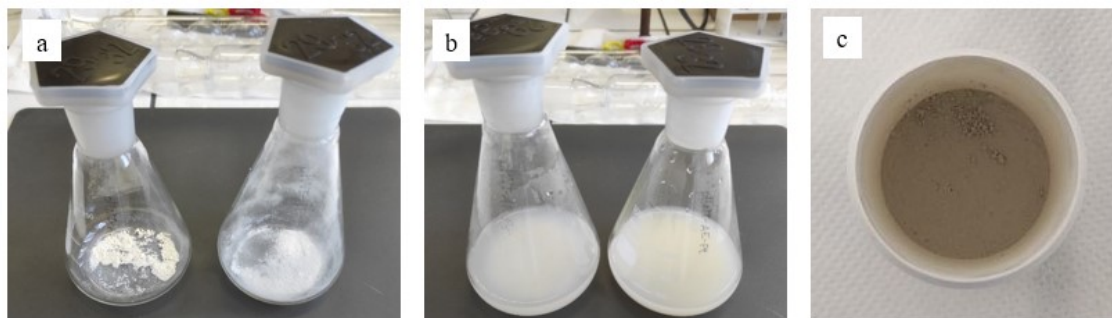


Figura 17. [a] pHNT funzionalizzati con APTES e AEAPTMS; [b] miscele di pHNT-L e precursore metallico del platino; [c] pHNT-L funzionalizzati con nanoparticelle di Pt ottenute mediante riduzione con NaBH_4 .

È stato inoltre sviluppato un protocollo ottimizzato per la produzione di nanoparticelle di Pt supportate su pHNT-AP, denominato pHNT-AP-Pt-Plus. Si pesano 0.4036 g di pHNT-AP in una beuta da 250 mL cui vengono versati 50 mL di acqua deionizzata. In un becher da 20 mL vengono pesati 0.0238 g di H_2PtCl_6 , pari a circa il 2% in peso del pHNT-L, e sciolti in 10 mL di acqua deionizzata, agitando manualmente la soluzione fino a completa dissoluzione del soluto. La soluzione acquosa di precursore viene addizionata alla sospensione di pHNT-AP e la sospensione viene lasciata reagire, sotto vigorosa agitazione, per due ore. In un becher da 50 mL viene preparata una soluzione di NaBH_4 sciogliendo 250 mg con 20 mL di acqua deionizzata. La soluzione riducente viene versata nella beuta e viene mantenuto il sistema sotto agitazione meccanica per due ore. La miscela viene filtrata su un gooch G4 ed il solido viene lavato con quattro aliquote da 10 mL di acqua deionizzata. Il prodotto ottenuto viene essiccato in stufa a 120 °C per 24 ore e riposto in essiccatore.

2.4. Analisi FT-IR

I prodotti ottenuti dopo ogni passaggio sintetico vengono analizzati mediante spettroscopia IR. In un mortaio vengono mescolati una punta di spatola di campione e tre punte di spatola di KBr, precedentemente essiccato in stufa a 110 °C per 24 ore. La miscela viene macinata con un pestello fino ad ottenere una polvere fine e con una pressa si creano le pastiglie per la successiva analisi. I parametri utilizzati per la raccolta degli spettri sono: 32 scansioni, risoluzione 4 cm^{-1} , intervallo spettrale 400-4000 cm^{-1} .

2.5. Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica dei nanotubi di halloysite attivati e funzionalizzati con i leganti organici, pHNT-L, è stata condotta in flusso di azoto, per garantire la misurazione dei campioni in atmosfera inerte, e si è applicata la rampa termica descritta come segue:

- Equilibrio a 100 °C;
- Isoterma per 5 minuti;
- Incremento 10 °C/min fino a 950 °C;

2.6. Impaccamento del catalizzatore nelle cartucce

Le caratteristiche delle due tipologie di cartucce in acciaio inox impiegate per i test catalitici in flusso (Figura 18) sono riportate in Tabella 4.

Tabella 4. Caratteristiche delle cartucce per i test catalitici.

| Specifiche | 30 mm | 70 mm |
|---------------------------------|-------|-------|
| Lunghezza (mm) | 30 | 70 |
| Lunghezza letto catalitico (mm) | 24 | 64 |
| Diametro interno (mm) | 4 | 4 |
| Capacità effettiva (mL) | 30.1 | 80.4 |

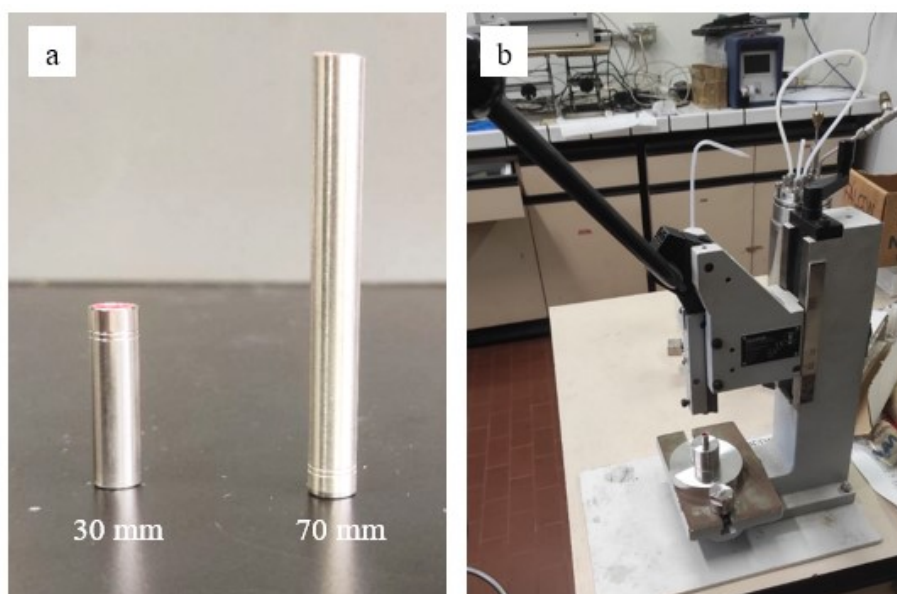


Figura 18. [a] Cartucce per catalizzatori da 30 e 70 mm [b] strumento per la chiusura delle cartucce.

Per un ideale impaccamento della cartuccia è necessario che il catalizzatore inserito nel serbatoio sia secco, di granulometria fine e quanto più uniforme. La disomogeneità nelle dimensioni può inficiare l'impaccamento, con la formazione di spazi vuoti e/o cammini preferenziali.

Si osserva empiricamente che la quantità di nanotubi di halloysite che si può inserire nelle cartucce è di 150-200 g per quelle da 30 mm a circa 450 g per le 70 mm. Viene quindi pesata una quantità di solido in eccesso almeno il 50% maggiore di quella indicata, eventualmente recuperabile al termine del processo di impaccamento. Al serbatoio viene avvitato l'alloggiamento contenente la cartuccia precedentemente pulita, seccata, chiusa da un lato e pesata esattamente (Figura 19).

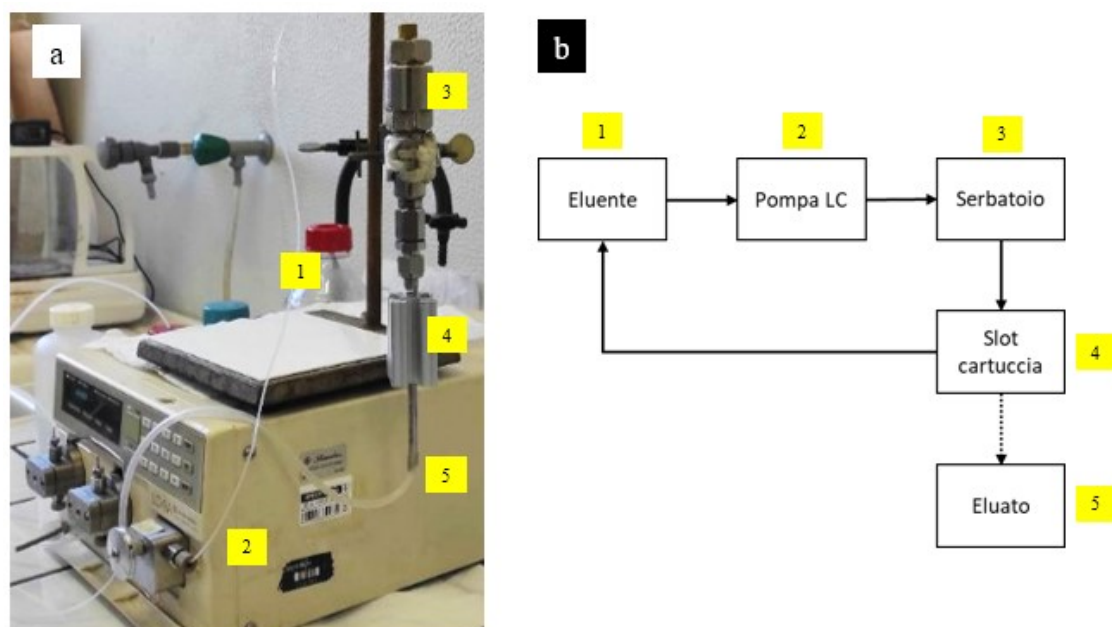


Figura 19. [a] sistema impiegato per l'impaccamento delle cartucce con il catalizzatore [b] rappresentazione schematica delle varie parti del set-up.

Utilizzando la pompa HPLC, si eluisce etanolo con un flusso di 0.2 mL/min per circa 20 ore attraverso il serbatoio, che spinge il solido nella cartuccia. Il solvente scelto per l'impaccamento è lo stesso impiegato nei test catalitici. La cartuccia viene rimossa e seccata in stufa a 110 °C per 24 ore.

La quantità di catalizzatore inserito nella cartuccia può essere determinata per differenza, pesando il catalizzatore rimasto nel serbatoio, oppure facendo seccare il catalizzatore

impaccato in stufa, ricavando la quantità presente dalla differenza fra il peso della cartuccia riempita e vuota.

Nella Tabella 5 sono riportate le quantità di catalizzatore inserito nelle cartucce utilizzate nel corso del lavoro di Tesi.

Tabella 5. Quantità di catalizzatore impaccato in ciascuna cartuccia.

| N° cartuccia | Tipo | Catalizzatore | Peso inserito (g) |
|---------------------|-------------|----------------------|--------------------------|
| 1 | 30mm | pHNT-AP-Pt-Plus | 0.149 |
| 2 | 70mm | pHNT-AP-Pt | 0.369 |
| 3 | 30mm | pHNT-AE-Pt | 0.137 |
| 4 | 70mm | pHNT-AE-Pt | 0.306 |

2.7. Distillazione del furfurale

Il furfurale viene posto in un pallone di reazione munito di ancoretta magnetica ed immerso in un bagno a olio alla temperatura di circa 110 °C. Il pallone viene poi collegato ad un distillatore, costituito da una colonna di Vigreux e da un condensatore di Claisen raffreddato ad acqua. Il sistema viene mantenuto sottovuoto e collegato ad un pallone di raccolta, raffreddato con un bagno ad acqua e ghiaccio, per il recupero del distillato. La distillazione del furfurale viene mantenuta fino all'ottenimento di un liquido nero e viscoso all'interno della caldaia, oppure fino a raccogliere una quantità sufficiente di distillato, il quale si presenta di colore giallo pallido. Il pallone di raccolta contenente il distillato viene coperto con un foglio di alluminio, disareato flussando azoto per alcuni minuti ed infine conservato nel congelatore alla temperatura di -16 °C. Nella Figura 20 sono riportati l'apparecchiatura per la distillazione e l'aspetto del furfurale distillato di fresco e dopo alcune settimane di invecchiamento.

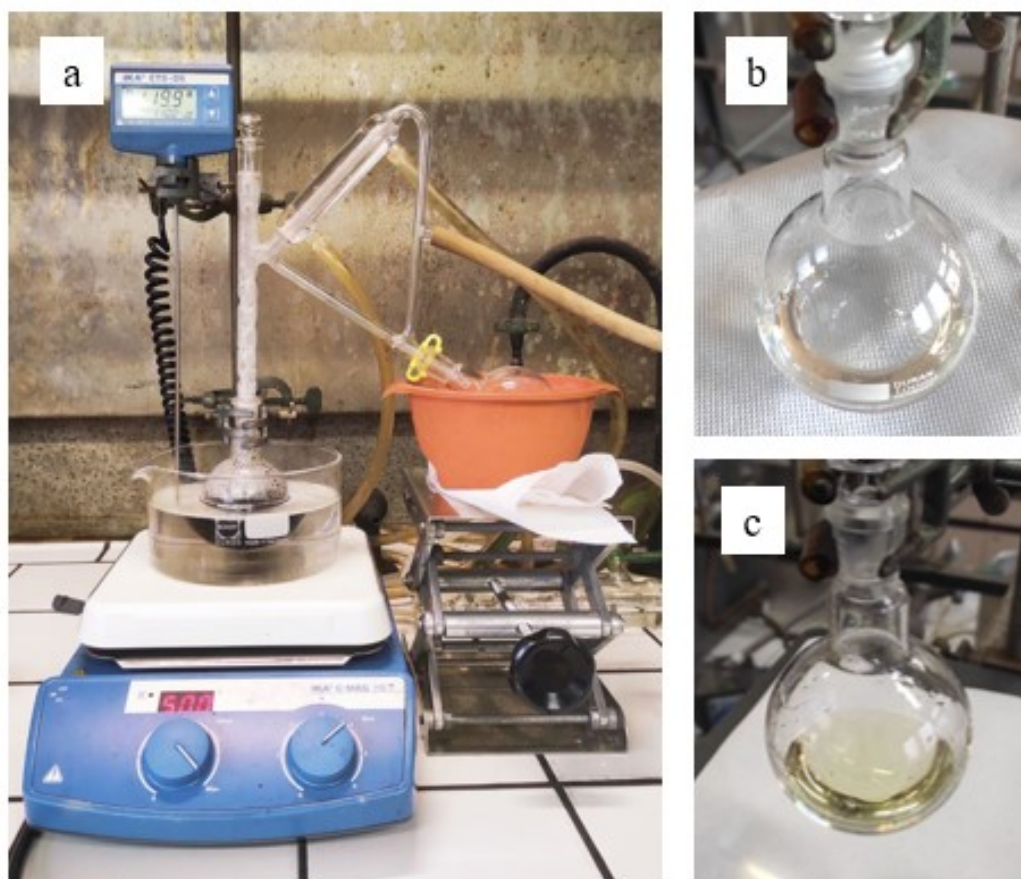


Figura 20. [a] Apparecchiatura per la distillazione del furfurale [b] furfurale appena distillato [c] furfurale dopo tre settimane dalla distillazione.

2.8. Preparazione della soluzione di reazione

La miscela di reazione per il test catalitico in flusso consiste in una soluzione 0.2 M di furfurale in etanolo: per 100 mL di soluzione si pesano in matraccio da 100 mL circa 1.92 g (0.02 mol) di furfurale, distillato di fresco, corrispondenti ad un volume di circa 1.7 mL, e si porta a volume con etanolo. La soluzione viene successivamente versata in una bottiglia per l'eluizione e riposta in congelatore a -16 °C, per rallentare la conversione del furfurale nel suo acetale. Nel caso sia già disponibile, è necessario controllare che la data di preparazione non sia superiore a tre settimane da quella d'effettivo utilizzo.

2.9. Test catalitici in condizioni di flusso continuo

L'apparato per il test catalitico è costituito principalmente da tre moduli: una pompa per HPLC, un Gas Module ed il reattore H-Cube ([Figura 21](#)).

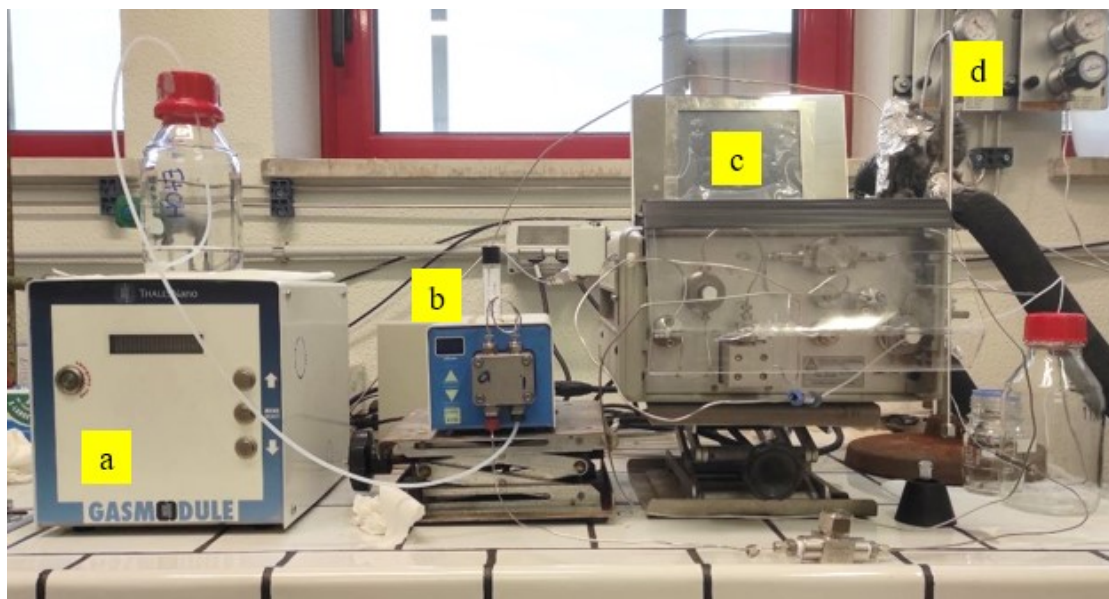


Figura 21. Strumentazione per reazione di catalisi in flusso continuo [a] gas module [b] pompa per HPLC [c] reattore [d] sistema refrigerante.

All'accensione del sistema si fa fluire l'eluente, etanolo, impostando la temperatura di 90 °C ed il flusso di eluente a 0.1-0.2 mL/min, senza flusso di idrogeno. Tale operazione consente di stabilizzare la strumentazione prima della reazione. Essendo l'alimentazione di gas reagente esterna, è necessario impostare il reattore in modalità "no hydrogen", in quanto non viene utilizzato il generatore di idrogeno presente nell'H-Cube. Per verificare la funzionalità della strumentazione, si collega il tubo che espelle il liquido in uscita dal reattore in un matraccio tarato e si attende il tempo necessario che venga riempito: nel caso in cui il volume erogato nel tempo non corrisponda al flusso impostato, è necessario valutare un'eventuale occlusione dei tubi (da prodotti polimerici formati in precedenti reazioni) oppure perdite di eluente dagli stessi (si raccomanda di fissare fermamente le giunzioni in ogni punto del sistema reattore prima di ogni esperimento). Avendo a disposizione un matraccio tarato da 3 mL, con un flusso di 0.2 mL/min ci si attende che venga raggiunto il volume dopo 15 minuti.

Parallelamente alla procedura di stabilizzazione degli strumenti è possibile collegare la bombola di idrogeno al sistema. Per assicurare la riproducibilità degli esperimenti, la pressione a monte del gas module deve essere di almeno 20 bar superiore rispetto alla pressione di lavoro. Nel Gas Module vengono impostate le condizioni relative alla pressione e al flusso del gas da erogare.

Completata la stabilizzazione del sistema e la verifica delle funzionalità, viene bloccato momentaneamente il flusso di eluente per poter scambiare la bottiglia di etanolo con quella di soluzione reagente. Quando viene riattivato il flusso di fase liquida si fa fluire anche il reagente gassoso: questo momento viene considerato come il tempo zero, rispetto al quale si determina l'intervallo temporale per i prelievi di miscela di reazione.

Seguendo il lavoro descritto da tesi precedenti [39], si è deciso di prelevare tre aliquote di miscela di reazione: il primo consiste nella soluzione reagente tal quale prelevata prima della reazione (tempo zero), il secondo dopo 100 minuti (1.40 h) ed il terzo dopo 150 minuti (2.30 h). La scelta di tali tempistiche è basata sull'osservazione sperimentale del raggiungimento a 1.40 h dello stato stazionario, conseguentemente le concentrazioni delle specie in soluzione nei due ultimi prelievi dovrebbero essere molto simili. Il prodotto viene raccolto in un pallone collegato ad un sistema di raffreddamento, alla temperatura di -9 °C: l'apparato condensa i vapori delle specie volatili, che altrimenti potrebbero lasciare la soluzione e quindi alterare le concentrazioni dei prodotti presenti nella miscela di reazione. Per ciascun campione si preleva un'aliquota di 1 mL con una pipetta graduata, cui vengono aggiunte con una pipetta Pasteur due gocce di anisolo, lo standard interno per la successiva analisi GC-FID. Le quantità di miscela di reazione e di standard cromatografico vengono determinate per pesata e ne viene stimato il volume totale approssimando la densità della soluzione a quella dell'etanolo, solvente della miscela di reazione. I campioni vengono infine conservati in congelatore a -16 °C per le analisi gascromatografiche.

2.10. Analisi gas-cromatografica delle miscele di reazione

Per analizzare la miscela di reazione si utilizza una colonna capillare Agilent: modello 1909N-126; lunghezza 60 m; diametro interno 0.53 mm; spessore film 1 mm; fase stazionaria polare (PEG). Come gas carrier si impiega idrogeno generato dallo strumento riportato nel Paragrafo 2.2, e come rivelatore viene utilizzato un Flame Ionization Detector (FID).

