



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
CHIMICA INDUSTRIALE**

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Sistemi catalitici innovativi per la reazione di
sintesi diretta del perossido di idrogeno**

Relatore: Prof. Paolo Centomo

Controrelatrice: Prof.ssa Giulia Marina Licini

LAUREANDO: Alex Comberlato

ANNO ACCADEMICO 2022/2023

Indice generale

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 Il perossido di idrogeno	1
1.2 Utilizzi del perossido di idrogeno	4
1.3 Processi secondari di produzione industriale del perossido di idrogeno	8
1.3.1 Processo Degussa.....	9
1.3.2 Processo Riedel-Lowenstein.....	9
1.3.3. Processo Shell all'isopropanolo	10
1.3.4 Auto-ossidazione del metilbenzil alcol.....	11
1.4 Processo di auto-ossidazione dell'antrachinone.....	12
1.4.1 Idrogenazione.....	13
1.4.2 Ossidazione.....	15
1.4.3 Estrazione.....	16
1.5 Metodi alternativi al processo Riedl-Pfleiderer.....	18
1.5.1 La sintesi diretta del perossido di idrogeno	19
1.6 Supporti polimerici	23
1.6.1 Utilizzi delle resine a scambio ionico	25
1.6.2 Supporti di polidivinilbenzene (pDVB).....	26
1.7 Analisi multivariata.....	28
1.7.1 Chemiometria e analisi multivariata	28
1.7.2 Analisi delle componenti principali.....	29
1.7.3 Pretrattamenti.....	30
2. SCOPO DELLA TESI.....	31
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	33
3.1 Sintesi e caratterizzazione del supporto mesoporoso	33
3.1.1 Solfonazione del polidivinilbenzene.....	37
3.1.2 Metallazione del pDVB-SO ₃ H.....	41
3.1.3 Preparazione del catalizzatore per riduzione del metallo nel pDVB-SO ₃ H metallato	42
3.2 Determinazione spettrofotometrica di H ₂ O ₂	44
3.3 Reattore per i test catalitici di sintesi diretta di H ₂ O ₂ senza irraggiamento UV	45

3.4 Condizioni di reazione e prestazioni dei catalizzatori	49
3.5 Determinazione del consumo di idrogeno.....	51
3.6 Prestazioni del test catalitico di riferimento sulla produzione di H ₂ O ₂	51
3.7 Prestazioni del Pd/pDVB-SO ₃ H sulla produzione di H ₂ O ₂	53
3.8 Effetto dei promotori di selettività sulla produzione di H ₂ O ₂ con Pd/pDVB-SO ₃ H.....	56
3.8.1 Meccanismo di promozione della selettività da parte dell'acetonitrile	59
3.9 Test di controllo con il supporto pDVBSO ₃ H in assenza di fase metallica	61
3.10 Test <i>ex-situ</i> in assenza di Pd e H ₂ senza irraggiamento UV e con luce UV	62
3.10.1 Caratteristiche della lampada UV utilizzata.....	64
3.10.2 Test <i>ex-situ</i> senza irraggiamento UV	66
3.10.3 Test <i>ex-situ</i> con irraggiamento UV	67
3.10.4 Prestazioni del pDVB-SO ₃ H rispetto alle resine convenzionali	69
3.10.5 Effetto di HBr come promotore della selettività.....	69
3.11 Reattore per i test catalitici di sintesi diretta di H ₂ O ₂ con irraggiamento UV	70
3.12 Test catalitici <i>in-situ</i> in presenza di irraggiamento UV	71
3.12.1 Test preliminari in assenza di supporto e catalizzatore.....	71
3.12.2 Meccanismo di degradazione del DMSO con luce UV	74
3.12.3 Test in assenza di supporto, catalizzatore e flusso di H ₂	76
3.12.4 Prestazioni del supporto pDVB-SO ₃ H sulla produzione di H ₂ O ₂	78
3.12.5 Effetto dei promotori di selettività con Pd/pDVB-SO ₃ H.....	79
3.13 Analisi spettroscopiche delle miscele di reazione.....	83
3.13.1 Analisi mediante spettroscopia di risonanza magnetica protonica (¹ H) e del carbonio 13.....	83
3.13.2 Analisi multivariata IR.....	95
4. CONCLUSIONI	103
5. PARTE SPERIMENTALE	107
5.1 Reagenti.....	107
5.2 Strumentazione.....	108
5.3 Sintesi del supporto mesoporoso.....	109

5.3.1 Solfonazione del polidivinilbenzene.....	109
5.3.2 Determinazione della carica acida del polidivinilbenzene solfonato.....	110
5.3.3 Metallazione e riduzione del polidivinilbenzene solfonato	111
5.3.4 Preparazione dei campioni per l'analisi ICP	113
5.3.5 Purificazione del THF da perossidi	113
5.4 Reattore per i test catalitici <i>in-situ</i>	114
5.4.1 Test catalitico senza irraggiamento UV	115
5.4.2 Test catalitico con irraggiamento UV	117
5.5 Apparato strumentale per i test <i>ex-situ</i>	117
5.5.1 Test con bromuri.....	118
5.6 Determinazione quantitativa di H ₂ O ₂ mediante spettrofotometria UV-Vis	118
5.7 Determinazione gascromatografica del consumo di idrogeno	120
5.8 Caratterizzazione dei supporti catalitici prima e dopo reazione.....	123
5.8.1 Spettroscopia di risonanza magnetica protonica (¹ H-NMR)	123
5.8.2 Spettroscopia di risonanza magnetica del carbonio 13 (¹³ C-NMR)	123
5.8.3 Spettroscopia FT-IR.....	123
6. BIBLIOGRAFIA.....	125

1. INTRODUZIONE

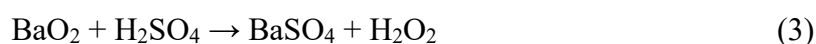
1.1 Il perossido di idrogeno

Il perossido di idrogeno, anche detto acqua ossigenata o acqua ossidata, è una sostanza chimica di formula H_2O_2 appartenente alla famiglia dei perossidi, che a temperatura ambiente (25°C) si presenta come un liquido corrosivo trasparente leggermente azzurro, con un caratteristico odore pungente.¹ Il perossido di idrogeno è stato isolato per la prima volta nel 1818 dal chimico francese Louis Jacques Thénard facendo reagire il perossido di bario, ottenuto trattando l'ossido di bario con ossigeno (Equazione 1), con acido nitrico, come descritto nell'Equazione 2:²



Questo processo è rilevante anche da un punto di vista storico. Infatti, una decina di anni prima il chimico John Dalton aveva proposto la teoria atomica e tra gli assiomi da lui proposti, l'ultimo affermava che la composizione dei composti chimici era stabilita dalla natura secondo il principio della "greatest simplicity", ovvero della maggiore semplicità possibile.³ Secondo tale regola, quando una molecola composta da due elementi era l'unica conosciuta, doveva essere del tipo A_1B_1 . Dalton sostenne che l'acqua avesse formula HO , e l'ammoniaca NH . Quando Thénard scoprì l'acqua ossigenata e si rese conto che conteneva $\text{H}:\text{O}$ in rapporto 1:1, la teoria di un gigante della chimica come Dalton iniziò a vacillare.⁴

Successivamente, il processo riportato nell'Equazione 2 venne migliorato utilizzando acido cloridrico, il quale, reagendo con perossido di bario, forma il cloruro di bario, che viene trattato con acido solforico, facendo precipitare solfato di bario e recuperando perossido di idrogeno (Equazione 3):



L'acqua ossigenata risulta solubile in acqua in tutte le proporzioni: non forma quindi miscele azeotropiche e può essere separata completamente per distillazione.⁵ Nella pratica, il perossido di idrogeno puro è ottenuto per cristallizzazione frazionata di soluzioni acquose altamente concentrate (circa al 90% w/w), dismuta in presenza di tracce metalliche o composti organici a temperatura ambiente e trova applicazione solo nella ricerca. Il perossido di idrogeno è debolmente acido in soluzione acquosa, presentando una costante di dissociazione acida di $1.78 \cdot 10^{-12}$ ($\text{pK}_a = 11.75$) a 20°C .