La rampa di temperatura scelta per l'analisi gas-cromatografica è stata sviluppata in un lavoro di Tesi precedente [39,40] e viene descritta come segue:

- isoterma a 50 °C per 4 minuti;
- incremento di 20 °C/minuto fino a 140 °C;

- isoterma a 140 °C per 5 minuti;
- rampa di 30 °C/minuto fino a 240 °C;
- isoterma a 240 °C per 2 minuti.

Nella Tabella 6 sono riportati i tempi di ritenzione dei composti identificati durante la corsa cromatografica.

Tabella 6. Tempi di ritenzione delle specie chimiche identificate.

| Specie | Tempo di ritenzione (min) |
|-----------------------|----------------------------------|
| Anisolo | 9.4 |
| Acetale del furfurale | 10.6 |
| Furfurale | 10.9 |
| Alcol Furfurilico | 14.1 |

2.11. Analisi ICP acque di metallazione

Le acque madri e di lavaggio di ogni catalizzatore, risultanti dalle operazioni descritte nel Paragrafo 2.3.4, vengono recuperate in un matraccio da 200 mL, viene aggiunta una soluzione di acqua regia (3 pipettate di HCl conc. e 1 di HNO₃ conc.) e si porta a volume con acqua deionizzata. La soluzione viene analizzata mediante ICP-OES.

3. SCOPO DELLA TESI

Al giorno d'oggi le biomasse rappresentano una delle fonti rinnovabili più abbondanti ed importanti per la produzione di biocombustibili e di prodotti di derivazione biologica. Il trattamento delle biomasse consente di ottenere un'ampia gamma di prodotti di base, detti *platform molecules*, in grado di essere convertiti a loro volta in composti dal valore aggiunto. Fra questi, l'alcol furfurilico rappresenta il prodotto più importante derivante dalla conversione del furfurale, le cui caratteristiche chimiche sono molto promettenti per l'industria dei materiali plastici, dei composti farmaceutici e dei biocarburanti [3]. Gli attuali processi di sintesi dell'alcol furfurilico si basano sull'idrogenazione catalizzata del furfurale mediante catalizzatori eterogenei ed omogenei a base di metalli nobili (Pt, Pd, Ru) e non (Cu, Co, Ni, Zr). In catalisi eterogenea le caratteristiche chimiche e morfologiche del supporto sono fondamentali per le prestazioni del catalizzatore. In questo senso, gli HNT, materiali ad elevata area superficiale specifica e con buone proprietà meccaniche, risultano particolarmente promettenti. Gli HNT sono alluminosilicati, abbondantemente presenti in natura e perciò relativamente economici, che possono essere potenzialmente funzionalizzati con una varietà di siti catalitici. Per rendere più agevole l'aggancio di complessi metallici sulla superficie degli HNT e facilitare conseguentemente la sintesi dei catalizzatori metallici, risulta conveniente funzionalizzare le superfici dei materiali con leganti organici, mediante trattamento con organosilani [37].

Nel presente lavoro di Tesi verranno sintetizzati e caratterizzati alcuni catalizzatori metallici eterogenei supportati su HNT per l'idrogenazione del furfurale ad alcol furfurilico, in condizioni di flusso continuo. I supporti di halloysite, funzionalizzati con differenti organosilani, verranno metallati con opportuni precursori di Platino, per ottenere le nanoparticelle corrispondenti. Le prestazioni dei catalizzatori verranno studiate variando le condizioni di reazione, quali la pressione di idrogeno ed il flusso della soluzione reagente.

4. RISULTATI

4.1. Sintesi dei catalizzatori e caratterizzazione

4.1.1. Attivazione dei nanotubi di halloysite

Nel presente lavoro di Tesi sono stati impiegati come supporti catalitici i nanotubi di halloysite (HNT). Questi materiali sono disponibili commercialmente sotto forma di polvere fine. Gli HNT tal quali presentano un'elevata area superficiale, che ne permette sia l'impiego come supporti per fasi metalliche nanostrutturate, che la funzionalizzazione con opportuni gruppi funzionali, i quali possono essere inseriti mediante reazione con opportuni precursori. Ciononostante, è possibile aumentare ulteriormente l'area superficiale specifica del materiale mediante un trattamento acido: l'aumento conseguente del numero di gruppi ossidrilici degli HNT accresce la possibilità di legare una maggiore quantità di leganti organici, come gli organosilani. Dalla letteratura, il trattamento del supporto con soluzioni acide o basiche provoca l'“erosione” delle superfici del nanotubo, che risulta in un triplice effetto: l'incremento di siti attivi, ossia di gruppi ossidrilici, l'aumento dell'area superficiale e la rimozione di impurezze minerali, come ad esempio gli ossidi metallici (Figura 22) [41].

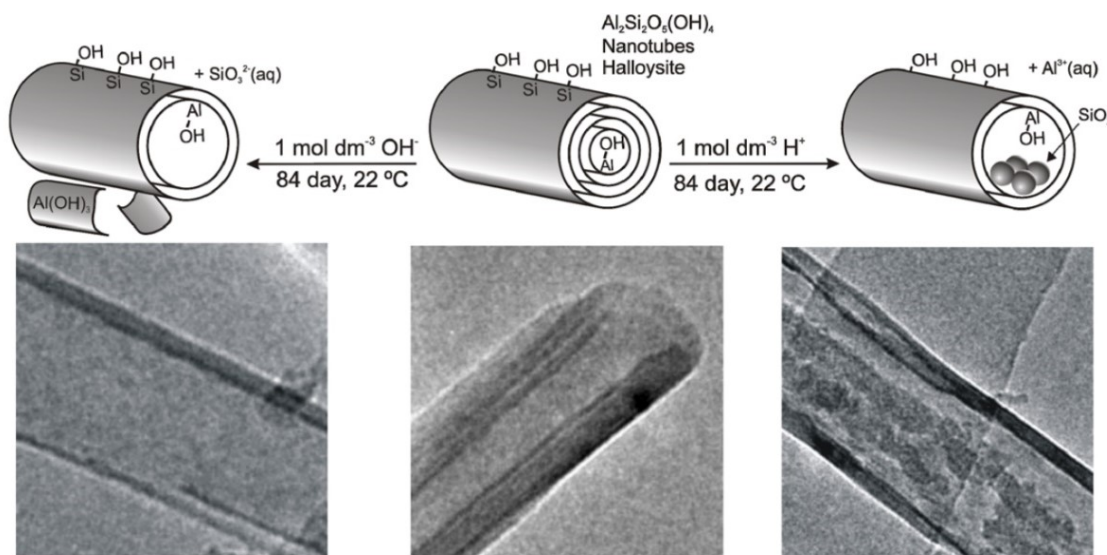


Figura 22. Variazione della morfologia degli HNT in seguito a trattamento acido e basico: schema di reazione (sopra) ed immagini TEM (sotto).

Nel caso dell'erosione acida degli HNT, la prima superficie che inizia a decomporsi è quella interna, ossia il lume, composta principalmente dallo strato di ottaedri di AlO_6 , con

liberazione in soluzione di ioni Al^{3+} . Man mano che l'erosione interna procede, anche gli strati di tetraedri di SiO_4 vengono attaccati, provocando la formazione di silice amorfa che precipita e si accumula nel lume.

In questo lavoro di Tesi sono stati trattati gli HNT con una soluzione acida, la miscela Piraña (H_2SO_4 concentrato e H_2O_2 al 30%, in rapporto volumetrico 7:3), seguendo la procedura proposta in letteratura (Paragrafo 2.3.1) [37]. Un'eccessiva permanenza degli HNT nella soluzione acida porta alla loro eccessiva degradazione, destabilizzandone irreversibilmente la struttura [42]. La caratterizzazione TEM di un campione di nanotubi "attivati", pHNT, ottenuti mediante trattamento acido dei nanotubi tal quali è riportata in Figura 23.

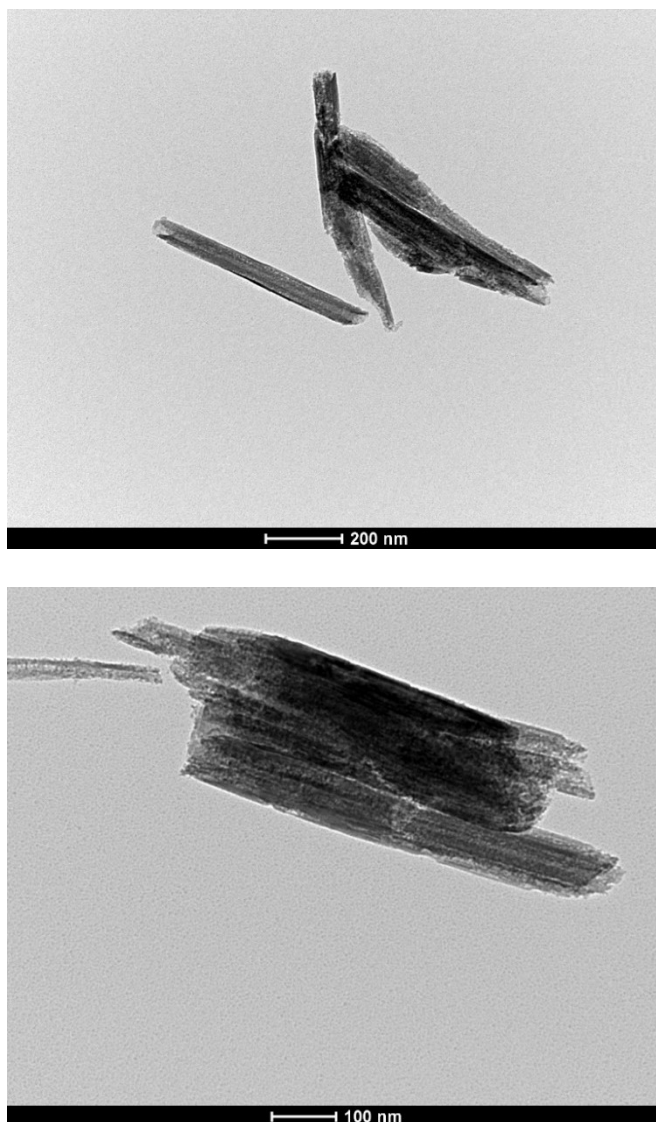


Figura 23. Immagini TEM di pHNT.

Le immagini TEM rivelano che la morfologia dei nanotubi rimane generalmente inalterata, mantenendo infatti le strutture tubulari intatte e con dimensioni del tutto paragonabili a quelle del materiale di partenza: lunghezze comprese fra 250-650 nm, diametro esterno 30-200 nm e diametro interno 20-100 nm. Ciononostante, si possono osservare alcuni difetti del materiale quali l'esorfoliazione delle superfici esterne ed un aumento della porosità, chiaramente legati al trattamento acido.

Mediante la caratterizzazione FT-IR è stato possibile identificare i gruppi funzionali presenti nei materiali preparati durante il lavoro di Tesi. Gli spettri IR dei materiali HNT e pHNT, e l'assegnazione dei segnali sono riportati rispettivamente in [Figura 24](#) e in [Tabella 8](#).

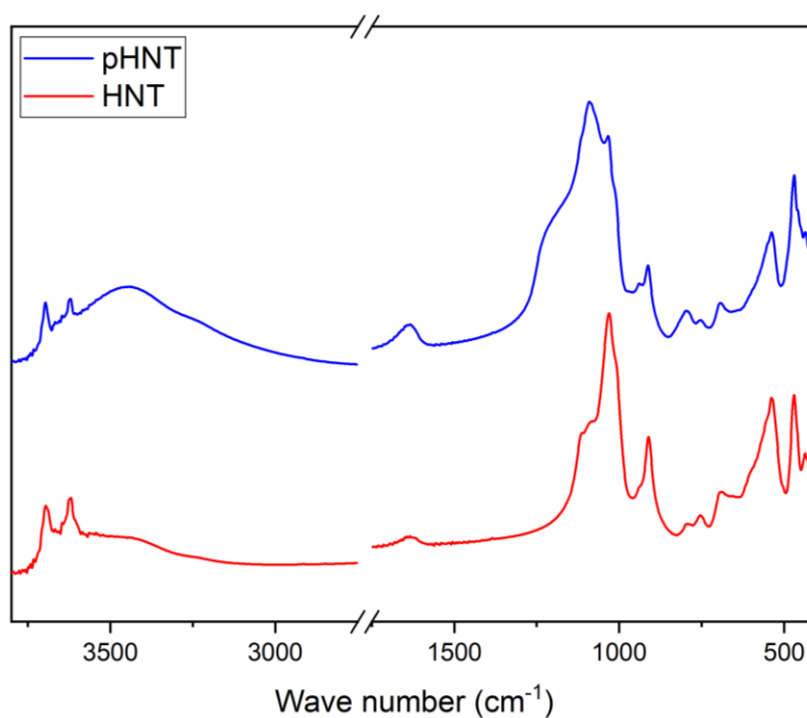


Figura 24. Spettri IR di HNT e pHNT a confronto.

Tabella 8. Assegnazione dei segnali dello spettro IR di HNT.

| $\tilde{\nu}$ campione | $\tilde{\nu}$ letteratura [43,44,45] | Modo vibrazionale |
|------------------------|--------------------------------------|--|
| 3696 | 3698 | Stretching O-H (Al-OH; lume) |
| 3620 | 3621 | Stretching O-H (Al-OH; strati interni) |
| 1634 | 1635 | Bending H ₂ O |
| 1031 | 1031 | Stretching Si-O |

| | | |
|-----|-----|---|
| 911 | 912 | Bending Al ₂ OH (strati interni) |
| 793 | 790 | Stretching Si-O-Si |
| 753 | 755 | Stretching Si-O |
| 690 | 697 | |
| 539 | 535 | Bending Si-O-Al |
| 470 | 462 | Bending Si-O-Si |

Nello spettro degli HNT, i picchi a 3696 e 3620 cm⁻¹ descrivono i modi vibrazionali di stretching O-H degli Al-OH, presenti rispettivamente nel lume e negli strati interni del nanotubo. La banda a 911 cm⁻¹ viene associata al bending Al₂-OH negli strati interni. A numeri d'onda inferiori a 1100 cm⁻¹ si osservano i segnali relativi alla parte strutturale dei nanotubi: i picchi a 1031, 753 e 690 cm⁻¹ vengono assegnati alle vibrazioni di stretching Si-O, Si-O-Si e Si-O-Al [43,44,45].

In seguito al trattamento degli HNT con la miscela acida, lo spettro del campione di pHNT rivela una diminuzione d'intensità del segnale a 538 cm⁻¹, associabile alla diminuzione dello strato di Al-OH interni al lume. L'intenso picco a 1091 cm⁻¹ può, invece, essere attribuito alle vibrazioni di stretching Si-O, mentre l'allargamento significativo della banda a 3444 cm⁻¹ è associato agli stretching O-H dei gruppi Si-OH. La larga spalla a circa 1210 cm⁻¹, viene attribuita agli stretching Si-O-Si della silice amorfa. Si nota inoltre che il picco a 1634 cm⁻¹, corrispondente al bending dell'H₂O, mostra un'intensità non trascurabile. Poiché la sezione d'urto di questo segnale risulta molto più limitata rispetto a quella dello stretching O-H, la presenza di questa banda rivela la presenza di una quantità significativa di acqua nel campione, verosimilmente trattenuta negli strati interni dei nanotubi.

Le analisi elementari di pHNT sono riportate nella Tabella 9.

Tabella 9. Analisi elementari di pHNT.

| Elemento | % |
|----------|------|
| C | 0.09 |
| H | 2.10 |
| N | - |
| S | 2.20 |

La presenza di frazioni esigue di carbonio e zolfo può essere attribuita ad impurezze introdotte durante il trattamento del materiale. In particolare, è ragionevole che lo zolfo provenga da residui di acido solforico, rimasto all'interno dei nanotubi anche dopo il loro lavaggio.

L'analisi termogravimetrica di un campione di HNT tal quale (Figura 25) permette di verificarne la purezza e, per confronto, ottenere informazioni sul campione attivato mediante trattamento con miscela Piraña (pHNT) (Figura 26).

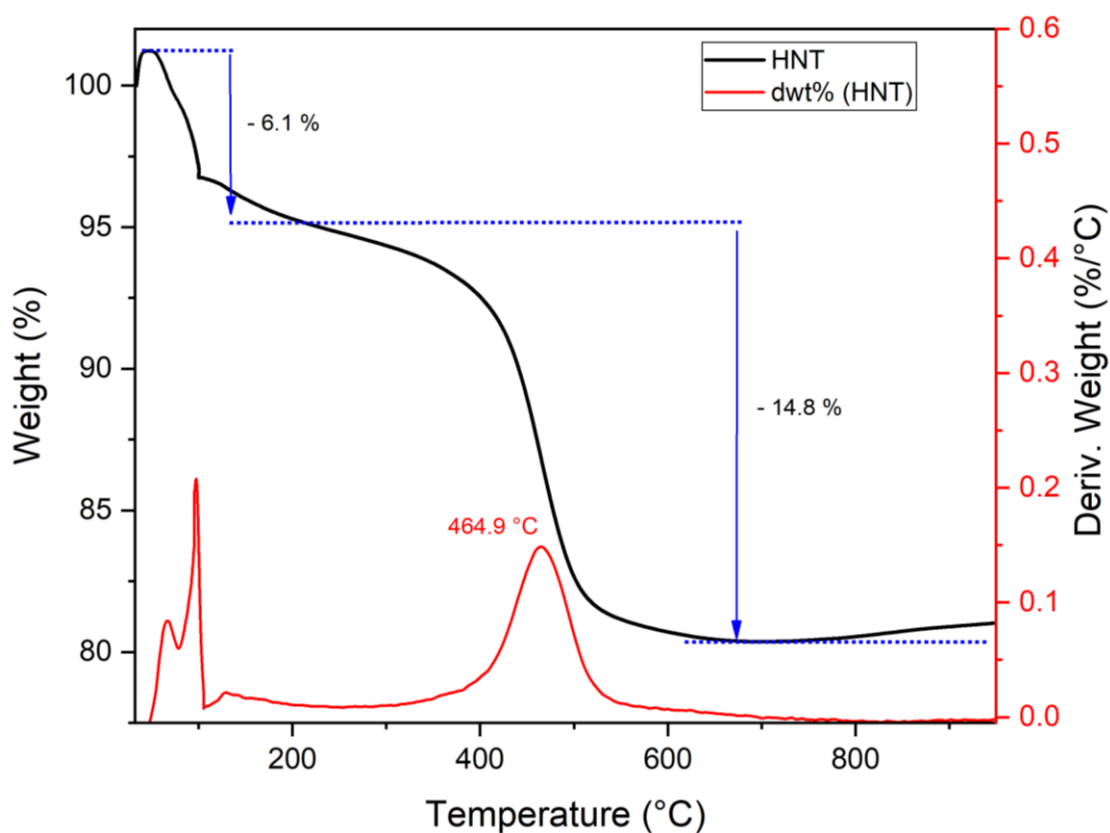


Figura 25. Termogramma di HNT tal quale.

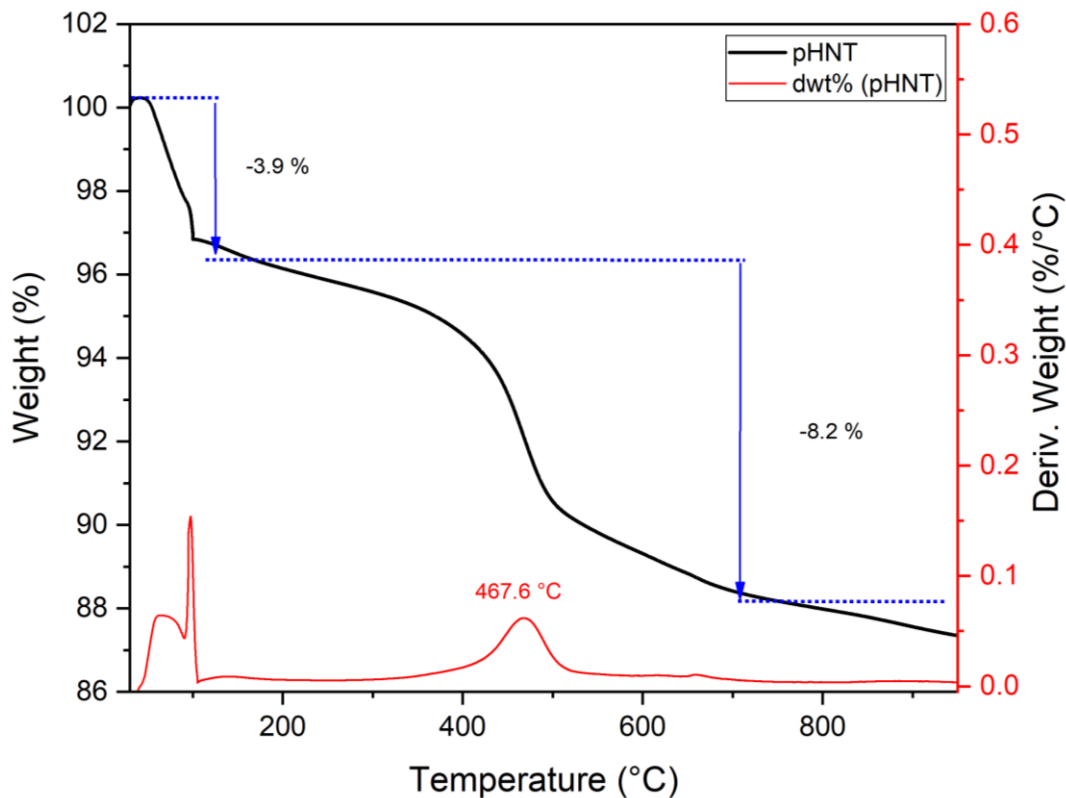


Figura 26. Termogramma di pHNT.

La curva di decomposizione termica del campione di HNT presenta due principali perdite in peso. La prima perdita, di circa il 6% nell'intervallo 35-200 °C, è associata all'evaporazione dell'acqua adsorbita sulle superfici del materiale ed intercalata negli strati dei nanotubi. La seconda variazione, di circa il 15% nell'intervallo 200-650 °C, corrisponde alla perdita di acqua per condensazione di gruppi ossidrilici: in particolare avviene il fenomeno di *annealing* degli Al-OH presenti prevalentemente nel lume dei nanotubi.

Nel termogramma del campione di pHNT viene mostrata una perdita di circa il 4% nell'intervallo 35-200 °C, inferiore rispetto a quella osservata per il materiale tal quale. Segue una maggiore variazione di peso nell'intervallo 200-650 °C con una perdita di circa l'8% in peso. In questo caso si nota come la perdita dei gruppi ossidrilici sia significativamente inferiore rispetto a quanto osservato per i nanotubi non trattati. Questo risultato è in accordo con l'effetto della degradazione della superficie interna dei nanotubi, sulla quale risiedono principalmente gli alluminoli, in seguito al trattamento acido [37,47].

Il campione di pHNT ottenuto dalla sintesi è riportato in [Figura 27](#).



Figura 27. Campione di pHNT.

In accordo con la [Figura 27](#), il pretrattamento acido degli HNT non ne modifica l'aspetto. Dal punto di vista macroscopico, pHNT mantiene l'aspetto di una polvere fine impalpabile e bianca, come il materiale di partenza HNT.

Il materiale HNT, sottoposto a diversi trattamenti termici, è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR. In particolare, gli spettri infrarossi dei nanotubi riscaldati fino a 450 e 700 °C sono confrontati con quello del materiale non trattato in [Figura 28](#).

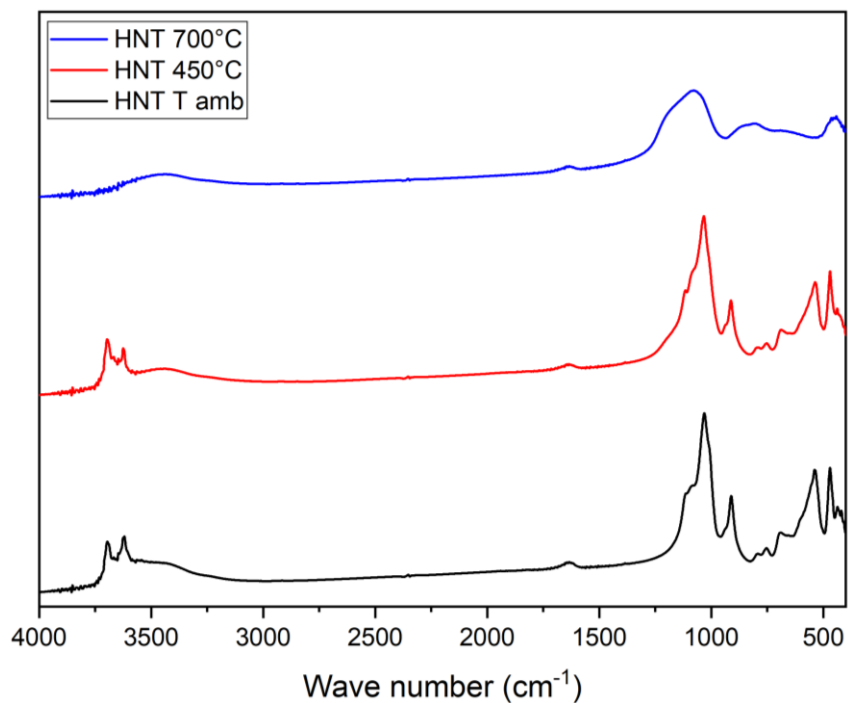


Figura 28. Caratterizzazione IR di HNT tal quale e dopo trattamento termico a 450 e 700 °C.

Gli spettri dei campioni di HNT tal quale e trattato a 450 °C non presentano sostanziali differenze, eccetto per una lieve riduzione della banda a 3440 cm⁻¹ (Stretching O-H), indicativa della rimozione dell'acqua adsorbita negli strati del materiale. Lo spettro infrarosso del materiale scaldato a 700 °C risulta nettamente diverso e presenta un allargamento generale dei picchi principali. In particolare, si osserva la scomparsa dei segnali di stretching O-H degli Al-OH (3697-3621 cm⁻¹), coerentemente alla reazione di *annealing* che avviene tipicamente a queste temperature [46].

4.1.2. Funzionalizzazione con organosilani

In seguito alla modificazione strutturale degli HNT, promossa dal trattamento acido, si è resa disponibile una maggiore quantità di gruppi ossidrilici, distribuiti sulle superfici interne ed esterne della struttura. Rispetto ai nanotubi tal quali, i pHNT si dimostrano molto più reattivi verso la funzionalizzazione con diverse sostanze organiche, come gli organosilani. In particolare, i composti impiegati in questo lavoro di Tesi per la funzionalizzazione dei nanotubi, sono alcossidi di silani, che presentano una catena corta funzionalizzata con ammine [45]. La caratteristica di maggior interesse di questi composti risiede nella capacità di formare legami covalenti con il supporto. Il *grafting* delle parti organiche consiste nella reazione di condensazione fra i gruppi ossidrilici dei silanoli, Si-OH, e alluminoli, Al-OH, dei nanotubi e gli alcossidi degli organosilani (Figura 29) [48].

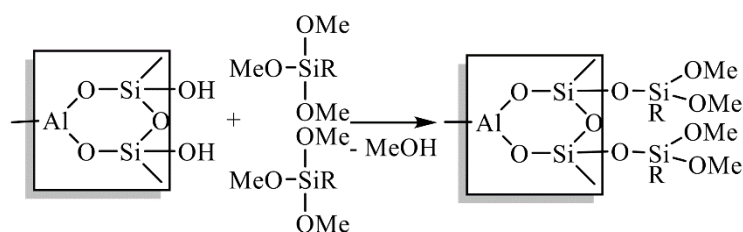


Figura 29. Meccanismo di *grafting* degli organosilani alle superfici dei pHNT.

In questo lavoro di Tesi sono stati impiegati due differenti silani, ossia il (3-amminopropil)trietossisilano (APTES o AP) e il N-(2-amminoetil)-3-amminopropiltrimetossisilano (AEAPTMS o AE) (Figura 30) per la produzione rispettivamente di pHNT-AP e pHNT-AE, seguendo una procedura di letteratura [37] (Paragrafi 2.3.2 e 2.3.3).

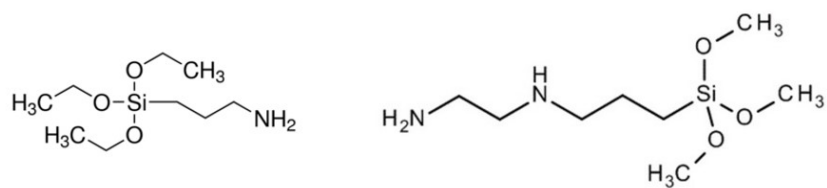


Figura 30. Struttura di APTES (a sinistra) e AEAPTMS (a destra).

Gli spettri IR degli organosilani, APTES e AEAPTMS, e dei corrispondenti pHNT funzionalizzati, pHNT-AP e pHNT-AE, sono riportati rispettivamente nelle [Figure 31](#) e [32](#).

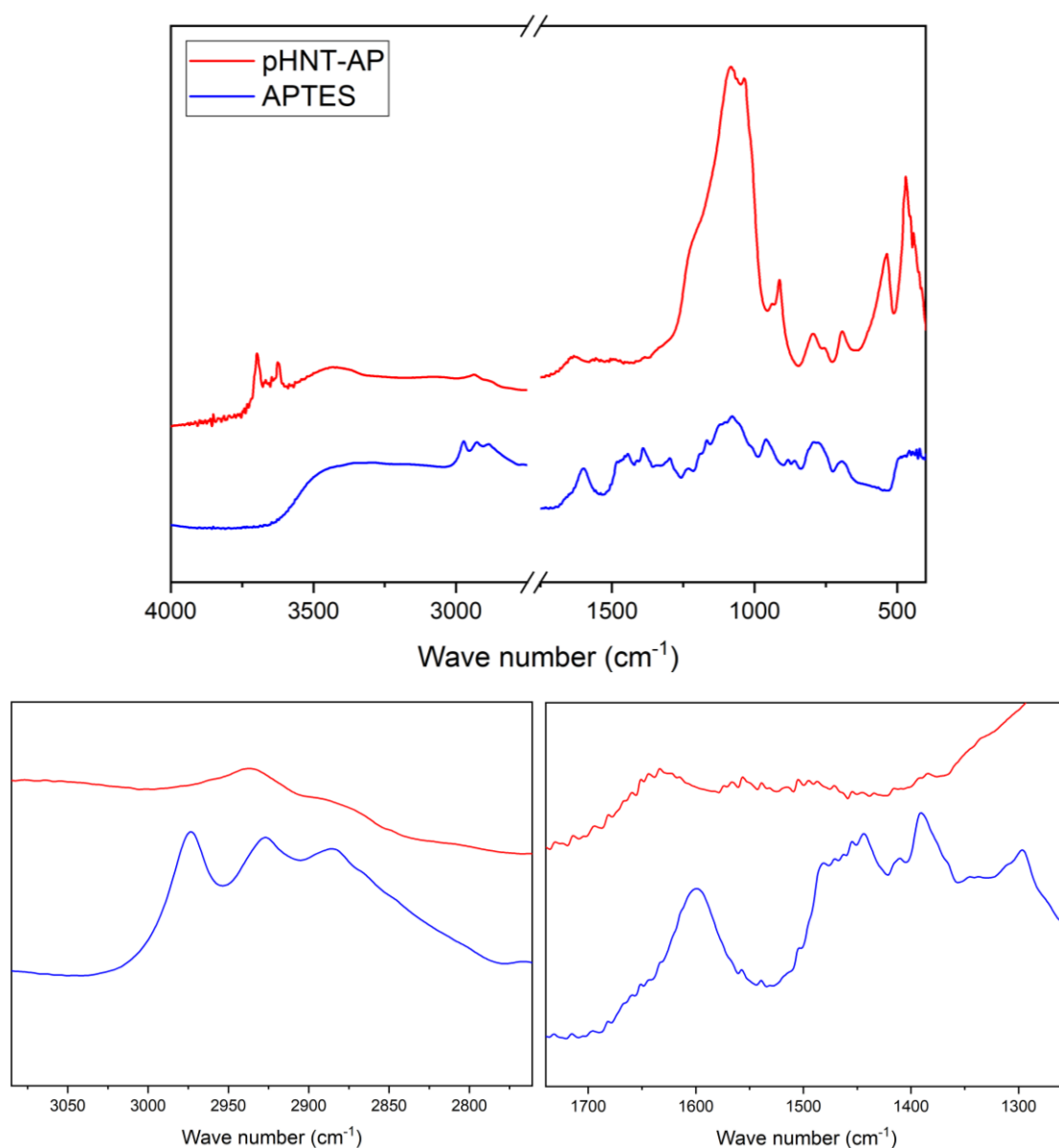


Figura 31. Spettri IR di APTES e pHNT-AP e dettaglio degli intervalli spettrali 3050-2800 e 1700-1300 cm^{-1} .

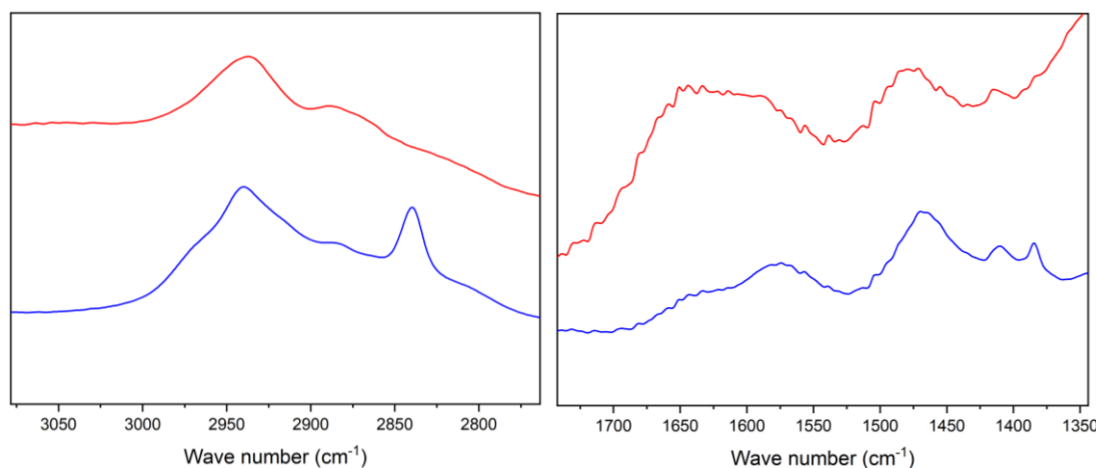
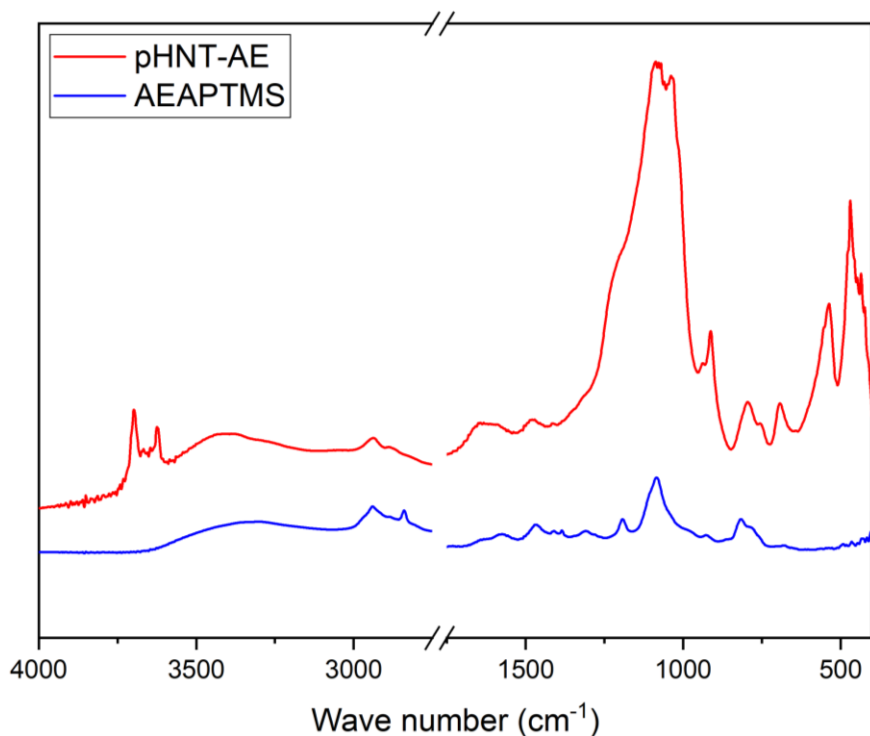


Figura 32. Spettri IR di AEAPTMS e pHNT-AE e dettaglio degli intervalli spettrali 3050-2800 e 1700-1350 cm^{-1} .

Negli spettri di pHNT-AP e pHNT-AE si osservano alcuni segnali non presenti nello spettro di HNT, in particolare negli intervalli spettrali compresi fra 3000-2800 e 1700-1400 cm^{-1} . Nel primo intervallo considerato si osservano tipicamente le bande di stretching C-H asimmetrico e simmetrico dei metileni ($-\text{CH}_2-$), rispettivamente a 2940-2915 e 2870-2845 cm^{-1} , mentre nel secondo si ritrovano i bending dei gruppi N-H e CH_2 rispettivamente a 1650-1580 e 1480-1440 cm^{-1} .

Gli spettri raccolti di HNT, pHNT, pHNT-AP e pHNT-AE sono riportati in [Figura 33](#).

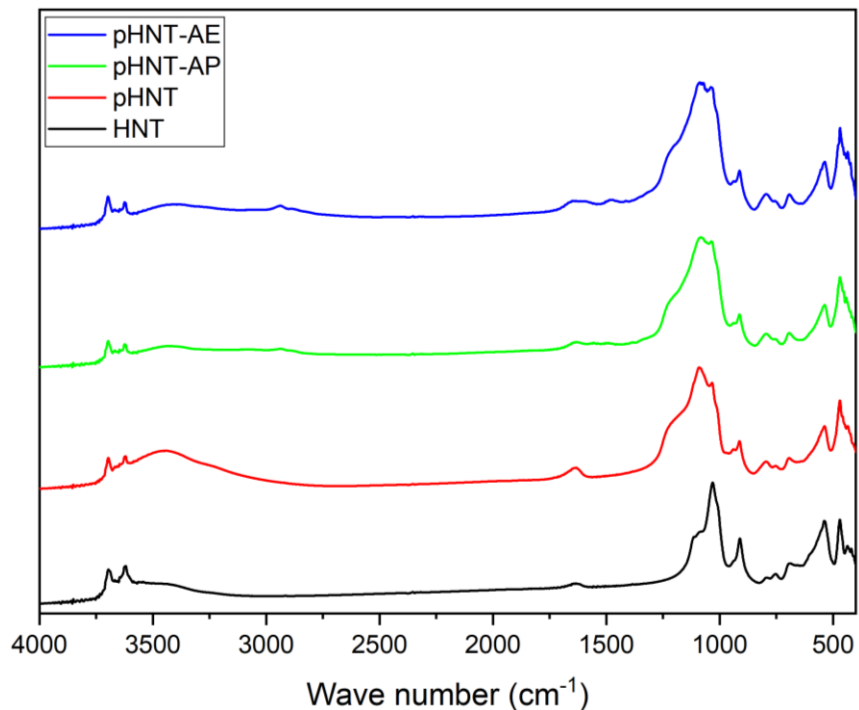


Figura 33. Spettri IR di HNT, pHNT, pHNT-AP e pHNT-AE.

I termogrammi dei campioni pHNT-AP e pHNT-AE sono riportati rispettivamente nelle [Figure 34](#) e [35](#).

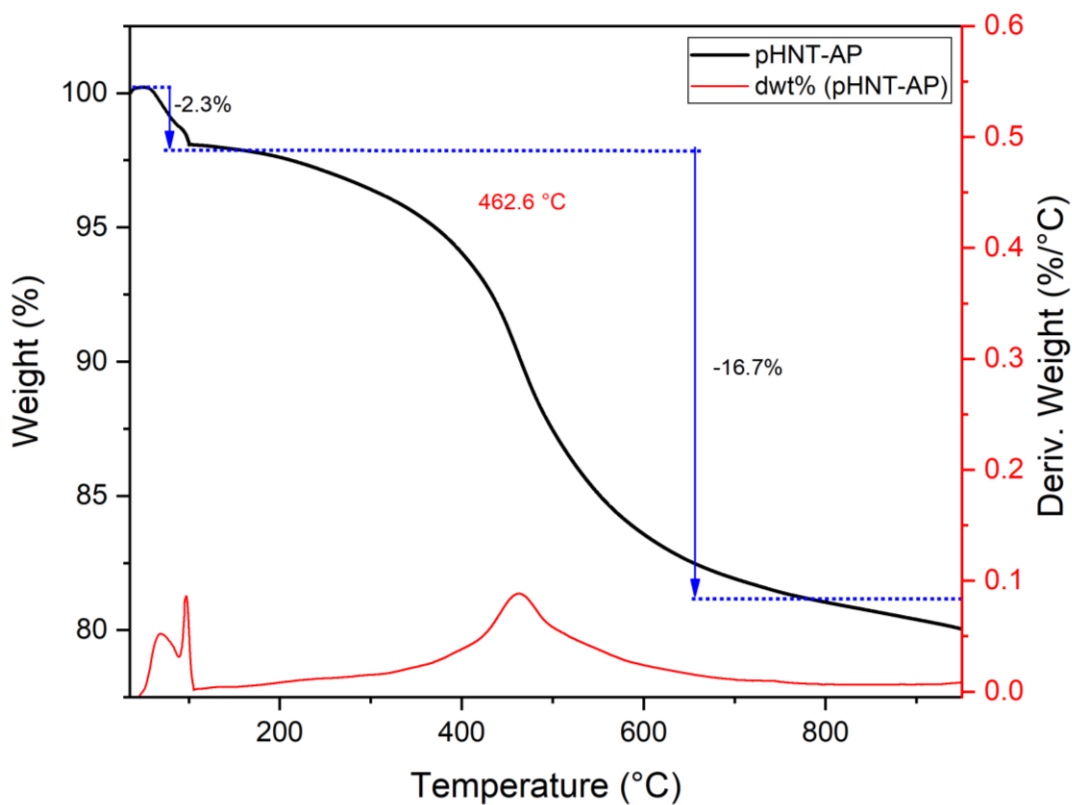


Figura 34. Termogramma di pHNT-AP.