Alla pressione atmosferica, la sua densità è di 1.45 g/mL, il punto di fusione è di -0.43°C, mentre il punto di ebollizione è di 150.2°C, al quale si ha però anche la sua decomposizione. La struttura del perossido di idrogeno non è planare ma "a libro", presentando un angolo diedro formato dai due legami O-H, a causa della repulsione dei due doppietti elettronici spaiati localizzati sui due atomi di ossigeno (Figura 1).⁶

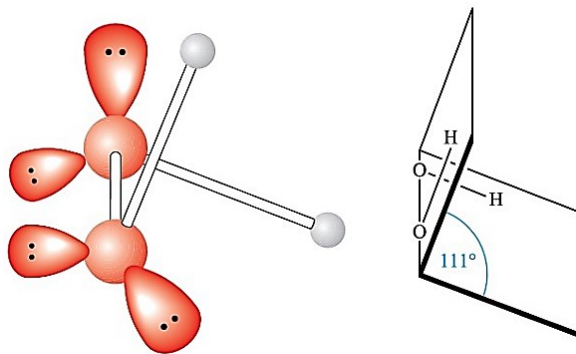
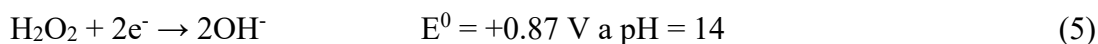
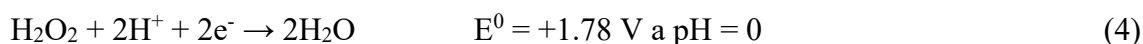


Figura 1 - Struttura dell' H_2O_2 in fase gassosa, con angolo diedro di 111°

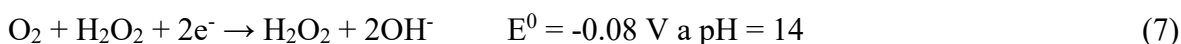
La struttura viene mantenuta anche allo stato liquido e allo stato solido, ma l'ampiezza dell'angolo di legame varia a seconda dello stato di aggregazione: in particolare, vale 90° in fase solida, 94° in fase liquida e 111° in fase gas. H_2O_2 può presentare un angolo diedro interno di 180° nell'addotto $Na_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$, a causa dell'interazione dei doppietti spaiati con gli ioni Na^+ . Inoltre, la presenza di questi due doppietti spaiati permette all'acqua ossigenata di instaurare molti legami ad idrogeno, in maggior numero rispetto all'acqua: questo spiega perché il composto presenta una densità e un punto di ebollizione maggiore dell'acqua.⁷

Il perossido di idrogeno è un ossidante forte e versatile che, al contrario di altri ossidanti comunemente utilizzati, quali NO_3^- , $Cr_2O_7^{2-}$ e MnO_4^- , è efficace anche a pH molto elevati. In particolare, possiede un $E^0 = 1.77 \text{ V}$ a $pH = 0$ e un $E^0 = 0.87 \text{ V}$ a $pH = 14$ (Equazioni 4-5). Inoltre, si comporta come un buon agente riducente in soluzioni alcaline nei confronti di forti agenti ossidanti, con formazione di ossigeno molecolare (Equazioni 6-7). Di seguito sono riportate le semireazioni di riduzione e di ossidazione del perossido di idrogeno.

Riduzione:



Ossidazione:



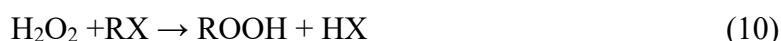
L'acqua ossigenata si decompone violentemente, soprattutto a caldo e ad alta concentrazione, secondo la reazione altamente esotermica ($\Delta H = -100.4 \text{ kJ/mol}$) di disproporzionamento (Equazione 8):



La sua stabilità in soluzione acquosa dipende dal pH: si ha il massimo della stabilità nell'intervallo compreso tra $\text{pH} = 2$ e $\text{pH} = 4$.⁸ La decomposizione dell'acqua ossigenata libera calore e ossigeno ed è possibile che la temperatura di tutta la massa liquida aumenti repentinamente, con conseguente andamento esplosivo della reazione. La velocità di dismutazione dipende dalla temperatura e dalla concentrazione del perossido di idrogeno, così come dalla presenza di impurezze e stabilizzanti: la reazione è infatti catalizzata da tracce di metalli e di ossidi di metalli, come MnO_2 , Fe_2O_3 , MnO_4^- , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , perciò i recipienti per l' H_2O_2 devono essere in polipropilene, in alluminio al 99.5% o in acciaio. Solitamente i materiali per i recipienti di stoccaggio e di trasporto sono costruiti in leghe di alluminio o acciaio inossidabile se la concentrazione non supera il 50%; per concentrazioni superiori al 50% devono essere in polipropilene.⁴ Per esempio il "processo Fenton" permette, a partire da H_2O_2 e in presenza di composti di Fe(II) e Fe(III), di produrre radicali idrossido, che possono reagire con sostanze organiche, provocandone la degradazione.⁹ Di conseguenza, le soluzioni di acqua ossigenata commerciali contengono sempre degli stabilizzanti o chelanti per eventuali impurezze metalliche, come H_3PO_4 , fosfati, pirofosfati, acidi aromatici oppure composti dello stagno, per esempio $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Per concentrazioni maggiori del 70%, il perossido di idrogeno è un potenziale esplosivo quando entra in contatto con grassi, alcoli, chetoni, acidi carbossilici, ammine e fosforo e più in generale con sostanze carboniose o ossidabili: per questo motivo il perossido di idrogeno molto concentrato (>70%), se versato su vestiti, può incendiarli spontaneamente. Anche a concentrazioni molto minori (da farmacia), il contatto prolungato causa irritazioni agli occhi, alle membrane mucose e alla pelle.

Oltre alle reazioni redox e di dismutazione (Equazioni 4-8), l'acqua ossigenata può sottostare a reazioni di addizione e sostituzione (Equazioni 9 e 10):



Tipicamente, la determinazione quantitativa del perossido di idrogeno si basa su titolazioni redox, tra cui iodometria, permanganatometria e cerimetria, o colorimetriche, come la

determinazione spettrofotometrica di addotti tra H_2O_2 e Ti^{IV} .¹⁰ È necessario comunque considerare alcuni fattori nella scelta del tipo di reazione che si vuole utilizzare, tra cui la presenza di specie ossidabili o riducibili che possono interferire e portare ad una sottostima o sovrastima della quantità effettiva di H_2O_2 .