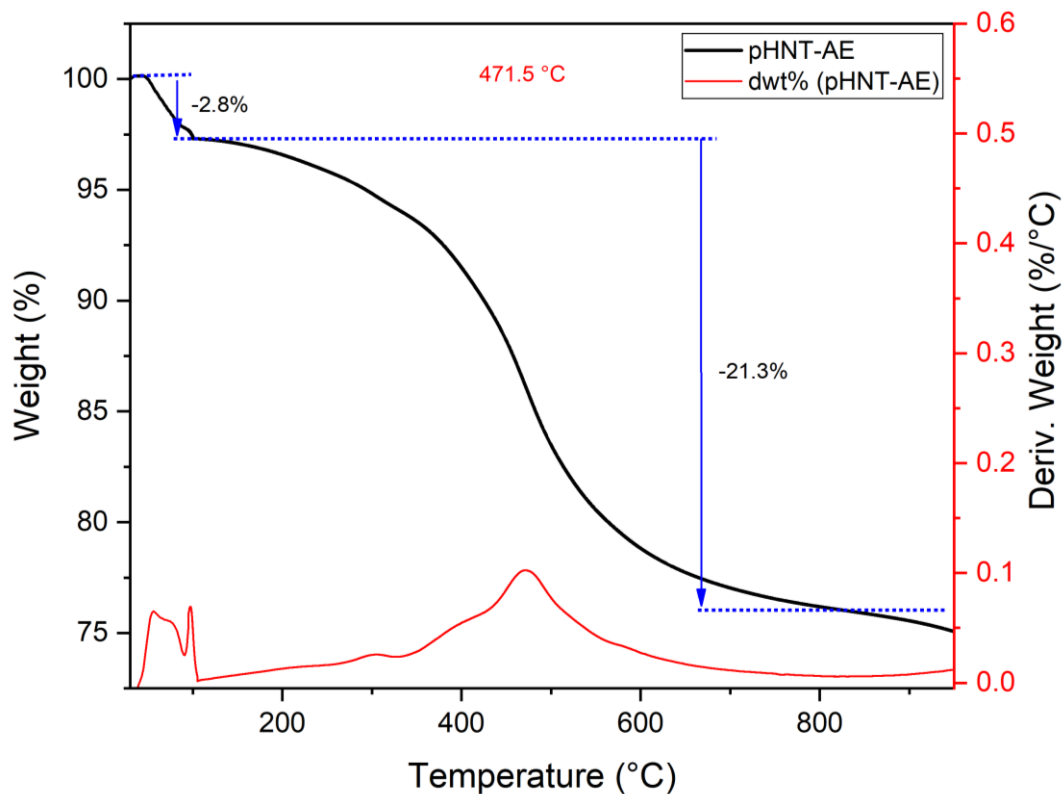


Figura 35. Termogramma di pHNT-AE.

I termogrammi di pHNT-AP e pHNT-AE mostrano entrambi un'iniziale variazione in peso nell'intervallo 35-200 °C, pari al 2-3%. Nell'intervallo 200-800 °C è attesa la decomposizione dei leganti organici oltre all'*annealing* del materiale stesso, che corrisponde ad una perdita di peso di circa 17% e 21% rispettivamente per i materiali funzionalizzati con AP e AE. Sulla base della differenza fra questi valori di perdita di peso e quello registrato per pHNT (Figura 26) permette di determinare approssimativamente la quantità di legante organico che viene rimosso durante il trattamento termico. Nel caso del pHNT-AP si ottiene un valore di circa l'8.5%, mentre per il pHNT-AE se ne ricava un 13%.

Le analisi elementari svolte sui campioni di pHNT-AP e pHNT-AE vengono riportate rispettivamente nelle Tabelle 10 e 11.

Tabella 10. Analisi elementari svolte su un campione di pHNT-AP.

| Elemento | % trovata |
|-----------------|------------------|
| C | 7.59 |
| H | 2.46 |
| N | 2.49 |
| S | 0.15 |

Tabella 11. Analisi elementari svolte su un campione di pHNT-AE.

| Elemento | % trovata |
|-----------------|------------------|
| C | 10.53 |
| H | 2.94 |
| N | 4.08 |
| S | 0.18 |

La percentuale in peso di ciascun elemento, %X (con $X = C, H, N$), riportata nelle analisi elementari corrisponde alla quantità in grammi dell'elemento stesso presente in 100 g:

$$\%X = \frac{g_x}{100g} \cdot 100$$

Le percentuali in peso di C, H e N, vengono normalizzate sulla somma dei tre elementi considerati, ottenendo la percentuale in peso relativa effettiva, %X_{rel}:

$$\%X_{rel} = \frac{\%X}{\sum_i \%X_i} \cdot 100 \sum_i \%X_i = \%C + \%H + \%N$$

Le frazioni in peso di C, H e N attese per la porzione organica del silano considerato, %X_{th}, e quelle relative, %X_{th,rel}, vengono calcolate come segue:

$$\%X_{th} = n^{\circ}atomi_X \cdot \frac{MA_X}{100g} \cdot 100\%X_{th,rel} = \frac{\%X_{th}}{\sum_i \%X_{th,i}} \cdot 100$$

Il rapporto fra le percentuali in peso relative effettive e attese degli stessi elementi, $X_{rel}/X_{th,rel}$, permette di stabilire approssimativamente se i supporti sono stati correttamente funzionalizzati (Tabelle 12 e 13).

Tabella 12. Percentuali reali e teoriche della porzione organica di APTES.

| Elemento | %X | %X _{rel} | %X _{th} | %X _{th,rel} | X _{rel} /X _{th,rel} |
|----------|------|-------------------|------------------|----------------------|---------------------------------------|
| C | 7.59 | 60.53 | 36.03 | 62.01 | 0.98 |
| H | 2.46 | 19.62 | 8.06 | 13.88 | 1.41 |
| N | 2.49 | 19.86 | 14.01 | 24.11 | 0.82 |

Tabella 13. Percentuali reali e teoriche della porzione organica di AEAPTMS.

| Elemento | %X | %X _{rel} | %X _{th} | %X _{th,rel} | X _{rel} /X _{th,rel} |
|----------|-------|-------------------|------------------|----------------------|---------------------------------------|
| C | 10.53 | 60.00 | 60.06 | 59.36 | 1.01 |
| H | 2.94 | 16.75 | 13.10 | 12.95 | 1.29 |
| N | 4.08 | 23.25 | 28.01 | 27.69 | 0.84 |

Per entrambi i campioni di pHNT-AP e pHNT-AE si osserva che i rapporti $C_{rel}/C_{th,rel}$ e $N_{rel}/N_{th,rel}$ risultano prossimi all'unità. Questi valori indicano che le frazioni teoriche attese di C o N su pHNT-AP e pHNT-AE sono coerenti con quelle ricavate dall'analisi elementare. Di minore importanza risultano i rapporti $H_{rel}/H_{th,rel}$, in quanto l'errore associato alla misura dell'idrogeno mediante microanalisi è molto più elevato rispetto agli altri due elementi. Le analisi elementari dei campioni indicano perciò che i nanotubi sono stati effettivamente funzionalizzati con APTES e AEAPTMS.

Per ciascun campione di pHNT-AP e pHNT-AE è possibile stimare il grado di funzionalizzazione, descritto come frazione ponderale della porzione organica nel materiale, in accordo con il seguente trattamento matematico:

$$\%mol_X = \frac{Xg}{100g \cdot n^\circ atomi_X \cdot MA_X} \cdot 100$$

$$\%F = \%mol_X \cdot MM_F$$

Con il termine $\%mol_X$ si indica la percentuale di moli dell'elemento X (C, H o N) contenuta in 100 g di materiale funzionalizzato, mentre, con $\%F$ viene definita la percentuale in peso della porzione organica. I termini MA_X e MM_F corrispondono rispettivamente alla massa atomica dell'elemento X e alla massa molecolare della porzione organica F .

Considerando che la percentuale di carbonio, %C, può essere alterata dalla presenza di impurezze (Tabella 9), l'impiego della percentuale di azoto, %N, risulta più affidabile per la stima del grado di funzionalizzazione (Tabella 14).

Tabella 14. Grado di funzionalizzazione di pHNT-AP e pHNT-AE.

| Porzione organica | Massa molecolare | %N (%peso) | %mol _x | %F (%peso) |
|-------------------|------------------|---------------|-------------------|---------------|
| APTES | 58.104 | 2.49 | 0.18 | 10.33 |
| AEAPTMS | 101.173 | 4.08 | 0.15 | 14.73 |

I valori di %F possono essere confrontati con le perdite di peso registrate nei termogrammi dei campioni corrispondenti. In riferimento al campione di pHNT-AP si nota che la perdita di peso registrata tra 200 e 800 °C attribuita alla porzione organica corrisponde a circa l'8.5 %: tale valore risulta prossimo alla stima del grado di funzionalizzazione ricavato dall'analisi elementare (10.3 %, Tabella 14). Per il campione pHNT-AE la perdita stimata del 13 % risulta prossima al grado di funzionalizzazione 14.7% stimato sulla base delle analisi elementari.

4.1.3. Funzionalizzazione con nanoparticelle metalliche

La generazione delle nanoparticelle metalliche sulla superficie di pHNT-AP e pHNT-AE rappresenta lo stadio finale della sintesi dei catalizzatori. In esperimenti preliminari di metallazione dei nanotubi, condotti sulla base del procedimento proposto in letteratura [48] e riportato in Appendice, sono stati ottenuti pHNT-AP-Au, pHNT-AP-Pt e pHNT-AE-Pt. Le caratterizzazioni TEM di questi catalizzatori sono riportate nelle Figure 36, 37 e 38.

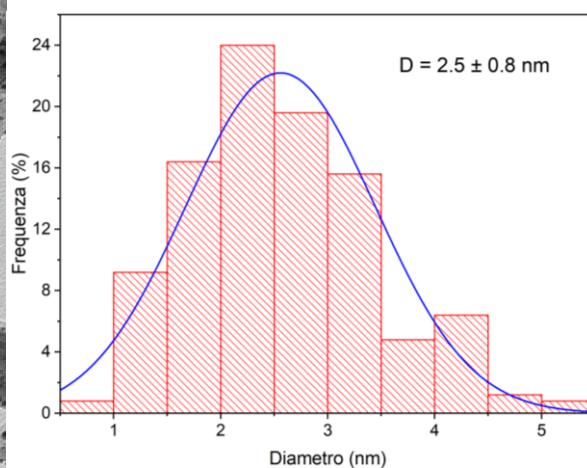
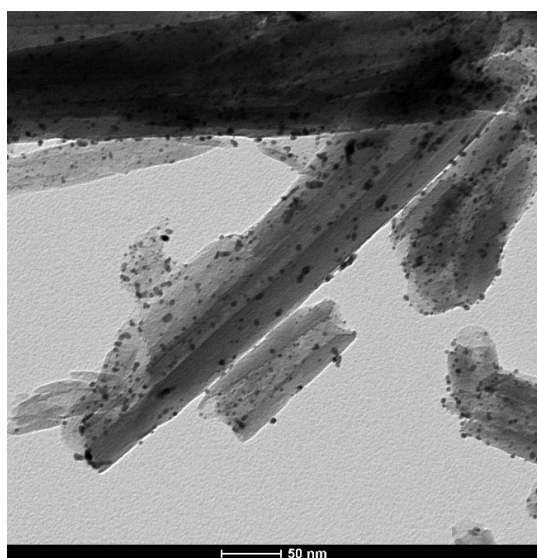


Figura 36. Immagini TEM di pHNT-AP-Au e istogramma di distribuzione dei diametri delle nanoparticelle (riferito all'immagine a sinistra).

Le micrografie di pHNT-AP-Au mostrano che le nanoparticelle d'oro sono distribuite uniformemente sulla superficie dei nanotubi, sia internamente che esternamente, senza produrre agglomerati. Le nanoparticelle di Au hanno dimensioni fino a 5 nm, con un diametro medio di 2.5 nm.

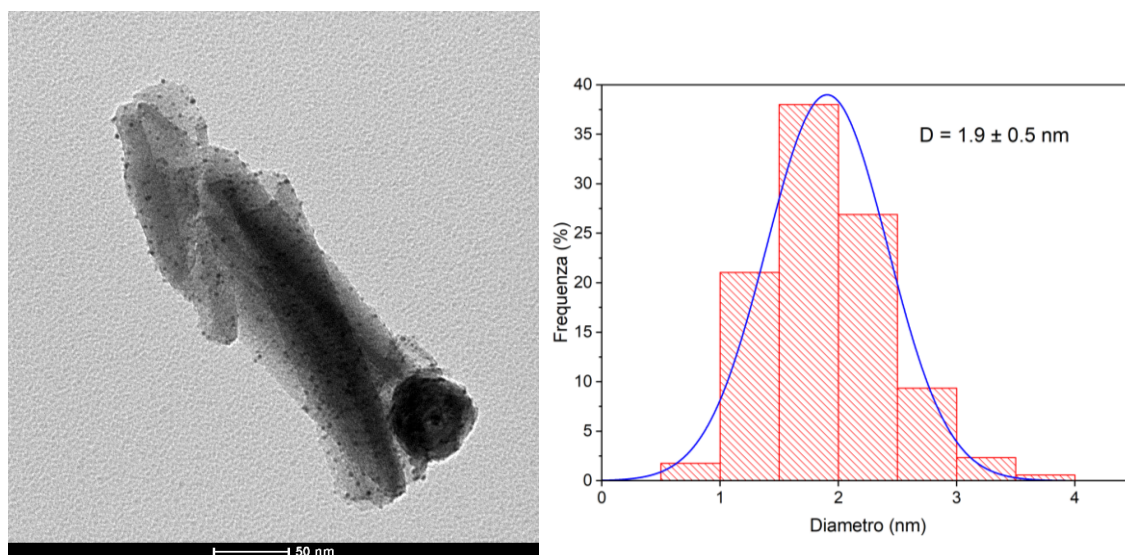
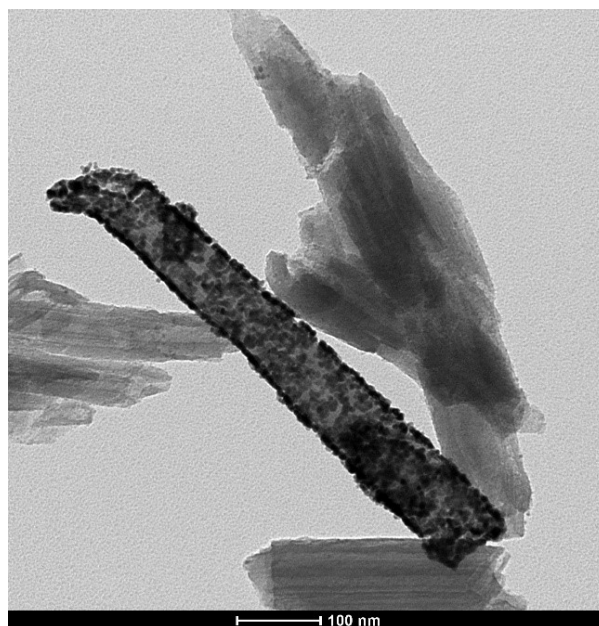


Figura 37. Immagini TEM di pHNT-AP-Pt e istogramma di distribuzione dei diametri delle nanoparticelle (riferito all'immagine a sinistra).

Le immagini TEM di pHNT-AP-Pt mostrano che nei nanotubi osservati il Pt nanostrutturato è distribuito uniformemente sulle superfici, sia esternamente che internamente, senza la formazione di agglomerati, come per il pHNT-AP-Au. Si riscontrano però alcuni nanotubi “anomali” in cui si presenta un accumulo di nanoparticelle sulle superfici esterne. Le nanoparticelle di Pt hanno dimensioni fino a 4 nm con un diametro medio di circa 2 nm.

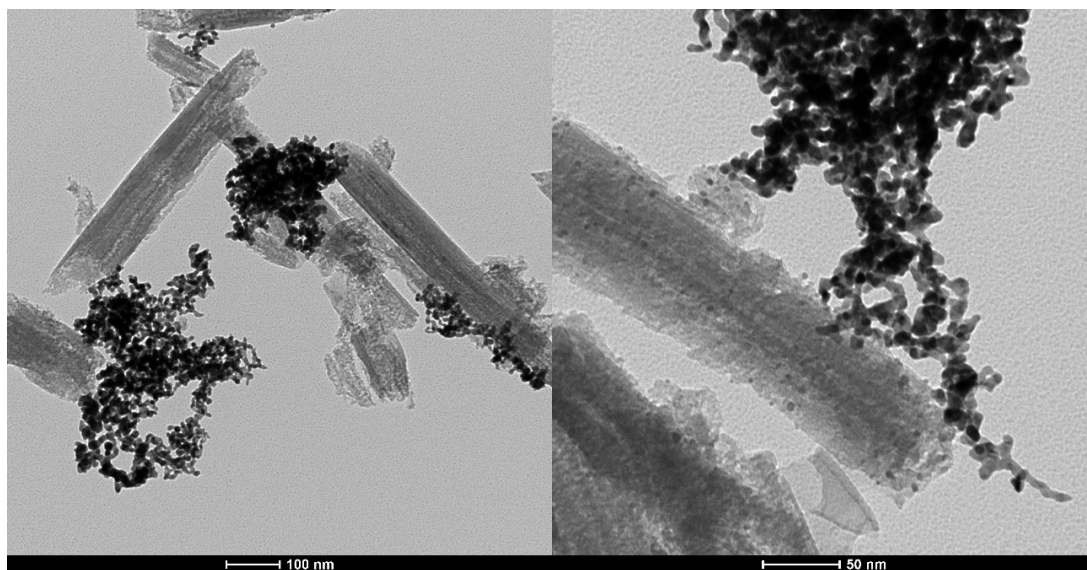


Figura 38. Immagini TEM di pHNT-AE-Pt.

Le micrografie di pHNT-AE-Pt rivelano una distribuzione dimensionale molto differente rispetto ai campioni precedenti. Infatti, si osservano aggregati estesi di platino sulla superficie esterna e nelle vicinanze dei nanotubi, di dimensioni differenti generalmente comprese fra 100-400 nm. All'interno e sulla superficie dei nanotubi sono tuttavia presenti anche nanoparticelle di 2-3 nm, del tutto analoghe a quelle dei campioni pHNT-AP-Au e pHNT-AP-Pt.

Dal confronto delle immagini TEM di pHNT-AP-Au, pHNT-AP-Pt e pHNT-AE-Pt ([Figure 36](#), [37](#) e [38](#)), si possono ottenere informazioni interessanti anche circa la morfologia dei nanotubi. Diversamente dal campione di pHNT ([Figura 23](#)), si nota una maggiore presenza di frammenti del supporto, con dimensioni prossime a 100 nm. Una possibile causa di questo effetto è da attribuire al metodo con cui vengono separati i materiali a base di HNT, ossia la centrifugazione. Infatti, in questo processo i nanotubi possono subire sollecitazioni meccaniche, che ne favoriscono la disgregazione delle strutture, già precedentemente indebolite dal trattamento acido.

I catalizzatori prodotti in queste sintesi preliminari, mirate allo sviluppo di un protocollo di sintesi affidabile e riproducibile, non sono stati utilizzati nei test catalitici, in quanto le loro quantità non superavano i 100 mg. Come descritto nel [Paragrafo 2.6](#), il quantitativo di catalizzatore da inserire nelle cartucce catalitiche per un efficace impaccamento deve essere infatti prossimo o maggiore di 150 mg.

La preparazione dei catalizzatori che sono stati impiegati nei test catalitici è basata sulla procedura di letteratura [37] riportata al Paragrafo 2.3.4 e i materiali ottenuti sono mostrati nella Figura 39.

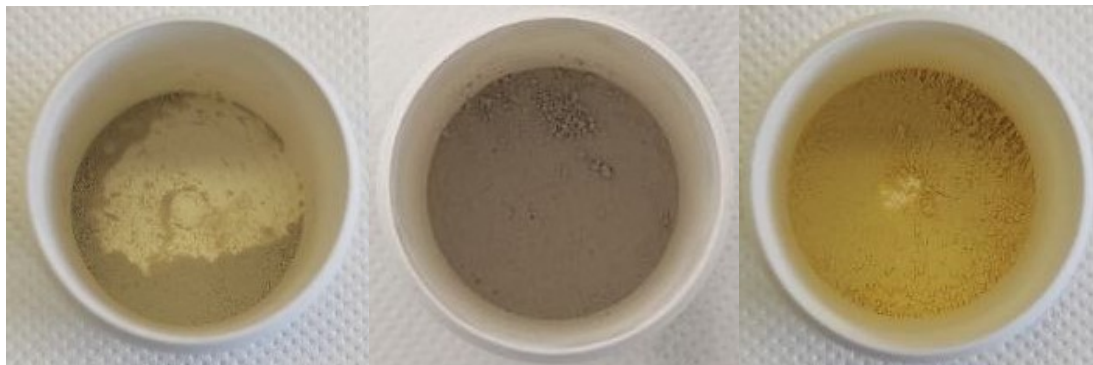


Figura 39. Immagini dei catalizzatori pHNT-AP-Pt-Plus (a sinistra), pHNT-AP-Pt (al centro) e pHNT-AE-Pt (a destra).