L'acqua ossigenata è una sostanza che può essere utilizzata in numerosi ambiti, data la sua notevole reattività e data la caratteristica peculiare di essere un ossidante ecocompatibile, in quanto produce acqua quando utilizzata in processi di ossidazione. Attualmente gli usi dell' H_2O_2 nell'industria chimica e nella protezione dell'ambiente stanno aumentando, proprio perché i prodotti che si formano nei processi ossidativi e riduttivi sono acqua e ossigeno, rispettivamente, due composti non inquinanti. È inoltre uno degli ossidanti più efficienti grazie al suo elevato contenuto di ossigeno attivo (circa il 47%), superato solo dall'ossigeno molecolare.¹¹

Solitamente il perossido di idrogeno viene commercializzato in soluzione acquosa alle concentrazioni del 35%, 50% e 70%. È possibile ottenere soluzioni di H_2O_2 a concentrazioni maggiori mediante un processo di rettifica. Normalmente, non si supera il titolo dell'85% poiché, in presenza di impurezze organiche e metalliche, si possono avere decomposizioni esplosive. Inoltre, concentrazioni elevate sono molto tossiche, anche letali, soprattutto se il prodotto è ingerito.

In genere, i fornitori per laboratori di analisi chimiche indicano la concentrazione % dell'acqua ossigenata, mentre per i prodotti di uso domestico si indicano i volumi di O_2 che un litro di soluzione sviluppa nella decomposizione in condizioni normali.⁴ Per esempio, un litro di soluzione di H_2O_2 a 5 volumi può sviluppare 5 litri di ossigeno e corrisponde a una concentrazione dell'1.46% in peso.

1.2 Utilizzi del perossido di idrogeno

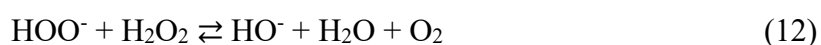
L'acqua ossigenata è utilizzata in molti settori dell'industria chimica. Il suo impiego principale è nello sbiancamento della polpa di cellulosa (*bleaching*) nell'ambito della produzione della carta e, in molti paesi, sta sostituendo altri agenti sbiancanti a base di cloro, come ipocloriti o il cloro gassoso stesso (formato *in-situ* dalla riduzione di NaClO_3), evitando così problemi di contaminazione delle falde acquifere. Nel *bleaching*, le polpe ottenute da *pulping* meccanico e chimico sono tipicamente sbiancate utilizzando soluzioni acquose alcaline sia blande che forti (tipicamente ottenute con NaOH) di perossido di idrogeno al 35-70% w/w.¹² Il perossido di

idrogeno è anche utilizzato per sbiancare stoffe e fibre tessili come il cotone, la lana, il lino e fibre sintetiche.

Il processo prevede inizialmente l'attacco nucleofilo dell'anione idroperossido HOO^- ai gruppi carbonilici. La formazione dell'anione idroperossido avviene in ambiente basico (Equazione 11):



È necessario considerare il fatto che le condizioni basiche favoriscono anche reazioni secondarie, come il disproporzionamento del perossido di idrogeno a ossigeno e acqua (Equazione 12):



La velocità della reazione di sbiancamento aumenta con la temperatura e con la basicità. Tuttavia, reazioni secondarie, come la decomposizione termica dell'acqua ossigenata in specie radicaliche, diventano dominanti al crescere della temperatura. Conseguentemente, si verificano diminuzioni della resa a causa della solubilizzazione del materiale che viene sbiancato. Per questo motivo il *bleaching* con acqua ossigenata viene eseguito a temperature non troppo elevate, comprese tra 60°C e 90°C .

Nei processi di sbiancamento nell'industria della carta, il perossido di idrogeno rompe le catene laterali della lignina e distrugge irreversibilmente le strutture chinoniche: l'ossidazione e la distruzione delle strutture chinoniche è un prerequisito importante per ottenere una buona brillantezza e una lucentezza più duratura rispetto a quella che si ottiene con altri tipi di sbianca. Sempre nell'industria cartiera, l'acqua ossigenata trova utilizzo come sbiancante per la rimozione degli inchiostri durante i processi di riciclo della carta.^{5,12,13}

Il perossido di idrogeno è stato utilizzato come sbiancante industriale sin dagli inizi del '900, soprattutto per fibre tessili. Oggigiorno, in Europa, il 45% del perossido di idrogeno viene utilizzato per la produzione di perborato e di percarbonato, prodotti destinati per quegli impieghi dove non si può sbiancare con cloriti e ipocloriti di sodio e calcio. Il perborato di sodio ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), preparato da perossido di sodio e borace, era utilizzato nel detergente da lavanderia Persil già nel 1907 e presenta un contenuto in ossigeno attivo del 10.1-10.4%. Il percarbonato di sodio ha composizione $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ e non è un composto perossidico come il perborato, ma è un composto ionico che contiene molecole di acqua ossigenata di cristallizzazione. Conseguentemente, il percarbonato di sodio può essere prodotto semplicemente cristallizzando Na_2CO_3 da una soluzione di acqua ossigenata. Il percarbonato è

instabile e per il suo impiego nei detersivi viene rivestito con materiali inorganici e organici per aumentarne la stabilità. Viene inoltre ricoperto con opportuni inibitori prima di essere stoccato: in particolare, viene stabilizzato anche con silicati o fosfati alcalini e il suo contenuto in ossigeno attivo è del 13.5% circa. Ancora oggi, i perborati e i percarbonati sono utilizzati in grandi quantità nei detersivi per lavanderia, in quanto liberano acqua ossigenata nel bagno di lavaggio.

L'effetto sbiancante di questi sali a temperature elevate è più delicato sulle fibre rispetto a quello degli ipocloriti, che sono utilizzati a freddo nei bagni di lavaggio. Sistemi di sbianca di questo tipo sono molto efficaci nella rimozione delle macchie, preservano e rendono i colori più brillanti e non portano a ingiallimento o ingrigimento dei capi, come invece tipicamente si osserva con i sistemi di sbianca a base di ipoclorito. Inoltre, il percarbonato e il perborato di sodio sono utilizzati come disinfettanti contro batteri e virus.¹⁴

L'acqua ossigenata è sempre più utilizzata nella protezione dell'ambiente, in particolare per trattare reflui contaminati da formaldeide, fenoli, cianuri (per esempio le acque di scarto di impianti minerari), tiocianati, nitriti, cloruri, ipocloriti o composti organici e per deodorare effluenti contenenti composti solforati. Infatti, nel suolo, il perossido di idrogeno è in generale poco persistente, in quanto tende a perdere ossigeno nel tempo: di conseguenza, il suo impiego è da preferire rispetto ad altri sistemi ossidanti, quali permanganato di potassio/sodio o persolfato di sodio.¹⁵ Anche fumi e scarichi esausti contenenti diossido di zolfo o diossine possono essere purificati completamente con il perossido di idrogeno; il suo utilizzo nel trattamento delle acque reflue urbane permette di rimuovere l'acido solfidrico che può formarsi nelle tubature fognarie. In tutti i casi citati, la funzione di degradazione del contaminante è data dal radicale HO· (Equazione 13):



Il perossido di idrogeno è molto importante anche nella chimica organica industriale, in processi di epossidazione e idrossilazione (nella manifattura dei plastificanti e stabilizzanti per l'industria della plastica), di ossidazione (nella preparazione di tensioattivi per i detersivi) e come iniziatore radicalico in reazioni di polimerizzazione. BASF e Dow Chemical hanno sviluppato un processo efficace per la produzione dell'ossido di propilene utilizzando acqua ossigenata. Il processo, noto come "HPPO process" (*Hydrogen Peroxide - Propylene Oxide process*), prevede un singolo stadio e produce acqua come unico sottoprodotto. L'ossido di propilene è un materiale di partenza importante per la produzione del poliuretano, del glicole propilenico, di ritardanti di fiamma e lubrificanti sintetici.¹⁴

Numerosi stadi della lavorazione dei metalli, dall'estrazione fino alla purificazione e alla rifinitura, prevedono l'utilizzo del perossido di idrogeno. L'estrazione dell'oro, la purificazione dell'uranio, l'estrazione e la purificazione di cromo, rame, cobalto e altri metalli prevedono l'utilizzo di perossido di idrogeno, così come il trattamento degli acciai per renderli inerti e resistenti ad agenti ossidanti. In particolare, l'estrazione di alcuni metalli da solfuri, come la barite, l'anidrite e molti altri, necessita di un trattamento con acqua ossigenata al 10%, al fine di evitare lo sviluppo di acido solfidrico in trattamenti successivi.¹⁶ Soluzioni di acido solforico e acqua ossigenata sono utilizzate per il decapaggio e la lucidatura chimica di rame, ottone e altre leghe di rame, così come per incidere e pulire le schede di circuiti stampati. Perossido di idrogeno altamente puro è utilizzato nel trattamento di wafer semiconduttori di silicio e germanio per rimuovere le impurezze presenti e migliorarne le prestazioni.^{1,14,17}

Soluzioni diluite di perossido di idrogeno sono molto efficaci come disinfettanti e vengono utilizzate specialmente per sanificare materiali da imballaggio. Soluzioni concentrate vengono invece utilizzate come comburente per razzi (nei quali l'idrazina viene utilizzata come combustibile) oppure, in un'ottica ecocompatibile, possono essere sfruttate per produrre ossigeno molecolare mediante ossidazione catalitica promossa da metalli nobili come platino o argento.¹⁸

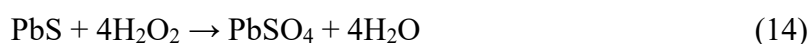
Il perossido di idrogeno è utilizzato anche per la pulizia e il rinnovo dei colori di parti in plastica, soprattutto acrilonitrile butadiene stirene (ABS), utilizzato per esempio nei mattoncini LEGO, la cui superficie è andata incontro a ingiallimento.

Nell'industria chimica, l'utilizzo di H_2O_2 come ossidante ecocompatibile è stato promosso dallo sviluppo, da parte di EniChem, della Titano-Silicalite (TS-1), un ossido misto di silicio e titanio, cristallino e poroso, la cui formula chimica può essere scritta come $xTiO_2 \cdot (1-x)SiO_2$, con x compreso tra 0.0005 e 0.04, preferibilmente entro 0.01 e 0.025.¹⁹ Il materiale può essere descritto formalmente sostituendo centri di Si(IV) di un framework di SiO_2 con un numero uguale di centri di Ti(IV). Questo materiale sintetico può promuovere numerose reazioni di ossidazione di composti organici con soluzioni acquose di perossido di idrogeno. Per esempio, questo materiale può catalizzare la reazione di ossidazione del cicloesano, in presenza di ammoniaca, alla sua corrispondente ossima, un composto utilizzato nella sintesi del caprolattame, dalla cui polimerizzazione si ottiene il Nylon 6.²⁰ La TS-1 può anche essere utilizzata nell'epossidazione di olefine, in particolare nella produzione dell'ossido di propilene, un intermedio importante nell'industria chimica, utilizzato nella sintesi di poliuretani, solventi, lubrificanti, ritardanti di fiamma e altri composti.^{1,21} Un altro utilizzo di questo sistema

catalitico è l'ossidazione selettiva di alcoli primari e secondari, rispettivamente ad aldeidi e chetoni.²² Analogamente, è possibile promuovere l'idrossilazione del benzene e di suoi derivati: l'inserimento di un gruppo -OH sull'anello benzenico e le successive reazioni per formare prodotti di-sostituiti o chinoni dipendono dalle condizioni di reazione e dalla presenza di metalli nel reticolo della zeolite.²³ Infine, la TS-1 può essere impiegata nell'ossidazione di alcani non attivati ad alcoli o chetoni in condizioni di reazione blande, che permettono di abbassare costi e rischi del processo.²⁴ Tipicamente tali reazioni necessitano di condizioni drastiche per poter avvenire e quindi di ingenti costi ed elevate misure di sicurezza.

Utilizzando soluzioni di H₂O₂ al 30% in presenza di catalizzatori opportuni, è quindi possibile ossidare olefine, alcoli primari e secondari, ottenendo rese elevate senza impiegare solventi organici o alogenuri.²⁵

In applicazioni minori, H₂O₂ viene utilizzata nel restauro di quadri e affreschi antichi per ripristinare il PbSO₄, un pigmento bianco che lentamente si trasforma in PbS, che è di colore nero (Equazione 14):



In fotografia, l'acqua ossigenata si utilizza per aumentare il contrasto delle cianotipie: dopo l'esposizione ai raggi UV e lo sviluppo con acqua, si immerge la cianotipia per pochi secondi in H₂O₂ di concentrazione 30% circa, per dare una tonalità più ricca al colore blu.

Infine, H₂O₂ viene utilizzata anche come riducente per rimuovere il sapore di cloro dalle acque (Equazione 15):⁸



1.3 Processi secondari di produzione industriale del perossido di idrogeno

La produzione industriale del perossido di idrogeno ha avuto inizio nel 1818, quando Louis Jacques Thénard ottenne per la prima volta H₂O₂ trattando il perossido di bario con acido nitrico. Successivamente il processo venne migliorato con l'utilizzo di acido cloridrico e, dal 1880, divenne il principale processo per la produzione commerciale del perossido di idrogeno. Poiché le soluzioni di acqua ossigenata avevano concentrazioni solo del 3%, la sintesi risultava remunerativa soprattutto grazie alla vendita del co-prodotto BaSO₄.

1.3.1 Processo Degussa

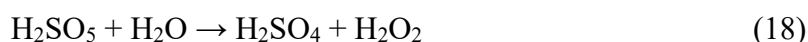
L'introduzione dei processi elettrochimici eliminò i problemi del processo basato sul perossido di bario come reagente. Nel 1858, Meidinger scoprì la formazione dell'acqua ossigenata durante l'elettrolisi di soluzioni di acido solforico. Nel 1878 Berthelot dimostrò che l'acido perossodisolforico ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), formato durante l'elettrolisi, veniva successivamente idrolizzato dall'acqua a dare acido solforico e perossido di idrogeno, attraverso reazioni intermedie che coinvolgono l'acido perossomonosolforico (H_2SO_5). Tale processo, denominato "processo Degussa", utilizza inizialmente una soluzione acquosa di acido solforico al 55-57% (circa 5.6-5.8 M) che viene ossidata su un anodo di Pt ad acido perossodisolforico, mentre al catodo di piombo si sviluppa idrogeno (Equazione 16):



La soluzione di acido perossodisolforico, all'uscita dai comparti anodici, viene inviata all'impianto di idrolisi dove, per riscaldamento a 60-80°C, avviene la reazione seguente (Equazione 17):



Infine, l'acido perossomonosolforico (anche detto acido di Caro) decompone in parte liberando acqua ossigenata (Equazione 18):

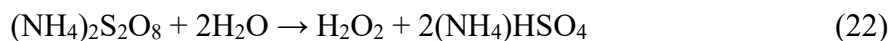


La resa del processo è circa 70%, con un consumo energetico di 13 kWh/kg di H_2O_2 al 100%. Queste reazioni furono alla base di numerosi processi sviluppati all'inizio del '900, prima dell'introduzione del processo Riedel-Lowenstein nel 1924, che incrementò notevolmente la produzione mondiale di perossido di idrogeno fino a $30\text{-}35 \cdot 10^3$ t/anno nel 1950.²

1.3.2 Processo Riedel-Lowenstein

Nel processo Riedel-Lowenstein l'acido solforico viene sostituito con una soluzione di solfato d'ammonio al 21-22%, che viene ossidata a perossodisolfato di ammonio (Equazione 19); successivamente il prodotto è idrolizzato a dare acqua ossigenata (Equazioni 19-21). L'Equazione 22 rappresenta la reazione complessiva del processo Riedel.