Nella Tabella 12 vengono riportati i risultati delle analisi ICP-OES delle acque raccolte durante il processo di metallazione.

Tabella 12. Risultati delle analisi ICP-OES delle acque di metallazione dei catalizzatori.

| Catalizzatore | Concentrazione di Metallo (ppb) | %M_{teorica} (%peso) | %M_{effettiva} (%peso) |
|----------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|
| pHNT-AP-Pt-Plus | < 13.25 | 2.2 | 2.2 |
| pHNT-AP-Pt | < 13.25 | 2 | 2 |
| pHNT-AE-Pt | n. d. | 2.2 | n. d. |

* dato non disponibile

L'accordo fra le percentuali di metallo caricate sul materiale, attese (%M_{teorica}) ed effettive (%M_{effettiva}), indica che la metallazione è occorsa in modo quantitativo, conseguentemente tutto il precursore di Platino è stato agganciato sui supporti. In particolare, le funzioni amminiche dei leganti organici, protonate in ambiente acido, sono attese agire da siti di aggancio dei precursori metallici anionici, sulle quali rimangono immobilizzati formando una coppia ionica fino alla successiva riduzione a Pt nanostrutturato.

4.2. Preparazione della soluzione reagente

La presenza di una modesta quantità di polimero nel furfurale grezzo ha reso necessario un trattamento di purificazione mediante distillazione. La distillazione del furfurale è stata eseguita seguendo la procedura proposta in un lavoro di Tesi precedente [39] e descritta nel [Paragrafo 2.7](#). Il distillato ottenuto si presenta di un colore giallo pallido ([Figura 19-b](#)), suggerendo quindi che una quantità esigua di polimero sia rimasta nel prodotto. Infatti, le analisi cromatografiche delle soluzioni di furfurale in etanolo, impiegate nei successivi test catalitici, hanno rivelato una concentrazione di furfurale pari a 0.18-0.19 M, valore leggermente inferiore a quello atteso, 0.2 M. Le lievi differenze rispetto al valore atteso sono accettabili in vista delle prove catalitiche e il titolo esatto della soluzione di substrato viene determinato all'inizio di ogni test.

Durante il lavoro di Tesi sono stati preparati diversi lotti di soluzione reagente. La necessità frequente di preparare soluzioni fresche è conseguente sia al loro consumo durante le prove catalitiche, che all'invecchiamento delle stesse, che non deve superare indicativamente le tre settimane. Dalle analisi cromatografiche di una stessa soluzione reagente eseguite a distanza di nove giorni l'un l'altra, si nota infatti la progressiva conversione del furfurale al corrispondente acetale, la cui reazione di equilibrio è riportata nella [Figura 40](#).

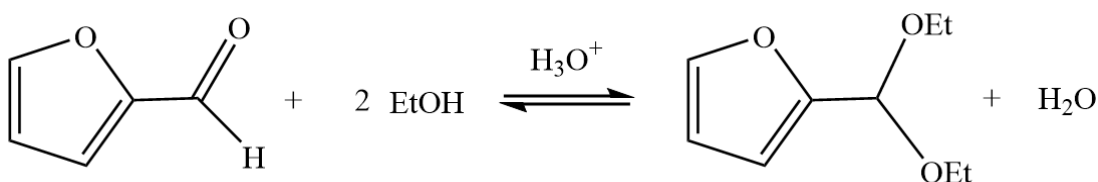


Figura 40. Schema di reazione di conversione del furfurale a dietilacetale.

I cromatogrammi della soluzione reagente, analizzata tre giorni e dodici giorni dopo la preparazione, sono riportati rispettivamente nelle [Figure 41](#) e [42](#).

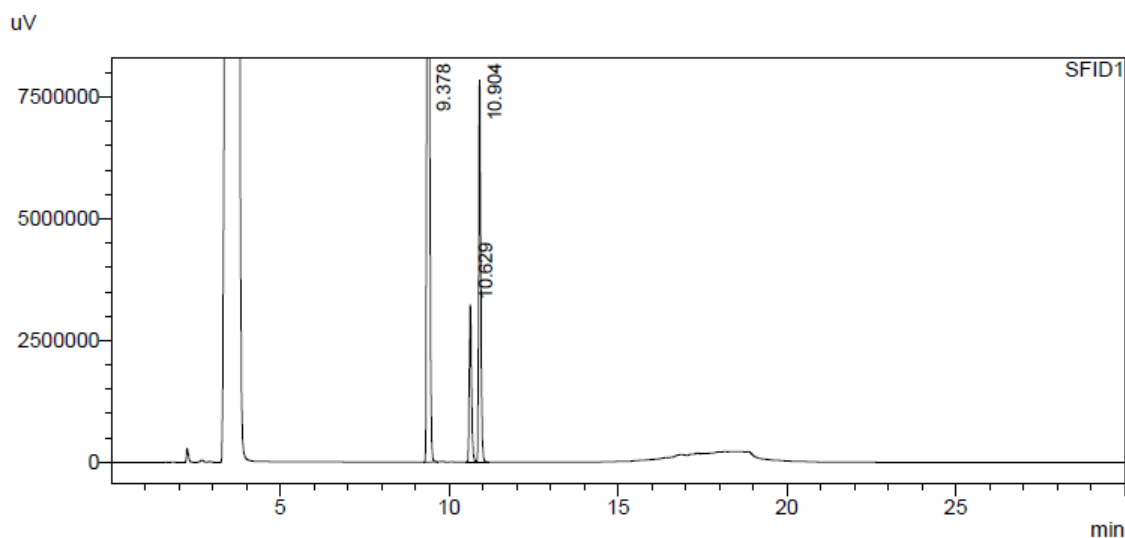


Figura 41. Cromatogramma della soluzione reagente dopo tre giorni dalla preparazione.

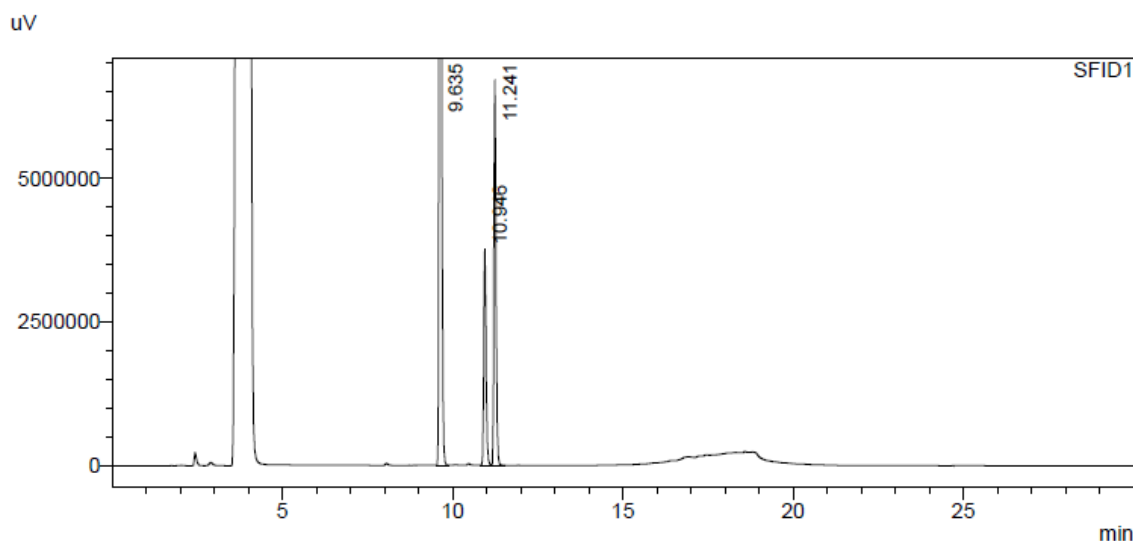


Figura 42. Cromatogramma della soluzione reagente dopo dodici giorni dalla preparazione.

Dal confronto dei due cromatogrammi è evidente un incremento dell'altezza del picco relativo all'acetale (tempo di ritenzione rispettivamente 10.6-10.9), rispetto a quello del furfurale (tempo di ritenzione rispettivamente 10.9-11.1). I bilanci di massa delle specie chimiche, furfurale e acetale, presenti nella soluzione reagente suggeriscono che le variazioni di concentrazione sono da attribuire unicamente alla reazione di conversione.

Un metodo adottato per rallentare il processo di conversione è stato la conservazione della soluzione reagente in congelatore, sia dopo la preparazione che dopo il suo utilizzo [39].

4.3. Analisi gascromatografica e identificazione dei prodotti

La gascromatografia è la tecnica adottata per l'analisi quantitativa delle soluzioni reagenti e delle miscele di reazione ricavate dai test catalitici (Paragrafo 2.10). Un tipico cromatogramma di una miscela di reazione, con indicazione dei principali componenti della miscela di reazione, è riportato in Figura 43.

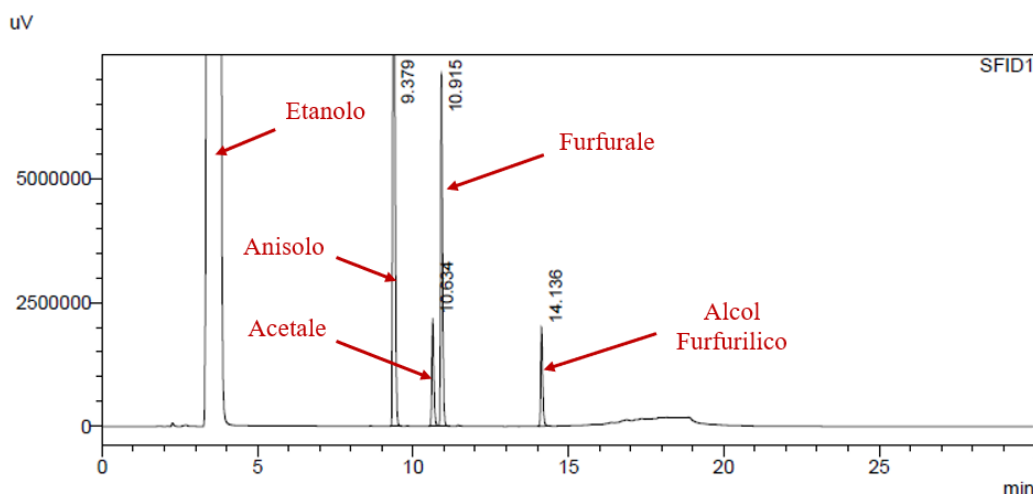


Figura 43. Cromatogramma della miscela di reazione numero 2 ottenuta dal test catalitico numero 3, effettuato con pHNT-AP-Pt-Plus con i seguenti parametri sperimentali: T = 90 °C, P = 20 bar, Flusso della soluzione reagente = 0.1 mL/min, Flusso di H₂ = 50 mL/min (Tabelle 13 e 14, Paragrafo 4.4.2).

Nel cromatogramma si riconoscono i segnali dell'etanolo (solvente) a 3.5 minuti, dell'anisolo (standard interno) a 9.4 minuti, del dietilacetale del furfurale a 10.6 minuti, e dell'alcol furfurilico a 14.1 minuti.

L'impiego dell'anisolo (Figura 44) nelle analisi cromatografiche è stato valutato in base ai parametri tipicamente richiesti in uno standard interno, ossia l'essere una sostanza assente nel campione in analisi, non promuovere reazioni con le altre sostanze in soluzione e presentare un picco cromatografico ben separato dai picchi degli altri composti presenti nella miscela.

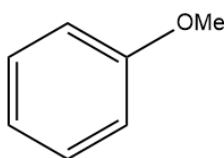


Figura 44. Struttura dell'anisolo.

Le concentrazioni di furfurale, dietilacetale e di alcol furfurilico sono state determinate attraverso rette di calibrazione prodotte in un lavoro di Tesi precedente [40].

4.4. Test catalitici in condizioni di flusso continuo

I test catalitici sono stati condotti per 150 minuti, considerando come “tempo zero” il momento di sostituzione del solvente, ossia l’etanolo, con la soluzione di furfurale in etanolo. In ciascun test sono stati eseguiti tre prelievi, il primo della soluzione reagente tal quale, per verificare il contenuto effettivo di furfurale, che potrebbe risultare diverso dal valore atteso a causa di problemi di evaporazione del solvente o di degradazione del substrato stesso; il secondo e terzo prelievo sono stati eseguiti rispettivamente dopo 100 e 150 minuti dall’inizio del test. I risultati catalitici sono stati valutati determinando i valori di conversione del furfurale e di resa e selettività in alcol furfurilico.

La conversione percentuale del furfurale al tempo di prelievo τ , $C\%_{0\tau}$, viene definita come segue:

$$C\%_{0\tau} = 100 \cdot \frac{C_0 - C_\tau}{C_0}$$

Con C_0 viene indicata la concentrazione iniziale di reagente, mentre C_τ corrisponde alla concentrazione di reagente presente al tempo del prelievo.

La resa % nel prodotto di interesse, ossia l’alcol furfurilico, $R\%_{FOL,\tau}$, viene determinata con la seguente equazione:

$$R\%_{FOL,\tau} = 100 \cdot \frac{C_{FOL,\tau}}{C_0}$$

dove $C_{FOL,\tau}$ corrisponde alla concentrazione dell’alcol furfurilico nel campione prelevato.

La selettività % verso l’alcol furfurilico, $S\%_{FOL,\tau}$, viene espressa nei due modi seguenti:

$$S\%_{FOL,\tau} = 100 \cdot \frac{C_{FOL,\tau}}{C_0 - C_\tau} = 100 \cdot \frac{R\%_{FOL,\tau}}{C\%_{0\tau}}$$

La $S\%_{FOL,\tau}$ esprime la quantità di reagente consumato che viene trasformata nel prodotto di interesse, altrimenti descritta come la frazione del prodotto d’interesse rispetto ai prodotti ottenuti totali.

4.4.1. Stato stazionario

Affinché i risultati ottenuti dai test catalitici siano riproducibili e paragonabili fra di loro, è necessario che il sistema di reazione, ossia il reattore H-Cube, si trovi in condizioni di stato stazionario. Lo stato stazionario si verifica quando i principali parametri che influiscono sulla reazione catalitica raggiungono un valore di equilibrio e di stabilità indipendente dal tempo. I parametri sperimentali in questione sono: temperatura, pressione, flusso della soluzione e flusso del gas reagente. Il tempo necessario al raggiungimento dello stato stazionario non è facilmente prevedibile in quanto dipende principalmente dai quattro parametri sperimentali precedentemente elencati. Tenendo in considerazione i risultati ottenuti da lavori di Tesi precedenti, è stato ipotizzato che nell'arco temporale compreso fra 90 e 120 minuti si verificano le condizioni stazionarie [39,40]. A supporto di questa ipotesi, durante i test catalitici, effettuati con il catalizzatore pHNT-AP-Pt-Plus (Paragrafo 4.4.2), è stato deciso di prelevare due aliquote di miscela di reazione rispettivamente a 100 e 150 minuti dall'inizio del test. L'analisi quantitativa delle specie presenti nelle soluzioni corrispondenti ha rivelato valori di concentrazione approssimativamente costanti. Ciò suggerisce che lo stato stazionario venga raggiunto prima dei 100 minuti e che si mantenga anche dopo 150 minuti di reazione.

4.4.2. Test con pHNT-AP-Pt-Plus

Con il catalizzatore pHNT-AP-Pt-Plus, contenuto nella cartuccia 1 (30mm, [Tabella 5](#)), sono stati eseguiti tre test catalitici differenti, variando la pressione di reazione ed il flusso di alimentazione della soluzione di furfurale. Le condizioni di reazione, le concentrazioni delle specie in soluzione ed i valori di conversione e resa sono riportati rispettivamente nelle [Tabelle 13](#) e [14](#).

Tabella 13. Condizioni di reazione nei test catalitici effettuati con il catalizzatore pHNT-AP-Pt-Plus.

| Test | T (°C) | P (bar) | Flusso soluzione (mL/min) | Flusso H ₂ (mL/min) |
|------|--------|---------|------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 90 | 10 | 0.2 | 50 |
| 2 | 90 | 10 | 0.1 | 50 |
| 3 | 90 | 20 | 0.1 | 50 |

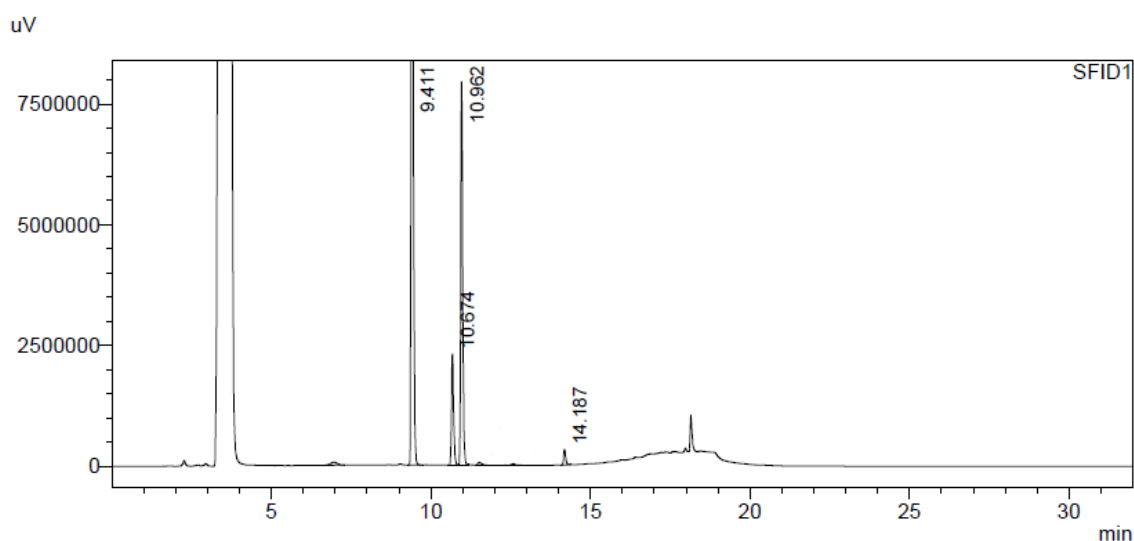
Tabella 14. Concentrazioni di furfurale, dietilacetale e alcol furfurilico, e valori di conversione e resa nei test catalitici effettuati con il catalizzatore pHNT-AP-Pt-Plus.

| # Test | Prelievo | C _{furfurale} (mol/L) | C _{acetale} (mol/L) | C _{alcol} (mol/L) | C% | R% |
|--------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------|------|
| | SR* (0 min) | 1.6E-01 | 4.0E-02 | - | - | - |
| 1 | 1 (100 min) | 1.7E-01 | 2.8E-02 | 5.9E-03 | -3.5 | 3.7 |
| | 2 (150 min) | 1.6E-01 | 3.1E-02 | 6.1E-03 | -1.4 | 3.8 |
| 2 | SR | 1.5E-01 | 5.1E-02 | - | - | - |
| | 1 | 1.4E-01 | 4.9E-02 | 1.1E-02 | 6.5 | 7.3 |
| | 2 | 1.4E-01 | 5.3E-02 | 1.1E-02 | 8.6 | 7.4 |
| 3 | SR | 1.8E-01 | 2.0E-02 | - | - | - |
| | 1 | 1.4E-01 | 2.2E-02 | 3.7E-02 | 21.7 | 20.6 |
| | 2 | 1.4E-01 | 2.5E-02 | 3.6E-02 | 23.0 | 20.2 |

* SR = Soluzione di reazione.

Le concentrazioni di furfurale, dietilacetale e dell'alcol furfurilico presenti in soluzione sono state normalizzate alla concentrazione attesa di furfurale nella soluzione di reazione, ossia sono state proporzionate alla concentrazione di 0.2 M. L'impiego di questa operazione matematica è volto a minimizzare l'effetto degli errori sistematici (e non) nell'analisi quantitativa, permettendo quindi di ottenere valori confrontabili fra di loro.

I cromatogrammi dei prelievi 1 (100 minuti) e 2 (150) della miscela di reazione dei Test 1, 2 e 3, sono riportati rispettivamente nelle [Figure 45](#), [46](#), [47](#).