Operando ad elevata densità di corrente (3000-15000 A/m²), a bassa temperatura (30°C) e con anodi di platino liscio che presentano un'elevata sovratensione per l'ossigeno, è possibile raggiungere il potenziale anodico di +2.2 V, necessario per far decorrere la reazione (Equazione 23):



Con soluzioni concentrate, in cui l'attività dell'acqua è piccola, la reazione concorrente anodica è sfavorita e circa l'85% della corrente serve per la produzione di persolfato. La densità di corrente anodica è circa 20 volte maggiore di quella catodica.⁴

La soluzione ottenuta viene fatta evaporare bruscamente sotto vuoto per allontanare i vapori di acqua e di acqua ossigenata, che poi vengono inviati alla colonna di concentrazione, dalla cui coda si ottiene una soluzione di H₂O₂ al 35%. La resa del processo è circa del 70%.

1.3.3. Processo Shell all'isopropanolo

Fin dai primi anni del '900 fu osservato lo sviluppo di perossido di idrogeno nelle reazioni di auto-ossidazione (AO) di sostanze organiche, come alcoli o chinoni: questo diede una svolta importante alla produzione industriale del perossido di idrogeno. Nel 1901 Manchot scoprì che gli idrochinoni reagiscono quantitativamente con l'ossigeno per formare chinoni e perossido di idrogeno e nel 1945 Harris scoprì che alcoli primari e secondari reagivano con l'ossigeno formando acqua ossigenata e aldeidi o chetoni rispettivamente.⁵ Nel 1957, la Shell Chemicals sviluppò un impianto di produzione basato sull'AO del 2-propanolo al chetone corrispondente (Figura 2), in presenza di aria arricchita di ossigeno (80-90% di O₂), a temperatura moderata (90-140°C) e sotto pressione (10-20 bar).

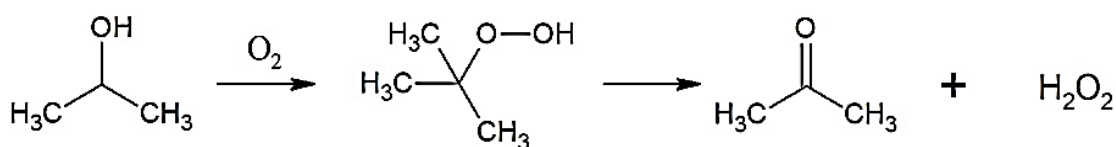


Figura 2 - Sintesi di H₂O₂ per auto-ossidazione del 2-propanolo

La reazione non è catalizzata da metalli ma dall'acqua ossigenata stessa. Il meccanismo di reazione è di tipo radicalico e il processo viene condotto in stadi successivi. Dato che la conversione dell'alcol in acetone diminuisce il valore commerciale del substrato, per ridurre la formazione di sottoprodotti di ossidazione il processo prevede che la conversione

dell'isopropanolo venga mantenuta sotto il 15%. I prodotti sono separati per distillazione e la soluzione di acqua ossigenata viene diluita per mantenere la concentrazione al di sotto del 50%. Poiché la solubilità dell'alcol in acqua ossigenata non è trascurabile, le soluzioni acquose di H₂O₂ prodotte con questo processo contengono impurezze.

Si utilizza 2-propanolo rispetto ad altri alcoli perché la reazione riportata in Figura 2 può portare, per successiva ossidazione, a una miscela di prodotti, tra cui propanale e acido propionico (T_{eb} = 141.1°C), difficili da separare perché hanno punti di ebollizione simili a quello dell'acqua ossigenata (T_{eb} = 150.2°C). Inoltre, la reazione di ossidazione parziale dell'isopropanolo è più pulita perché forma acetone, che bolle a 56.5°C, facilmente distillabile e commercializzabile come solvente.

Come detto, non potendo recuperare l'alcol, il processo diminuisce il valore commerciale del substrato, che viene convertito ad acetone. Inoltre, gli alcoli sono composti costosi e non è conveniente recuperare l'acetone prodotto, in quanto industrialmente viene sintetizzato mediante il "processo Hock" (processo al cumene), da cui si ottiene anche il fenolo. Per questi motivi il processo rimase attivo solo dal 1957 al 1980, con una produzione di H₂O₂ di circa 15000 t/a.¹⁴ Attualmente il processo all'isopropanolo ha attivo qualche impianto soltanto in Russia.

1.3.4 Auto-ossidazione del metilbenzil alcol

Un altro processo che sfrutta l'auto-ossidazione di un substrato organico è l'ossidazione del metilbenzil alcol (MBA), sviluppato dalla Lyondell Chemical e dalla Repsol Quimica. In questo processo, il substrato viene ripristinato, al contrario del processo all'isopropanolo della Shell Chemical (Figura 3).

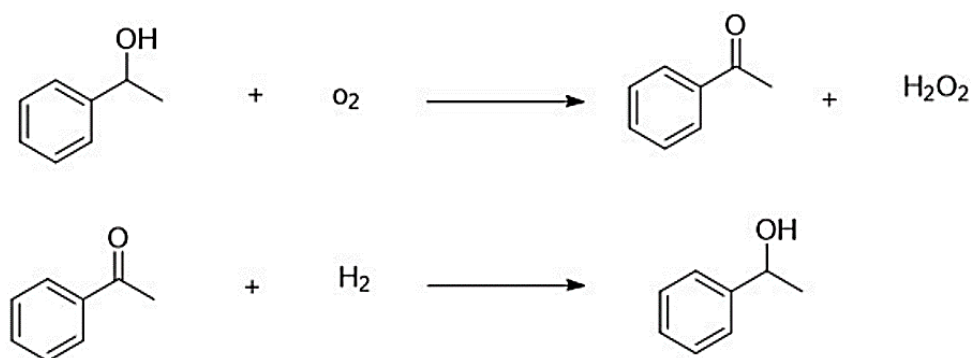


Figura 3 - Sintesi di H₂O₂ per ossidazione del metilbenzil alcol

Il processo di ossidazione del MBA è condotto solitamente in assenza di catalizzatore, ad una temperatura tra 120°C e 180°C e sotto pressione di ossigeno (3-10 bar). L'idroperossido che si

forma come intermedio evolve a perossido di idrogeno e acetofenone; il chetone ottenuto viene idrogenato per ripristinare il reagente MBA e riutilizzato nella AO. In generale, si ottiene un'ottima selettività verso H_2O_2 (circa il 97%) e un contenuto di acqua ossigenata nella fase liquida del 7.5%.¹⁴ I prodotti della reazione vengono distillati e il perossido di idrogeno è concentrato fino alla concentrazione desiderata. Il processo può essere condotto anche in presenza di catalizzatori omogenei a base di complessi di Ni(II), che sono in grado di aumentare la conversione dell'alcol senza promuovere la reazione di degradazione dell'acqua ossigenata prodotta, con prestazioni che dipendono dai leganti utilizzati per il centro metallico. La velocità di reazione e la selettività possono essere aumentate utilizzando promotori, come la N-idrossiimmide o suoi derivati diversamente sostituiti, che favoriscono la formazione di radicali dall'alcol secondario e quindi l'attacco dell'ossigeno al carbonio radicalico.^{14,26}

Nonostante la disponibilità di diversi metodi di sintesi, oggi giorno l'acqua ossigenata è prodotta con un altro processo, basato sull'auto-ossidazione di un substrato organico, ovvero il processo all'antrachinone.

1.4 Processo di auto-ossidazione dell'antrachinone

La produzione mondiale di perossido di idrogeno raggiunge le 5000 kt/anno, con una crescita stimata del 3% ogni anno fino al 2030. Il 30% della produzione è sostenuta dalla Solvay, seguita dalla Evonik (20%) e dalla Arkema (13%).²⁷

Più del 95% di acqua ossigenata nel mondo viene attualmente prodotta mediante il processo di auto-ossidazione dell'antrachinone, sviluppato dalla IG Farben in Germania negli anni '40 del secolo scorso. Il processo, che ha mantenuto il concetto originale negli anni, è stato ideato da Hans-Joachim Riedl e Georg Pfeleiderer, ed è stato perfezionato in ogni suo aspetto. Esso consiste in tre stadi principali: idrogenazione, ossidazione ed estrazione (Figura 4). A questi, si aggiunge un quarto stadio finale di purificazione e distillazione del prodotto.

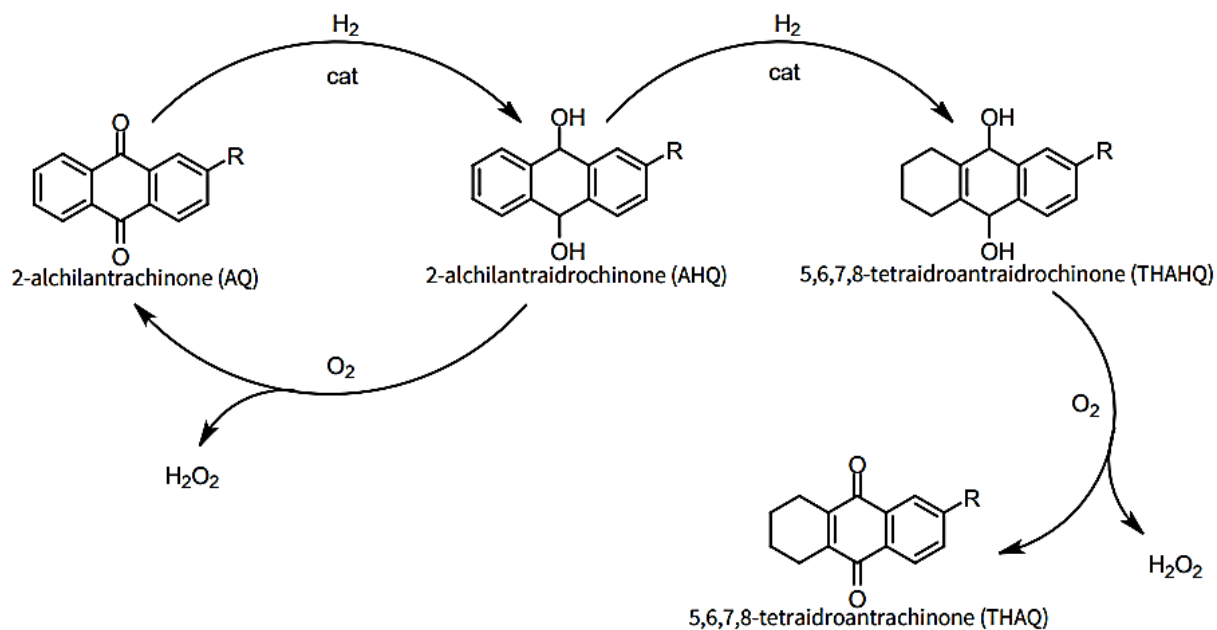


Figura 4 - Reazioni coinvolte nel processo di auto-ossidazione del 2-alkilanthraquinone

1.4.1 Idrogenazione

Un 2-alkilanthraquinone (AQ) (tipicamente un 2-etilanthraquinone) viene idrogenato cataliticamente, in un solvente opportuno, al corrispondente alchilanthraidrochinone (AHQ). La fase di idrogenazione catalitica rappresenta uno dei passaggi più importanti del processo e la conversione dell'AQ viene controllata e mantenuta sotto il 60%, per evitare la formazione del 5,6,7,8-tetraidroantraidrochinone (THAHQ) che porta al consumo dell'AQ (Figura 4). In Tabella 1 sono riportati i quattro processi industriali più rilevanti per la produzione di H₂O₂ mediante AO dell'antrachinone.²

Tabella 1 - Processi industriali di AO dell'antrachinone

Processo	Catalizzatore	Temperatura	Pressione di H ₂	Reattore	Note
BASF	Nichel-Raney	30-36°C	0.2 MPa	Reattore agitato con filtri interni	Bassa selettività che porta all'idrogenazione degli anelli aromatici. Rapida disattivazione catalizzatore
Degussa	Nero di palladio	n.d.	n.d.	Ricircolo in reattori a colonne in serie con H ₂ in controcorrente	Conversione quasi completa di H ₂ . Semplice sostituzione e rigenerazione catalizzatore
Laporte	Pd/SiO ₂ ; Pd/Al ₂ O ₃ ; Pd/NaAlSiO ₄	n.d.	n.d.	Fascio tubiero immerso nella fase liquida, attraverso il quale fluisce H ₂ dal basso verso l'alto	Facile filtrazione e ricircolo del catalizzatore
Reattore a letto fisso (EKA)	Pd supportato su monolite di SiO ₂	45-75°C	0.18-0.5 MPa	Reattore contenente un monolite con canali da 0.2-5 mm e 0.1%-0.5% di Pd	Si deve evitare il più possibile la sostituzione del catalizzatore: necessario un catalizzatore con buone prestazioni, alta stabilità e facile da rigenerare

In ambito industriale esistono diverse varianti del processo di auto-ossidazione dell'antrachinone, che differiscono dal punto di vista impiantistico e per il catalizzatore utilizzato. Il problema principale dei reattori a letto fisso è la disattivazione del catalizzatore, a

cui si può però porre rimedio con un lavaggio acido o con un trattamento con acqua e vapore acqueo.^{5,28}

Dal punto di vista ingegneristico, un importante passo avanti è stato fatto nel 1999 dalla Solvay, che ha brevettato una nuova tipologia di reattori a letto fisso, che operano in *foam regime*. Questo approccio permette di ottenere una resa elevata di H₂O₂ senza la formazione di sottoprodotti.²⁹ Sostituendo catalizzatori a base di palladio con leghe Ni/B o Ni/Cr/B amorfo nanostrutturato, si possono ottenere rese elevate di H₂O₂ (100% fino a 60 minuti, poi cala lentamente) con una produzione limitata di sottoprodotti. Il Cr permette di diminuire le dimensioni della lega amorfa e agisce come acido di Lewis attivando il carbonile e accettando un doppietto spaiato dall'atomo di ossigeno. Questo favorisce l'attacco nucleofilo all'atomo di carbonio da parte dell'idrogeno atomico adsorbito sulla superficie del nichel, riducendo così i sottoprodotti.³⁰

1.4.2 Ossidazione

La soluzione contenente l'AHQ viene ossidata con aria per ripristinare l'antrachinone originale e contemporaneamente produrre una quantità equimolare di perossido di idrogeno (Figura 4). L'ossidazione è solitamente condotta insufflando aria a una pressione di 3-5 atm a 30-80°C, in assenza di catalizzatori e avviene con una resa del 25-45%. Poiché la reazione avviene nell'interfaccia liquido-gas, la velocità dipende dal trasferimento di massa dell'ossigeno attraverso il liquido: pertanto, l'area superficiale e il volume di contenimento della soluzione devono essere massimizzati. Degussa ha recentemente migliorato il processo di ossidazione velocizzandolo, aggiungendo alla miscela di reazione lo 0.1% w/w di un'ammina secondaria poco solubile in acqua.