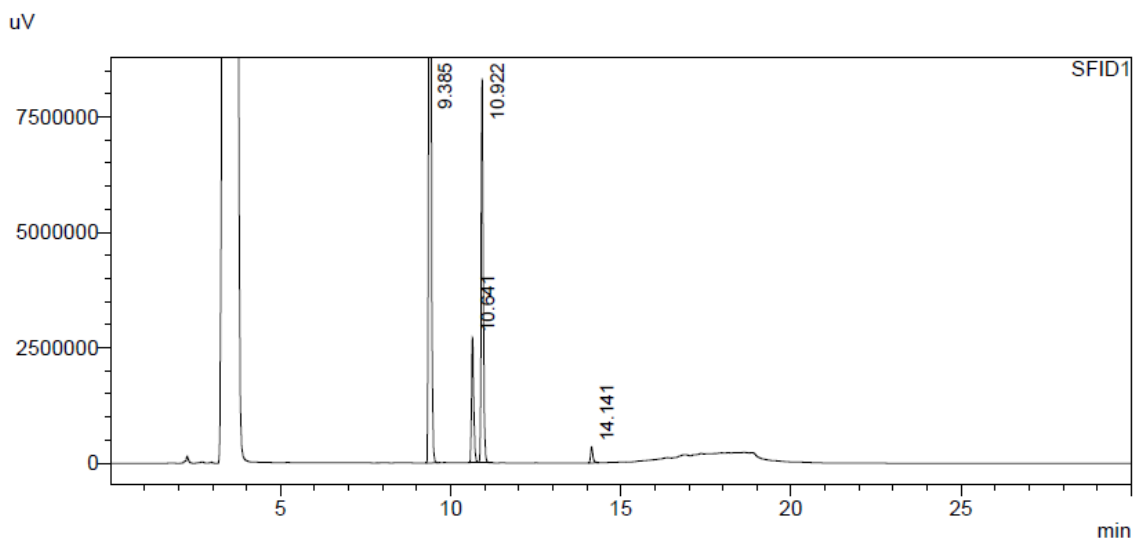


Figura 45. Cromatogrammi delle miscele di reazione prelevate dopo 100 minuti (sopra) e 150 minuti (sotto) dall'inizio del Test #1.

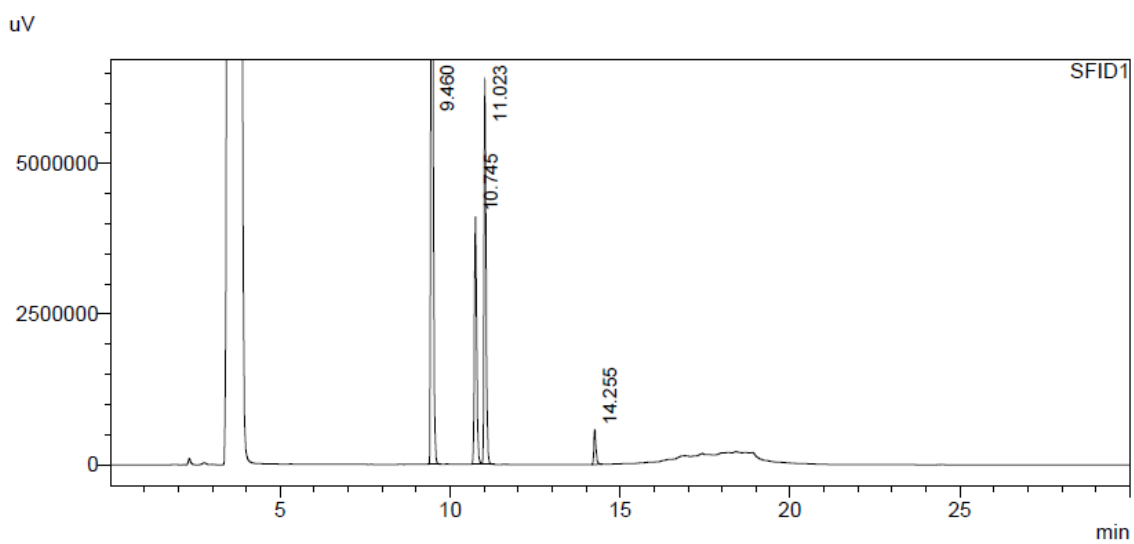
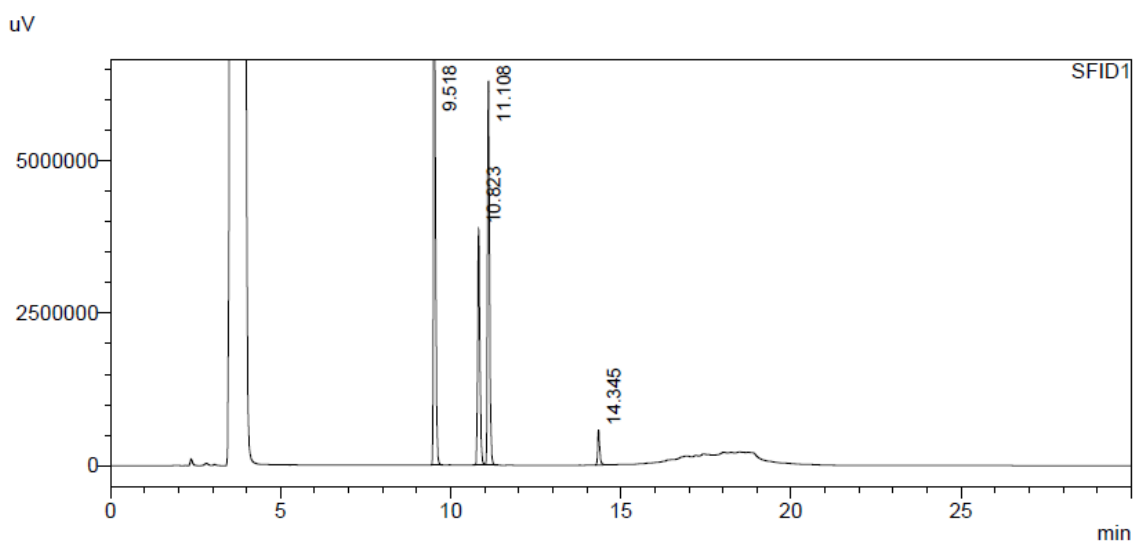


Figura 46. Cromatogrammi delle miscele di reazione prelevate dopo 100 minuti (sopra) e 150 minuti (sotto) dall'inizio del Test #2.

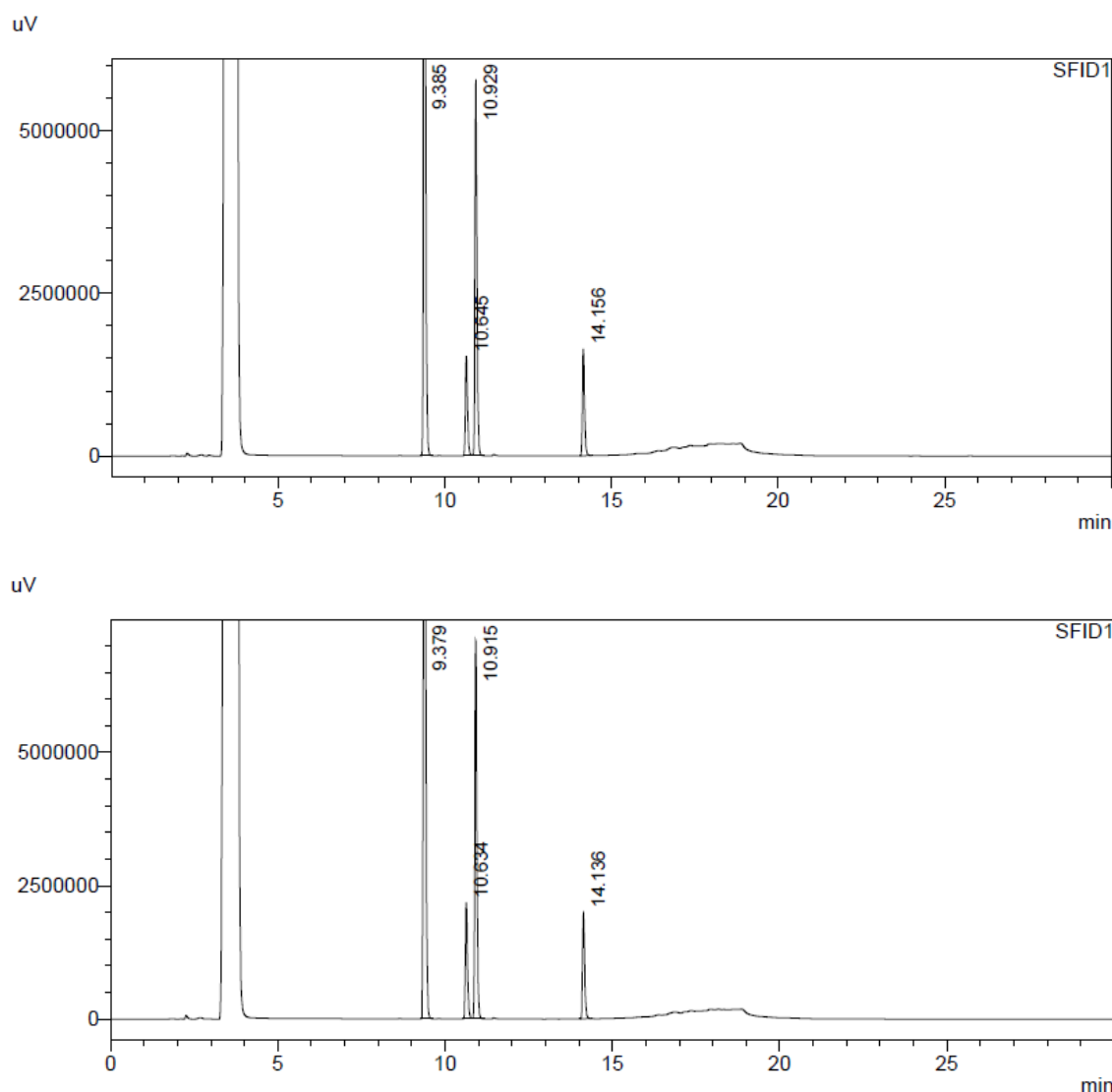


Figura 47. Cromatogrammi delle miscele di reazione prelevate dopo 100 minuti (sopra) e 150 minuti (sotto) dall'inizio del Test #3.

4.4.3. Attività del catalizzatore pHNT-AP-Pt-Plus

I risultati ottenuti nei test catalitici effettuati con il catalizzatore pHNT-AP-Pt-Plus, riportati in [Tabella 14](#), hanno dimostrato l'effettiva produzione dell'alcol furfurilico durante i processi di idrogenazione condotti in differenti condizioni di reazione ([Tabella 13](#)). I parametri sperimentali che accomunano i test eseguiti sono sia la temperatura che il flusso di alimentazione di idrogeno, rispettivamente di 90 °C e 50 mL/min.

Per una migliore comprensione dei risultati dei test catalitici, è utile considerare gli effetti attesi dalla variazione del flusso della soluzione di reazione e della pressione del gas reagente. Nel primo caso, il flusso della soluzione di reazione risulta inversamente proporzionale al tempo di contatto, perché più velocemente la soluzione attraversa il letto catalitico, minore è il tempo in cui la soluzione rimane a contatto con il catalizzatore. Aumentando il tempo di contatto, è atteso un aumento della conversione del substrato. Un incremento della pressione provoca l'aumento della concentrazione del gas nella soluzione di reazione, spostando verso destra la reazione di idrogenazione, eventualmente con effetti anche sulla cinetica del processo. Nondimeno, devono essere considerate anche le possibili reazioni secondarie che avvengono sia nel processo catalitico, che durante il periodo che precede l'analisi quantitativa dei campioni prelevati.

Il dietilacetale del furfurale viene prodotto dalla reazione di equilibrio riportata nella [Figura 40 \(Paragrafo 4.2\)](#). L'analisi cromatografica delle soluzioni usate per i test catalitici indicano che, nonostante le precauzioni adottate per limitare la conversione del furfurale ([Paragrafo 2.8](#)), una certa quantità di dietilacetale si forma comunque, verosimilmente in modo proporzionale all'invecchiamento del lotto utilizzato. Quantità simili di acetale sono presenti anche nei successivi prelievi 1 e 2 riferiti ai Test #1, #2 e #3 ([Tabella 14](#)), suggerendo che l'acetale non partecipa significativamente nel processo catalitico, ovvero che la velocità delle reazioni di idrogenazione a carico del furfurale è più elevata della velocità di conversione del dietilacetale nell'aldeide corrispondente. Non si può comunque escludere la possibilità che un'esigua frazione di furfurale venga convertita nel dietilacetale durante il passaggio della soluzione di reazione attraverso il letto catalitico. Infatti, è noto che il supporto del catalizzatore, ossia il pHNT, presenta numerosi siti acidi sulle superfici esterna e interna dei nanotubi che possono promuovere l'acetalizzazione del furfurale. Un aumento del tempo di contatto potrebbe dunque risultare in una produzione maggiore di acetale, ma questo effetto è disatteso dai risultati ottenuti nei Test #1 e #2 in cui non si osservano rilevanti variazioni di concentrazione nel passaggio da 0.2 a 0.1 mL/min del flusso di soluzione alimentata.

Ulteriori reazioni che possono verificarsi durante il processo catalitico sono le polimerizzazioni del furfurale ([Paragrafo 1.3](#)) e dell'alcol furfurilico, quest'ultima descritta nei meccanismi di reazione riportati in [Figura 48 \[49\]](#).

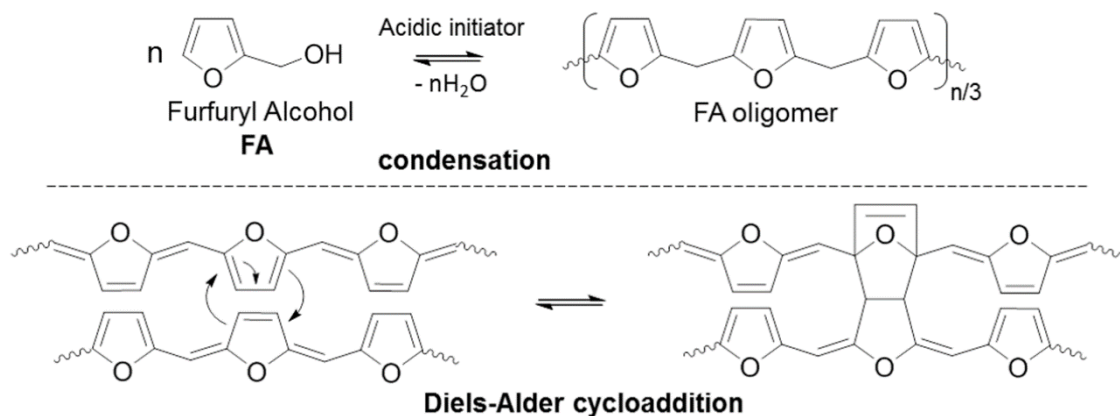


Figura 48. Schemi di reazione di polimerizzazione dell'alcol furfurilico.

La formazione di questi prodotti di polimerizzazione, insolubili nella miscela di reazione, viene riportata anche in un lavoro di Tesi precedente, che descrive come la loro presenza provochi la disattivazione dei catalizzatori e l'occlusione delle linee in uscita del reattore H-Cube (Figura 21-c, Paragrafo 2.9) [39].

In merito alla reazione di idrogenazione del furfurale ad alcol furfurilico, si osserva una resa del 3.8% nell'alcol furfurilico nel Test #1. Questo risultato, nonostante sia relativamente basso, deve essere messo in relazione alle ridotte dimensioni della cartuccia e al tempo di contatto fra la soluzione di reazione ed il catalizzatore. Per dimostrare che l'aumento del tempo di contatto tra reagenti e siti catalitici incrementa la produzione di alcol furfurilico, nel Test #2 è stato dimezzato il flusso della soluzione alimentata (da 0.2 a 0.1 mL/min). A fronte di questa variazione, la resa risulta sperimentalmente il doppio di quella del test precedente e si assesta sul valore di 7.4%. Nel Test #3 la pressione di H₂ è stata raddoppiata (da 10 a 20 bar). L'effetto della variazione della pressione di H₂ è risultato in una resa pari al 20.2 %, valore triplicato rispetto al test precedente, dimostrando quindi come l'incremento della pressione incida maggiormente nella produzione dell'alcol furfurilico rispetto alla variazione del tempo di contatto. Nella Figura 49 sono riportate graficamente le rese percentuali in alcol furfurilico ottenute nei Test #1, #2 e #3.

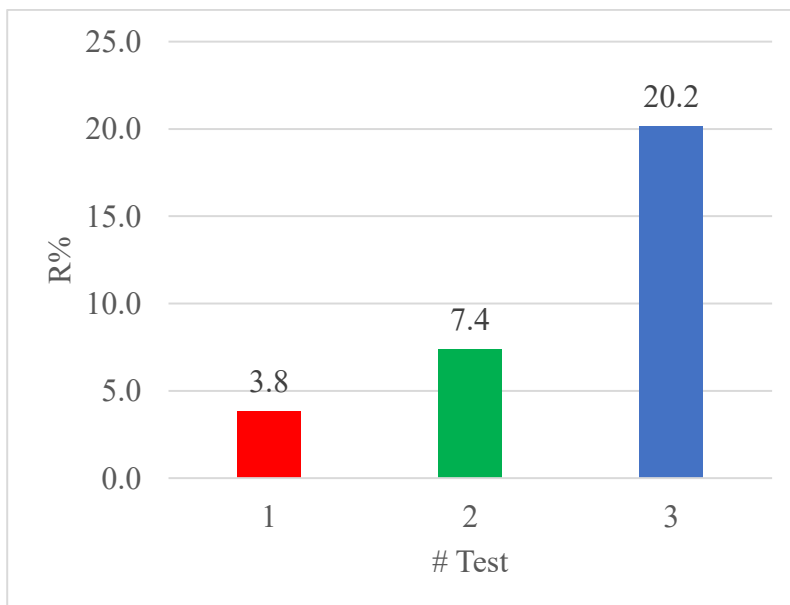


Figura 49. Valori di resa percentuale relativi al secondo prelievo (150 minuti) dei Test #1 (T = 90 °C, P = 10 bar, flusso soluzione = 0.2 mL/min; flusso H₂ = 50 mL/min), #2 (T = 90 °C, P = 10 bar, flusso soluzione = 0.1 mL/min; flusso H₂ = 50 mL/min), #3 (T = 90 °C, P = 20 bar, flusso soluzione = 0.2 mL/min; flusso H₂ = 50 mL/min).

I risultati delle prove catalitiche ([Tabella 14](#)) consentono alcune considerazioni in merito alla conversione del furfurale nel corrispondente alcol e sulla selettività della reazione. Il valore negativo di conversione registrato nel Test #1 può essere spiegato sulla base degli errori di misura che vengono commessi nella determinazione delle concentrazioni di furfurale nella miscela di reazione e nella soluzione alimentata nel reattore. A rigore non è possibile determinare la conversione dalle concentrazioni dei prodotti (e dalla stechiometria della reazione), in quanto possono formarsi anche prodotti polimerici, non rilevabili mediante analisi gascromatografica. Tuttavia, poiché il valore stimato di conversione è prossimo a zero e la concentrazione dell'unico prodotto rilevabile (Figura 42) è molto limitata, è verosimile, nell'ipotesi che il valore negativo sia dovuto a soli errori di misura, che la conversione corrisponda, o sia lievemente superiore, al valore di resa in alcol furfurilico (4%).

Nei Test #2 e #3 si osserva una conversione pari rispettivamente all'8.6% e 23%, ed una selettività pari a circa l'86-87% in entrambi i casi. Nel caso del Test #2, la diminuzione del flusso di miscela di reazione da 0.2 a 0.1 mL/min porta ad un aumento significativo della conversione, che si attesta intorno al 9% e ad una resa del 7.4%. In queste condizioni, la resa risulta, come atteso, leggermente inferiore alla conversione e la lieve differenza

tra i valori va attribuita a errori sperimentali o alla presenza di quantità marginali di prodotto polimerico. È interessante osservare che, raddoppiando il tempo di contatto tra i reagenti ed il catalizzatore, conseguente al dimezzamento del flusso di miscela di reazione (0.2 a 0.1 mL/min), la resa in alcol furfurilico raddoppia (da 3.8 a 7.4%). L'aumento del tempo di contatto implica l'aumento della conversione (che in questo caso non può essere verificato a causa del valore di conversione poco affidabile per il Test #1) e non si può assumere, in generale, un andamento analogo per le rese di reazione, in quanto questo parametro può incidere sulla quantità relativa dei diversi prodotti. Lo stesso andamento atteso per la conversione viene osservato anche per la resa solo se il prodotto considerato è l'unico che si forma (e quindi conversione e resa coincidono, ovvero la selettività è completa). Nel caso dei Test #1 e #2, l'alcol furfurilico è l'unico prodotto rilevato mediante gascromatografia e per il Test #2 la conversione di furfurale e la resa nel prodotto di interesse sono molto simili. Conseguentemente, il raddoppio dei valori di resa in alcol furfurilico nel Test #2 rispetto al Test #1, suggerisce che nel Test #1 conversione e resa coincidano e conferma l'ipotesi che il prodotto polimerico sia presente in quantità trascurabile o assente. Qualora il prodotto polimerico fosse assente, la differenza tra i valori di resa e conversione è ascrivibile a errori sperimentali nella misura delle concentrazioni delle specie in soluzione.

L'effetto della pressione di reazione sulle prestazioni catalitiche è evidente dai risultati del Test #3. Rispetto al Test #1, la resa della reazione in alcol furfurilico aumenta dal 4 al 20%. Inoltre, come osservato per il Test #2, il valore di resa nel prodotto di interesse risulta molto prossimo alla conversione del furfurale e suggerisce che le ummine siano presenti in quantità trascurabile o che siano assenti.