La reazione radicalica procede con un meccanismo a catena, in cui si ha una fase di iniziazione, di propagazione e infine di terminazione.

Nella fase di iniziazione, un atomo di idrogeno terziario viene strappato da un iniziatore (Figura 5).

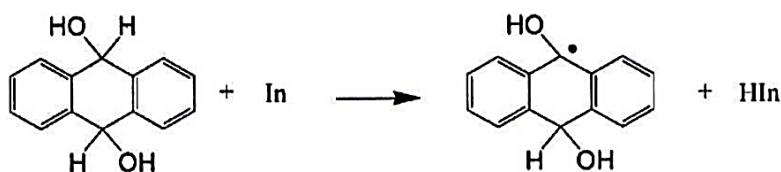


Figura 5 - Fase di iniziazione dell'ossidazione dell'AHQ

Nella fase di propagazione, il radicale prodotto reagisce con O_2 per formare un radicale idroperossidico, che reagisce a sua volta con una molecola di antraidrochinone per dare l'alcol idroperossido. L'alcol formato, instabile, rigenera il radicale (Figura 6).

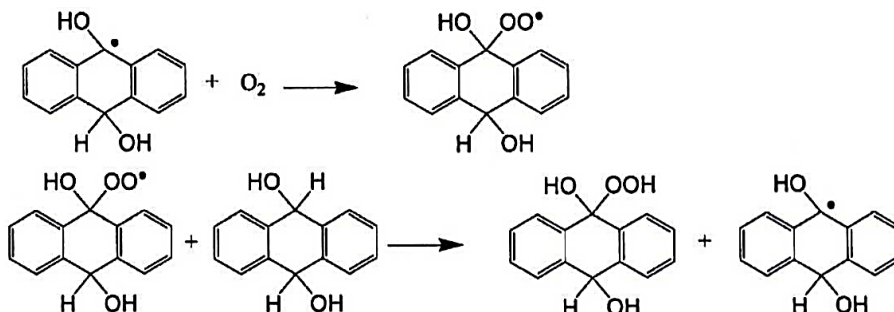


Figura 6 - Fase di propagazione dell'ossidazione dell'AHQ

Infine, nella fase di terminazione il composto idroperossidico si decompone spontaneamente a dare H_2O_2 (Figura 7).

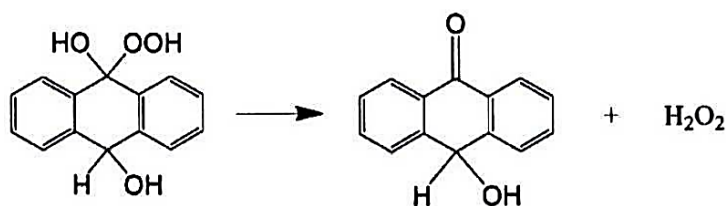


Figura 7 - Fase di terminazione dell'ossidazione dell'AHQ

Tipicamente si utilizzano reattori a colonna, a riempimento o a piatti, ottimizzati per massimizzare il contatto tra il gas e il liquido. La soluzione in uscita dal reattore di ossidazione viene inviata ad un estrattore, per rimuovere le impurezze che possono formarsi a causa di reazioni secondarie.^{2,14}

1.4.3 Estrazione

Il processo continua con lo stadio di estrazione, in cui l'acqua ossigenata viene estratta dalla soluzione di lavoro, tipicamente in colonne a piatti o a riempimento, utilizzando acqua distillata come solvente (Figura 8, a). È stato notato come l'iniezione di una piccola quantità di aria nella colonna di estrazione aumenti l'efficienza di estrazione del 30-40%.³¹ La soluzione organica di lavoro in uscita dall'unità di estrazione contiene goccioline di acqua, che vengono separate utilizzando una soluzione di carbonato di potassio. L'acqua presente nella soluzione di lavoro, che esce dalla testa della colonna, viene eliminata in un separatore (Figura 8, b), abbassando la temperatura a circa $0^{\circ}C$, allo scopo di diminuire la solubilità dell'acqua nella soluzione. Dopo la separazione, la soluzione viene disidratata passando attraverso una soluzione concentrata di

carbonato di potassio (Figura 8, c), che viene ciclicamente riconcentrato (Figura 8, f). La soluzione di lavoro passa attraverso un separatore (Figura 8, d) e inviata alla purificazione nella colonna di precontatto per la rigenerazione.⁴

In Figura 8 si riporta lo schema generale dell'impianto di estrazione di H₂O₂.

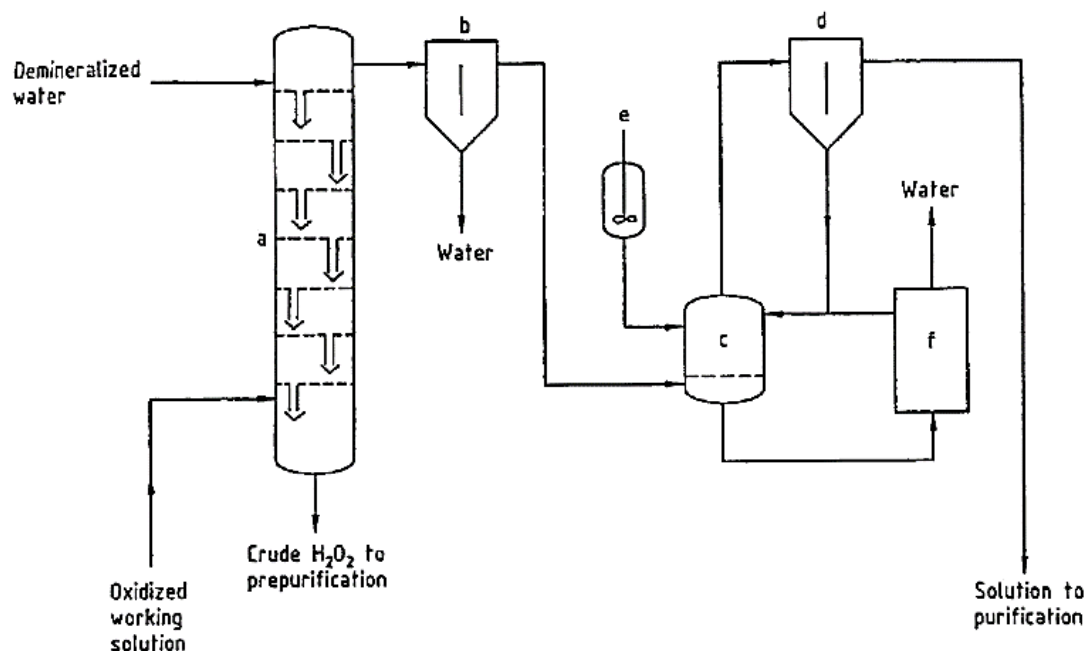


Figura 8 - Schema di impianto di estrazione di H₂O₂. a) Colonna di estrazione; b) separatore di acqua; c) essiccatore; d) separatore di carbonato di calcio; e) soluzione di carbonato di potassio; f) concentratore di carbonato di potassio