4.4.4. Test con catalizzatore di Pd supportato su HNT funzionalizzati con imidazolo

Nell'ambito di un progetto sviluppato al di fuori di questo lavoro di Tesi, è stato prodotto un catalizzatore a base di Palladio metallico al 5% in peso, supportato su pHNT funzionalizzato con imidazolo, denominato HNIPd-5%, la cui sintesi è riportata in Appendice. Questo catalizzatore è stato impiegato nella reazione di idrogenazione del furfurale ad alcol furfurilico in condizioni di flusso continuo, utilizzando il reattore H-Cube (Paragrafo 2.9). Nel test catalitico effettuato, i parametri sperimentali impostati sono gli stessi del Test #1 (Tabella 13): $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ bar}$, flusso soluzione = 0.2

mL/min; flusso H₂ = 50 mL/min. I valori di conversione del furfurale, e di resa e selettività in alcol furfurilico vengono riportati graficamente nella Figura 50.

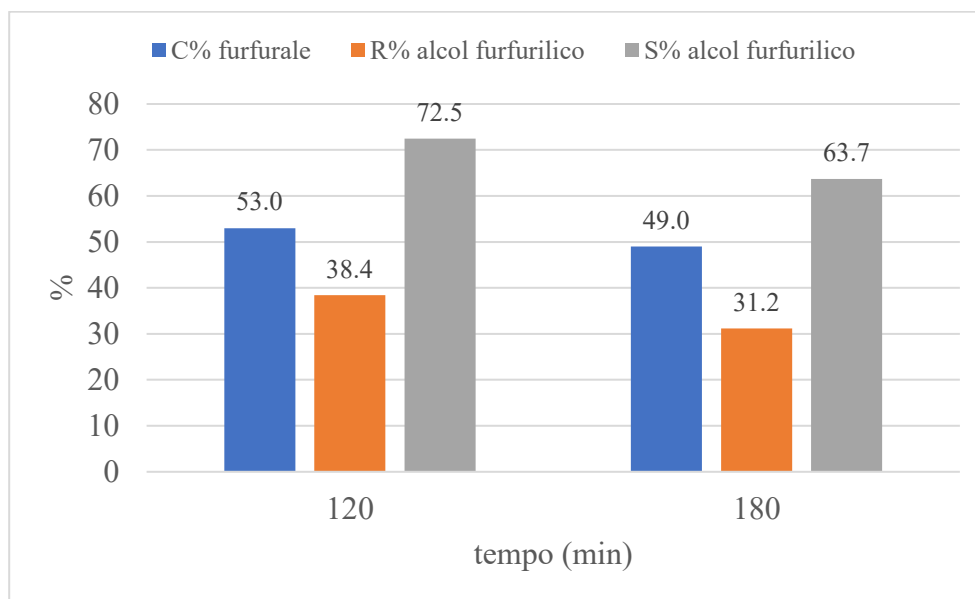


Figura 50. Valori percentuali di conversione del furfurale, e di resa e selettività nell'alcol furfurilico, relativi ai prelievi delle miscele di reazione (120 e 150 minuti) del test effettuato con il catalizzatore HNIPd-5% (T = 90 °C, P = 10 bar, flusso soluzione = 0.2 mL/min; flusso H₂ = 50 mL/min).

Nelle stesse condizioni sperimentali del Test #1 con il pHNT-AP-Pt-Plus, il catalizzatore HNIPd-5% mostra una maggiore conversione del substrato alimentato (53-49 %), ma una selettività inferiore nel prodotto desiderato (72.5-63.7 %).

Nei cromatogrammi delle miscele di reazione analizzate in seguito ai test catalitici con il HNIPd-5% sono stati osservati tre nuovi picchi, assenti nei cromatogrammi dei test effettuati con il pHNT-AP-Pt-Plus (Paragrafo 4.4.2), corrispondenti ai tempi di ritenzione 8.6, 11.4 e 13.4 minuti (Figura 51).

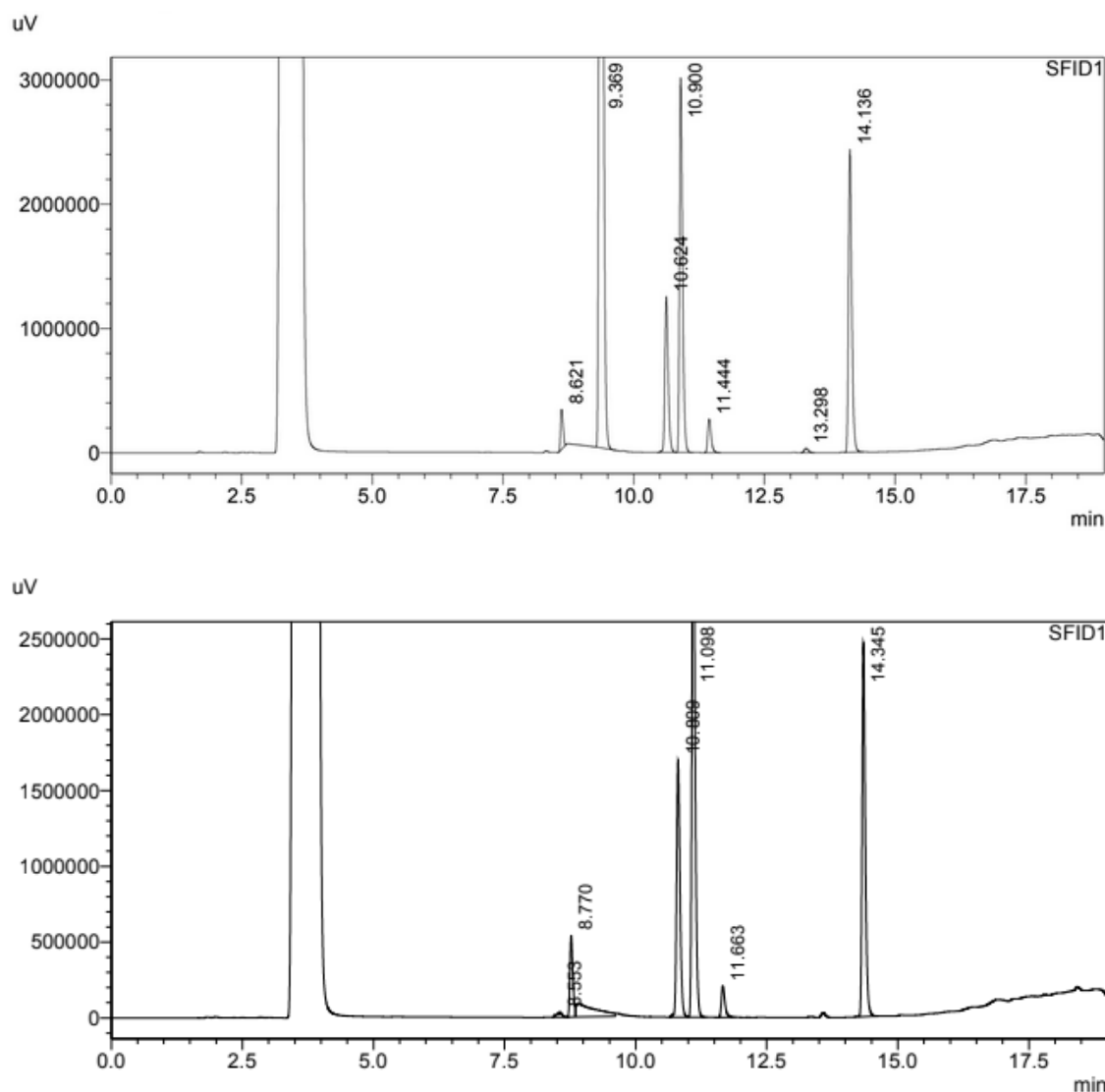


Figura 51. Cromatogrammi delle miscele di reazione prelevate dopo 120 minuti (sopra) e 180 minuti (sotto) dall'inizio del test effettuato con il catalizzatore HNIPd-5% ($T = 90$ °C, $P = 10$ bar, flusso soluzione = 0.2 mL/min; flusso $H_2 = 50$ mL/min).

Di questi tre picchi, almeno due sono riconducibili ad un intermedio di etanolisi (8.6 min) e all'etil levulinato (13.4 min), secondo le attribuzioni fornite in un lavoro di Tesi precedente [39]. Da queste evidenze sperimentali si può concludere quindi che il catalizzatore pHNT-AP-Pt-Plus, nonostante un basso valore di conversione del furfurale, risulta migliore del catalizzatore HNIPd-5% in quanto limita la formazione di prodotti secondari indesiderati.

5. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di Tesi sono stati prodotti con successo diversi catalizzatori a base di nanotubi di halloysite, funzionalizzati con gli organosilani APTES e AEAPTMS, e decorati con Platino e Oro nanostrutturato. In particolare, nelle reazioni di sintesi preliminari sono stati prodotti i catalizzatori pHNT-AP-Au, pHNT-AP-Pt e pHNT-AE-Pt, ciascuno con un contenuto nominale di metallo pari al 5% in peso, mentre nelle sintesi successive sono stati prodotti i catalizzatori pHNT-AP-Pt-Plus, pHNT-AP-Pt e pHNT-AE-Pt, ognuno al 2% in peso. Le modifiche chimiche e morfologiche della superficie dei nanotubi di halloysite, introdotte con il trattamento con la miscela Piraña, sono state caratterizzate dall'analisi FT-IR e TEM. La funzionalizzazione di pHNT con i leganti organici, rispettivamente APTES e AEAPTMS, è stata confermata mediante FT-IR, che evidenzia la presenza di segnali IR riconducibili univocamente ai gruppi funzionali organici, e mediante analisi elementari e termogravimetriche di pHNT-AP e pHNT-AE, che permettono di stimare un grado di funzionalizzazione rispettivamente dell'8.5 e 13% in peso. L'aggancio quantitativo del precursore metallico del Pt sul pHNT-AP è stato confermato mediante analisi ICP-OES delle acque di metallazione, mentre la generazione delle nanoparticelle di Au e Pt su pHNT-AP-Au, pHNT-AP-Pt e pHNT-AE-Pt, è stata verificata attraverso analisi al TEM.

Per preparare soluzioni di furfurale in etanolo adatte per le prove catalitiche, si è resa necessaria la distillazione del furfurale grezzo, con il quale sono state preparate soluzioni a titolo noto, confermato mediante analisi cromatografica. Test catalitici preliminari in condizioni di flusso continuo sono stati effettuati con il catalizzatore pHNT-AP-Pt-Plus. È stata osservata generalmente una bassa resa in alcol furfurilico (3.8%) alla temperatura di 90 °C. Dimezzando il flusso di soluzione di reazione, da 0.2 a 0.1 mL/min, ovvero raddoppiando il tempo di contatto tra substrato e siti catalitici, la resa nell'alcol furfurilico raddoppia (7.4%). Il raddoppio della pressione del gas reagente, da 10 a 20 bar, assieme al dimezzamento del flusso di soluzione alimentata (da 0.2 a 0.1 mL/min), è risultato in un incremento di circa il quintuplo della resa in alcol furfurilico (20.2%). Si osserva quindi che la variazione di pressione del gas reagente incide maggiormente sulla resa in alcol furfurilico rispetto alla variazione del tempo di contatto.

I risultati ottenuti in questo lavoro di Tesi confermano che è possibile convertire il furfurale in alcol furfurilico con il catalizzatore pHNT-AP-Pt-Plus. Ulteriori test catalitici con il catalizzatore pHNT-AP-Pt-Plus, nonché con i pHNT-AP-Pt e pHNT-AE-Pt, possono risultare molto interessanti per studiare in modo più approfondito la reazione di idrogenazione del substrato e valutare se i catalizzatori metallici supportati su nanotubi di halloysite possano risultare promettenti sia in ambito accademico, che industriale.

APPENDICE

Sintesi preliminari di pHNT-AP-Au, pHNT-AP-Pt, pHNT-AE-Pt

All'inizio del lavoro di Tesi sono stati svolti esperimenti preliminari per la produzione di nanoparticelle di Au e Pt, al 5% in peso di metallo, supportate sui nanotubi funzionalizzati, pHNT-AP e pHNT-AE. Le quantità di supporto e di precursore metallico impiegate sono indicate nella Tabella 15:

Tabella 15. Quantità pesate di supporto e precursore metallico per la preparazione dei catalizzatori negli esperimenti preliminari.

| Supporto | Precursore metallico | Peso supporto (g) | Peso precursore (g) |
|----------|---|-------------------|---------------------|
| pHNT-AP | HAuCl ₄ ·3H ₂ O | 0.1013 | 0.0107 |
| pHNT-AP | H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O | 0.1107 | 0.0153 |
| pHNT-AE | H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O | 0.1064 | 0.0157 |

Le quantità di pHNT-AP o pHNT-AE, indicate nella Tab. A.1 vengono inserite in un pallone da 100 mL insieme a 30 mL di acqua deionizzata. In un becher da 20 mL vengono pesate le quantità di precursore metallico, indicate nella tabella Tab. A.1, pari a circa il 5% in peso del supporto, e sciolte in 10 mL di acqua deionizzata, agitando manualmente la soluzione fino a completa dissoluzione del soluto. La soluzione acquosa di precursore viene addizionata alla sospensione di nanotubi funzionalizzati e si lascia reagire, sotto blanda agitazione, per una notte. In un becher da 20 mL viene preparata una soluzione di NaBH₄ sciogliendo 100 mg in 10 mL di acqua deionizzata. La soluzione riducente viene versata nel pallone e viene mantenuto il sistema sotto blanda agitazione magnetica per 90 minuti. Il solido viene separato per centrifugazione e lavato con tre aliquote da 10 mL di acqua deionizzata. Il prodotto ottenuto viene essiccato in stufa a 110 °C per 2 ore e riposto in essiccatore.

Sintesi di HNIPd-5%

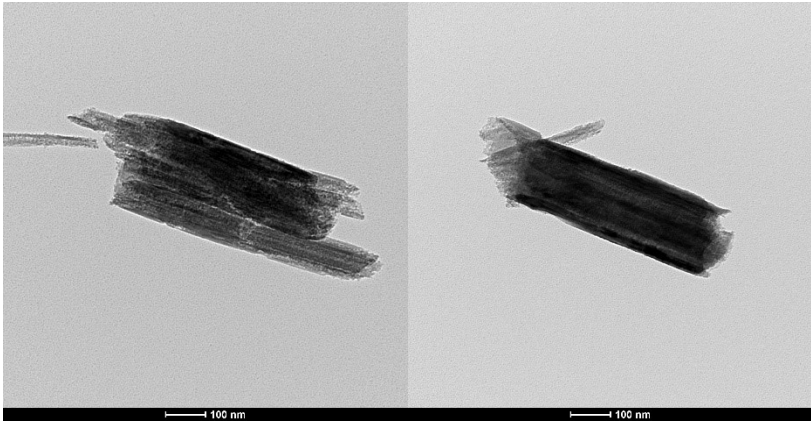
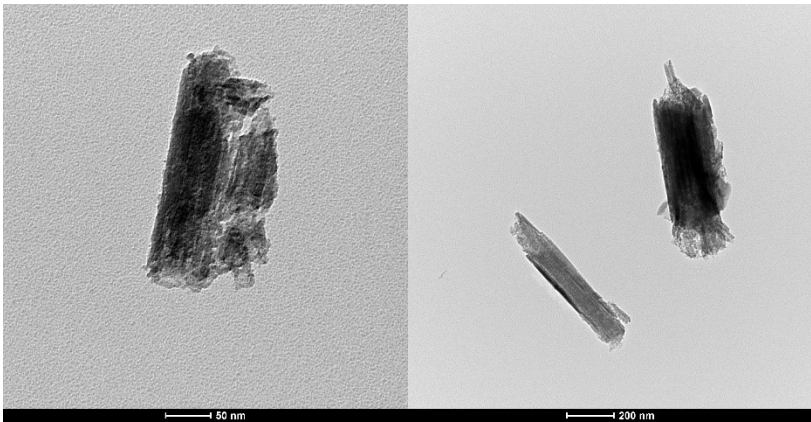
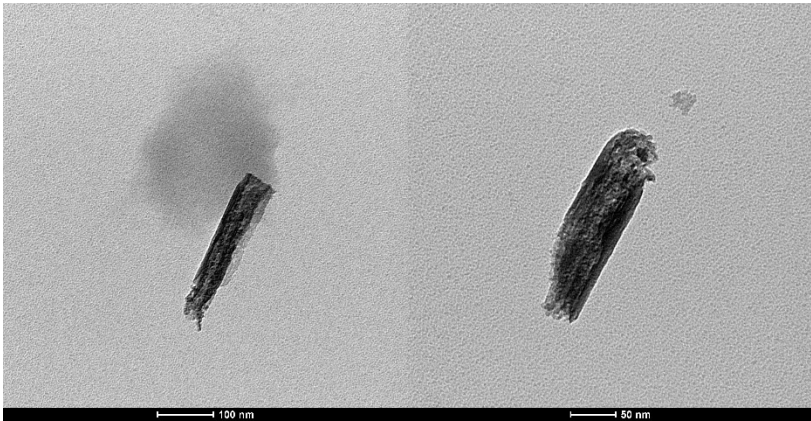
La funzionalizzazione di pHNT con 3-cloropropil trietossisilano è stata eseguita seguendo una procedura adattata in letteratura [51]. In un pallone da reazione, disaerato con un flusso di azoto, viene aggiunto 1 g di pHNT e 50 mL di toluene anidro. La sospensione

viene sonicata per 30 minuti e successivamente vengono aggiunti 2 mL di APTES. La soluzione viene lasciata reagire a 120 °C, in riflusso e sotto blanda agitazione per 24 ore. La fase solida viene in seguito separata mediante centrifugazione, lavata con due aliquote di dietil etere ed una di diclorometano, e lasciata ad essiccare sottovuoto per 24 ore. Il prodotto ottenuto viene denominato HNTs-Cl

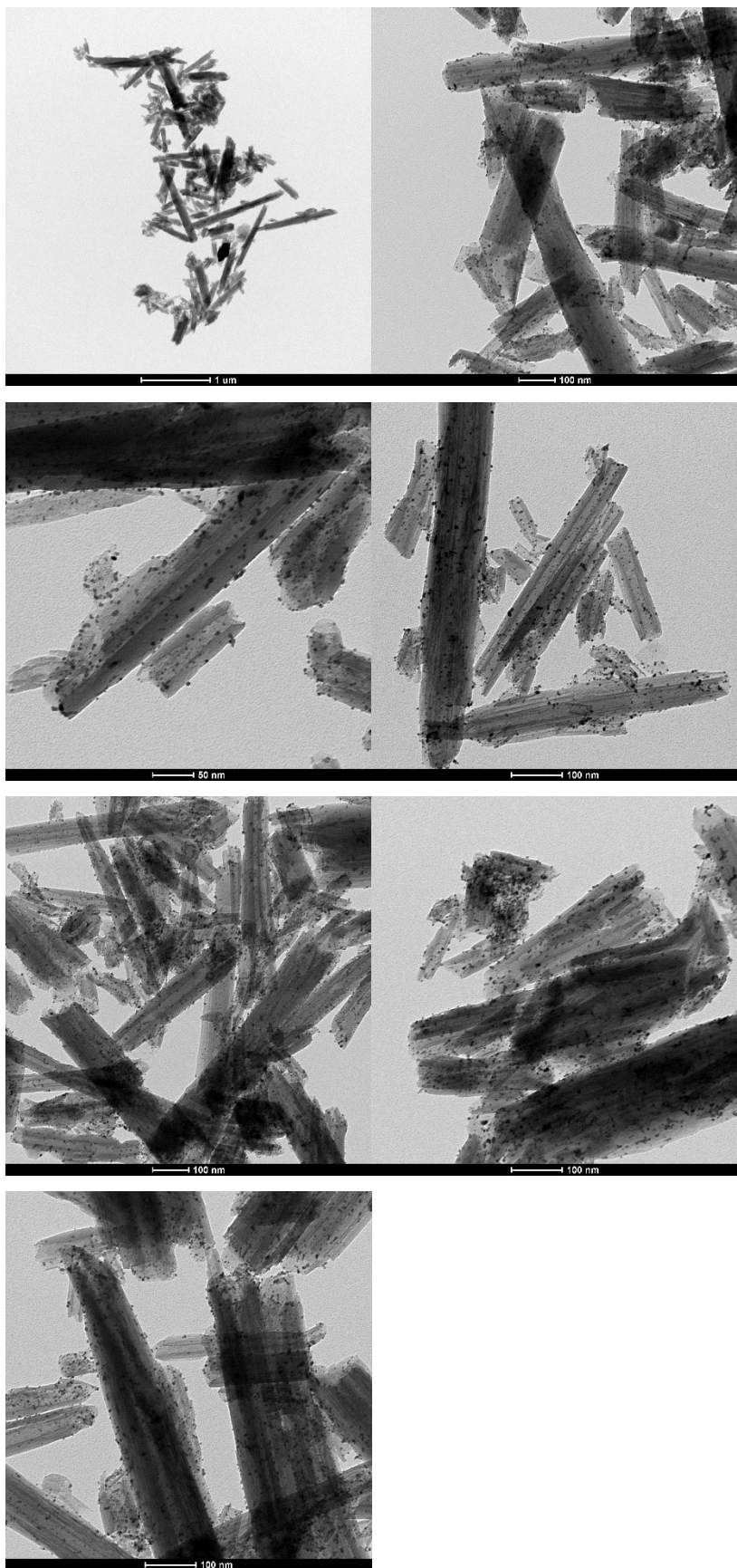
In un pallone da reazione vengono aggiunti 0.5 g di HNTs-Cl ad un volume di 250 mL di etanolo. Mantenendo il sistema a 60 °C e disaerato con un flusso di azoto, vengono aggiunti goccia a goccia 0.2 mL di 1-butylimidazolo, per circa 30 minuti. La miscela di reazione viene lasciata reagire sotto blanda agitazione per 24 ore. Il prodotto viene separato mediante centrifugazione, lavato con etanolo, ed essiccato sottovuoto a 25 °C per 24 ore. Il prodotto ottenuto viene denominato P-HNTs-Imidazolo.

In un pallone da reazione vengono aggiunti 0.150 g di P-HNTs-Imidazolo a 7.2 mL di una soluzione acquosa di H_2PdCl_4 10^{-2} M. La sospensione viene lasciata sotto blanda agitazione per una notte. La fase solida viene in seguito separata mediante centrifugazione e lavata con acqua MilliQ. Il prodotto viene successivamente addizionato ad una soluzione acquosa fredda di NaBH_4 sotto blanda agitazione per 90 minuti. La fase solida viene separata mediante centrifugazione e lavata con acqua MilliQ. Il prodotto ottenuto viene denominato HNIPd-5%.

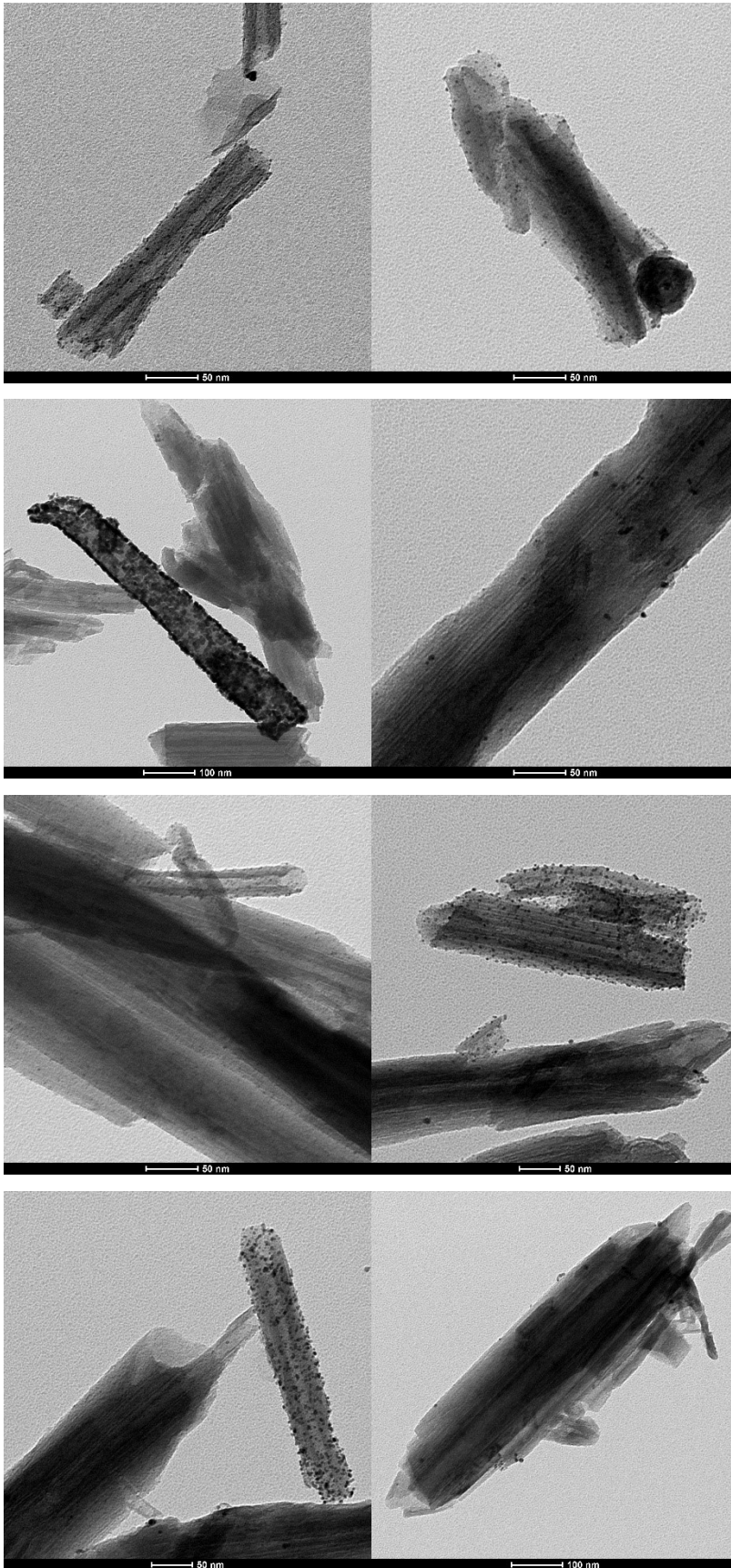
Immagini TEM di pHNT

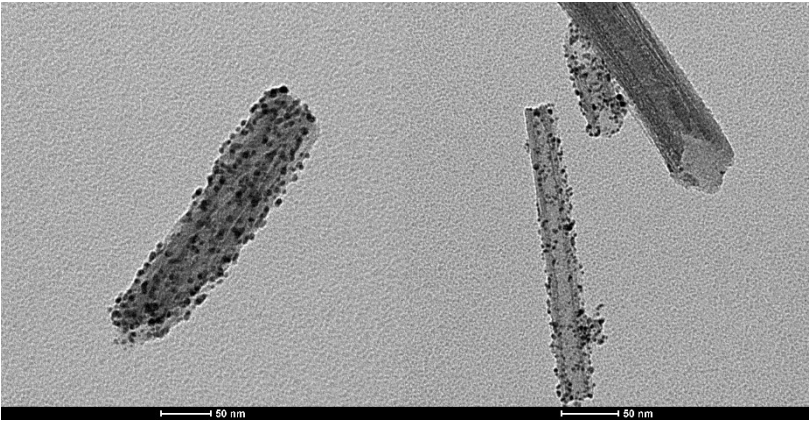
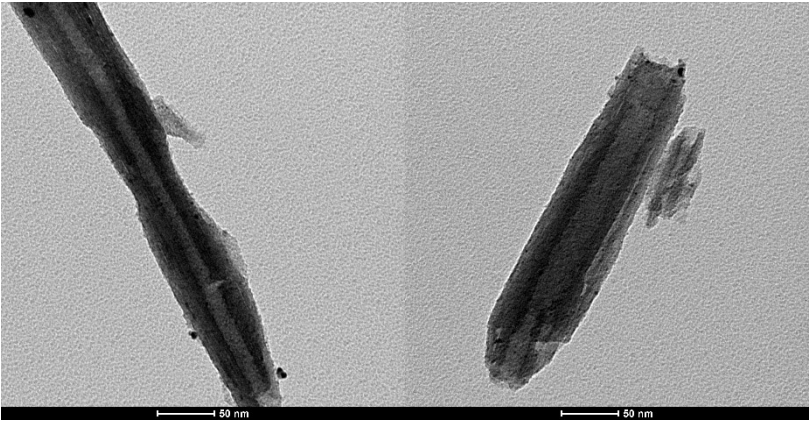


Immagini TEM di pHNT-Au-Plus

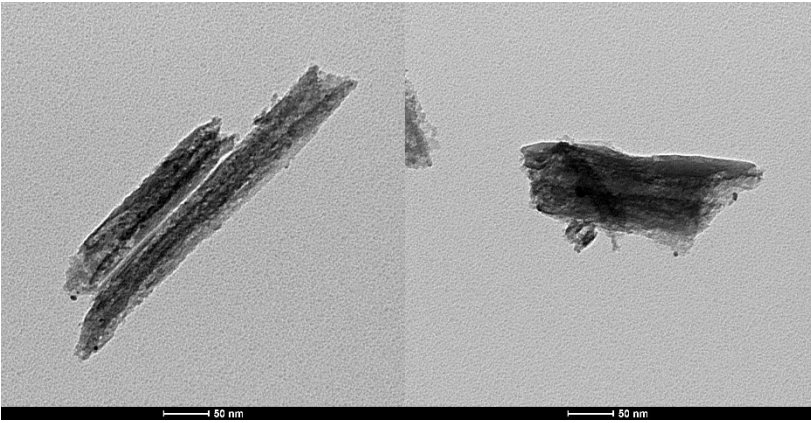
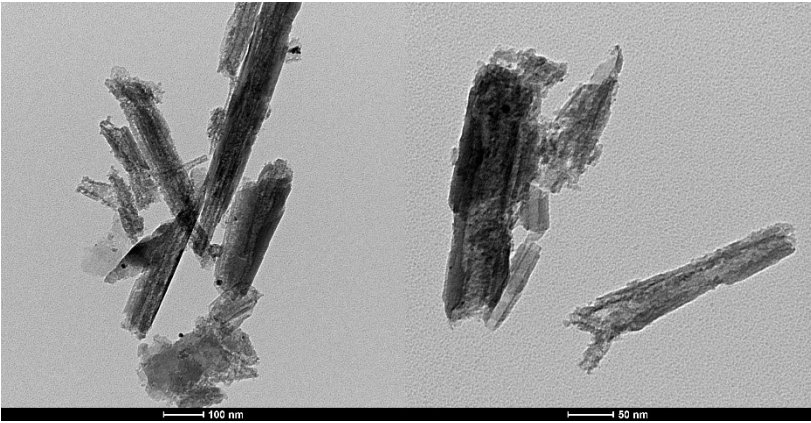


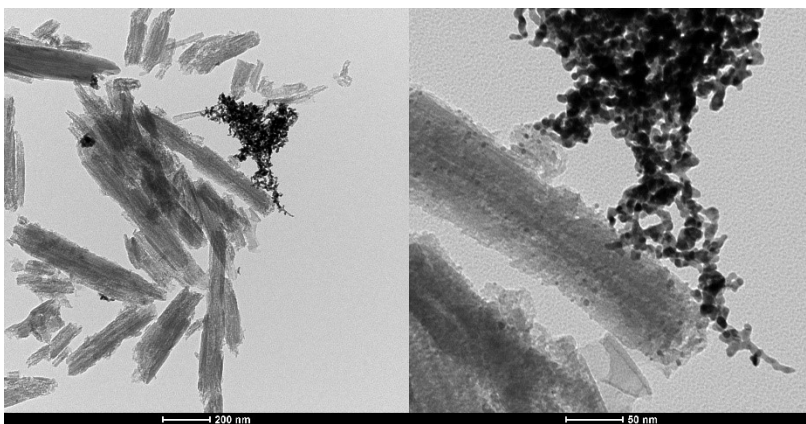
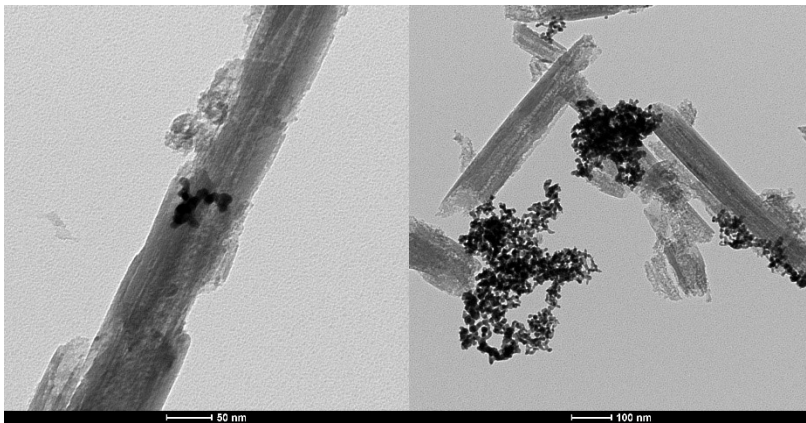
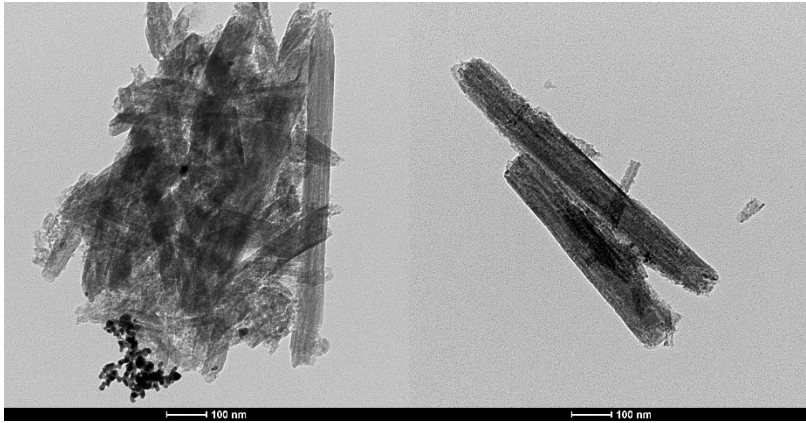
Immagini TEM di pHNT-AP-Pt-Plus





Immagini TEM di pHNT-AE-Pt-Plus





BIBLIOGRAFIA

- [1] Rathore, A. S., & Helen Winkle. "Quality by design for biopharmaceuticals." *Nature biotechnology*, (2009): 26-34;
- [2] Schmitt, U., et al. "Wood". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2014): 1–18;
- [3] Clark, James H., et al. "Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future." *Green chemistry*, (2006): 853-860;
- [4] Biernat, K. " Introductory Chapter: Objectives and Scope of Bioeconomy." *Elements of Bioeconomy*, (2019);
- [5] Harmsen, P. F. H., et al. "Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass." *Wageningen UR-Food & Biobased Research*, 2010;
- [6] Akin, D. E., et al. "Alterations in structure, chemistry, and biodegradability of grass lignocellulose treated with the white rot fungi *Ceriporiopsis subvermispora* and *Cyathus stercoreus*." *Applied and environmental microbiology*, (1995): 1591-1598;
- [7] Esterbauer H., et al. "Enzymatic Conversion of Lignocellulose Materials to Sugars," *Jornal of Wood Chemistry and Technology*, (1983): 261;
- [8] Guadix-Montero S., et al. "Review on catalytic cleavage of C–C inter-unit linkages in lignin model compounds: towards lignin depolymerisation." *Topics in Catalysis*, (2018): 183-198;
- [9] Clark, J., & Deswarte F. "Chapter 1 - The biorefinery concept: an integrated approach." *Introduction to chemicals from biomass, John Wiley & Sons*, (2015);
- [10] Bozell J. J., & Petersen G. R. "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - the US Department of Energy's "Top 10" revisited." *Green chemistry*, (2010): 539-554;
- [11] Sudhakar T., et al. "An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery." *Clean technologies and environmental policy*, (2018): 1615-1630;
- [12] Zhang, X., et al. "An overview of a novel concept in biomass pyrolysis: microwave irradiation." *Sustainable Energy & Fuels*, (2017): 1664-1699;

- [13] Xu Y., & Milford A. H. "Optimum conditions for dilute acid hydrolysis of hemicellulose in dried distillers grains with solubles." *Industrial Crops and Products*, (2010): 511-517;
- [14] Carà P. D., et al. "Hemicellulose hydrolysis catalysed by solid acids." *Catalysis Science & Technology* (2013): 2057-2061;
- [15] Kobayashi, H., et al. "Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis." *Applied Catalysis A: General*, (2011): 13-20;
- [16] Huang, Y. B., & Fu Y. "Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts." *Green Chemistry* (2013): 1095-1111;
- [17] Dutta S., & Pal S. "Promises in direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass to chemicals and fuels: Combined solvent–nanocatalysis approach for biorefinery." *Biomass and bioenergy* (2014): 182-197;
- [18] Hayes D. J., et al. "The biofine process—production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks." *Biorefineries—Industrial Processes and Product*, (2006): 139-164;
- [19] Binder J. B., et al. "Synthesis of furfural from xylose and xylan." *ChemSusChem*, (2010): 1268-1272;
- [20] Krzelj V., et al. "Sulfonated foam catalysts for the continuous dehydration of xylose to furfural in biphasic media." *Catalysis Today*, (2021): 274-281;
- [21] Lima L. F., et al. "Use of amorphous Nb₂O₅ and Nb₂O₅/Al₂O₃ as acid catalysts for the dehydration of xylose to furfural." *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, (2021): 73-92;
- [22] Hoydonckx, H. E., et al. "Furfural and derivatives." *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, (2000);
- [23] Mathew, A. K., et al. "Lignocellulosic biorefinery wastes, or resources?" *Waste biorefinery*, (2018): 267-297;
- [24] Ye, L., et al. "Recent progress in furfural production from hemicellulose and its derivatives: Conversion mechanism, catalytic system, solvent selection." *Molecular Catalysis*, (2021): 111899;
- [25] Gandini A., & Belgacem M. N. "Furans in polymer chemistry." *Progress in Polymer Science*, (1997): 1203-1379;

- [26] Vargas-Hernández, D., et al. "Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2014): 106-113;
- [27] Wang, Y., et al. "Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural." *Catalysts*, (2019): 796;
- [28] Yan, K., et al. "Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals." *Renewable and sustainable energy reviews*, (2014): 663-676;
- [29] Wilson, I., & Keeling, J. "Global occurrence, geology and characteristics of tubular halloysite deposits." *Clay Minerals*, (2016): 309-324;
- [30] Morgan, D. J. "Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)." *Clay Minerals*, (1989): 702-702;
- [31] Massaro M., et al. "Halloysite nanotubes as support for metal-based catalysts." *Journal of Materials Chemistry A*, (2017): 13276-13293.
- [32] Joussein E., et al. "Halloysite clay minerals-a review." *Clay minerals*, (2005): 383-426;
- [33] Du M., et al. "Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review." *Polymer International*, (2010): 574-582;
- [34] Hillier S., & P. Ryan. "Identification of halloysite (7 Å) by ethylene glycol solvation: the 'MacEwan effect'." *Clay minerals*, (2002): 487-496;
- [35] Yuan P., et al. "Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects." *Applied Clay Science*, (2015): 75–93;
- [36] L. Zatta, et al. "Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid." *Applied Clay Science*, (2011): 165-169;
- [37] Yu, J., et al. "Au nanoparticles supported on piranha etched halloysite nanotubes for highly efficient heterogeneous catalysis." *Applied Surface Science*, (2021): 149100;
- [38] Yuan, P., et al. "Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane." *The Journal of Physical Chemistry C*, (2008): 15742-15751;
- [39] Dalfollo G. "Sintesi one-pot di furfurale ad etil levulinato promossa da catalizzatori bifunzionali in reattore continuo." *Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Padova*, (2021);

- [40] Fontana M. "Etanolisi di furfuril alcol a etil levulinato promossa da catalizzatori polimerici acidi in reattore continuo." *Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Padova*, (2019);
- [41] Sun, P., et al. "Effective activation of halloysite nanotubes by piranha solution for amine modification via silane coupling chemistry." *Royal Society of Chemistry Advances*, (2015): 52916-52925;
- [42] Gaaz, T. S., et al. "Impact of sulfuric acid treatment of halloysite on physico-chemic property modification." *Materials*, (2016): 620;
- [43] Yuan, P., et al. "Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane." *The Journal of Physical Chemistry*, (2008): 15742-15751;
- [44] Kang, H., et al. "Functionalization of halloysite nanotubes (HNTs) via mussel-inspired surface modification and silane grafting for HNTs/soy protein isolate nanocomposite film preparation." *Royal Society of Chemistry Advances*, (2017): 24140-24148;
- [45] Peixoto, A. F., et al. "Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes." *Microporous and Mesoporous Materials*, (2016): 145-154;
- [46] Aytekin, M. T., & Halit L. H. "Characterization studies of heat-treated halloysite nanotubes." *Chemical Papers*, (2020): 4547-4557;
- [47] Zhang, A. B., et al. "Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2012): 182-188;
- [48] Campos, C. H., et al. "Catalytic production of anilines by nitro-compounds hydrogenation over highly recyclable platinum nanoparticles supported on halloysite nanotubes." *Catalysis Today*, (2021);
- [49] Falco, G., et al. "FA polymerization disruption by protic polar solvents." *Polymers*, (2018): 529;
- [50] Gandini, A., & Belgacem, M. N. "Furans in polymer chemistry." *Progress in Polymer Science*, (1997): 1203-1379;
- [51] Qian, L., et al. "Immobilization of BSA on ionic liquid functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for use in surface imprinting strategy." *Talanta*, (2017): 174-182;

- [52] Wang, G., et al. "Highly Efficient Metal Sulfide Catalysts for Selective Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene." *ACS Catalysis*, (2014): 1139–1143;
- [53] Vedrine, J. C. "Metal oxides in heterogeneous catalysis." *Elsevier*, (2018);
- [54] Wang, J., et al. "Common metal of copper (0) as an efficient catalyst for preparation of nitriles and imines by controlling additives." *Chemical Communications*, (2014): 5637-5640;
- [55] Rodriguez-Reinoso, F. "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis." *Carbon*, (1998): 159-175;
- [56] Huang, S., et al. "Tuning the synthesis of platinum–copper nanoparticles with a hollow core and porous shell for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol." *Nanoscale*, (2016): 14104-14108;
- [57] Wang, Y., et al. "Efficient hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by magnetically recoverable RuCo bimetallic catalyst." *Green Energy & Environment*, (2020);
- [58] Xia, H., et al. "Selective hydrogenation of furfural for high-value chemicals: effect of catalysts and temperature." *Sustainable Energy & Fuels*, (2020): 5709-5720.