Successivamente, la soluzione organica può essere introdotta nuovamente nel reattore per l'idrogenazione.⁵

La soluzione acquosa di H₂O₂ in uscita dall'estrattore contiene impurezze organiche che vengono rimosse con carboni attivi e opportuni solventi. Rimosse le impurezze, la soluzione (tipicamente al 25-45%) viene concentrata mediante distillazione fino al 50-70%.^{1,2,14,32} Gli stadi per la rigenerazione della soluzione di lavoro e la rimozione di impurezze organiche, generate da reazioni collaterali di idrogenazione, sono fondamentali.

Il processo Riedl-Pfleiderer presenta come vantaggio la possibilità di produrre quantità elevate di acqua ossigenata e ha soppiantato tutti gli altri processi di produzione dell'H₂O₂. Il processo è così diffuso per le sue condizioni di reazione blande e perché evita il contatto diretto tra idrogeno e ossigeno. Lo sviluppo e l'ottimizzazione dei diversi stadi del processo ha portato, negli anni, ad ottenere un prodotto ad elevata purezza, riducendo al contempo il dispendio energetico. Comunque, il processo è economicamente vantaggioso solo per produzioni in larga scala (>40·10³ t/anno), in quanto necessita l'investimento di grandi capitali: conseguentemente, la diffusione di questi impianti è limitata. Inoltre, le reazioni secondarie nel processo di

idrogenazione portano alla formazione di sottoprodotti non desiderati e al consumo dell'antrachinone, con conseguenti costi aggiuntivi per la separazione e la purificazione dei reagenti.

Poiché lo stoccaggio e il trasporto dell'acqua ossigenata rappresentano un problema importante a causa della sua instabilità, gli impianti di AO sono tipicamente costruiti nelle vicinanze delle industrie che necessitano di grandi quantità di perossido di idrogeno.

Nonostante questi svantaggi, H_2O_2 è un ossidante a minor impatto ambientale rispetto agli ossidanti utilizzati tipicamente in industria, perché ha come sottoprodotti solamente acqua e ossigeno. Per questo motivo, la richiesta di perossido di idrogeno è in continuo aumento ed è dunque necessario sviluppare metodi di produzione alternativi adatti all'impiego del perossido di idrogeno su piccola scala.

1.5 Metodi alternativi al processo Riedl-Pfleiderer

La produzione annuale mondiale di perossido di idrogeno, alimentata dalle numerose applicazioni e dall'esigenza di rendere più ecosostenibili i processi di ossidazione tradizionali, è cresciuta dagli anni '70 del secolo scorso ai giorni nostri da 0.5 milioni di tonnellate a 5 milioni di tonnellate l'anno, con una ulteriore crescita del 3% prevista ogni anno fino al 2030.^{14,27} Questo incremento è dovuto al numero sempre maggiore di processi che prevedono l'utilizzo del perossido di idrogeno nei settori della carta, tessile e minerario, nonché in ambito alimentare. In particolare, una richiesta sempre maggiore arriva dall'industria elettronica, in cui i chip di dimensioni sempre più piccole necessitano di un numero crescente di passaggi di levigatura. Il perossido di idrogeno è anche utilizzato nell'industria chimica, a causa dello sviluppo del processo HPPO per la produzione dell'ossido di propilene.³³ Al contrario del processo di produzione dell'ossido di propilene basato sull'utilizzo di cloro come ossidante, gli impianti HPPO che utilizzano perossido di idrogeno riducono del 70% il volume di acque reflue, del 35% il consumo di energia e del 25% il costo di investimento iniziale.¹ Sebbene questo processo sia sempre più diffuso, la sintesi con ossidanti a base di cloro non può ancora essere totalmente abbandonata, a causa della mancanza di processi economici per produrre perossido di idrogeno su piccola scala. In generale, lo sviluppo di impianti di produzione di H_2O_2 di dimensioni ridotte permetterebbe un utilizzo più diffuso dell'acqua ossigenata, come la sintesi di *fine chemicals*, con risvolti positivi per l'ambiente, ad esempio la riduzione di rifiuti inquinanti. Diverse sono le alternative al processo di AO dell'antrachinone, sebbene non siano ancora convenienti dal punto di vista economico su scala globale. Gli approcci studiati più

promettenti prevedono l'utilizzo di celle a combustibile, la sintesi elettrochimica e la sintesi diretta.

Le celle a combustibile H_2/O_2 sfruttano un processo elettrochimico in cui la riduzione di O_2 a H_2O_2 avviene al confine tri-fasico tra l'ossigeno gassoso, l'elettrolita acquoso e il catodo solido. Poiché il catodo e l'anodo sono separati da una membrana in grado di permettere la diffusione di elettroliti, non c'è rischio di esplosione per il contatto diretto tra H_2 e O_2 . L'idrogeno viene fluito all'anodo, generando H^+ che migrano verso il catodo dove reagiscono con l'ossigeno adsorbito generando H_2O_2 . Tipicamente questo metodo permette di ottenere soluzioni alcaline di perossido di idrogeno, ideali per il processo di sbianca della polpa di cellulosa.^{34,35,36}

Il perossido di idrogeno può essere prodotto da plasma di H_2/O_2 , in cui una miscela di idrogeno e ossigeno viene posta tra due elettrodi. La scarica tra i due elettrodi genera un plasma che comporta la formazione di radicali, che in seguito riarrangiano ad H_2O_2 . Questo sistema permette di ottenere acqua ossigenata ad alta concentrazione (>90%), ma al momento risulta operativo e applicabile solo su scala di laboratorio.^{14,37,38}

La sintesi diretta dell'acqua ossigenata da H_2 e O_2 sembra essere l'alternativa più promettente al processo Riedl-Pfleiderer. Il processo consiste nella sintesi del perossido di idrogeno attraverso la reazione dei gas, catalizzata da nanoparticelle di palladio supportate.

Sono stati individuati altri metodi per la sintesi del perossido di idrogeno, ma data la bassa produttività e gli alti costi di queste alternative risulta improbabile un'applicazione a livello industriale che soddisfi le richieste del mercato.¹⁴ Tra le diverse metodologie proposte per una possibile implementazione della produzione del perossido di idrogeno su piccola e media scala, al momento la più promettente risulta essere la sintesi diretta.

1.5.1 La sintesi diretta del perossido di idrogeno

La sintesi diretta (DS) del perossido di idrogeno, promossa da catalizzatori basati su metalli nobili, è stata proposta per la prima volta nel 1914 da Henkel e Weber.³⁹ In linea di principio, la reazione è il metodo più semplice per la produzione di H_2O_2 e sembra essere un'alternativa promettente al processo di AO dell'antrachinone per produrre perossido di idrogeno su piccola scala. La DS, però, è molto più complessa di quello che ci si potrebbe attendere, essendo la reazione intermedia della formazione di acqua (Figura 9).

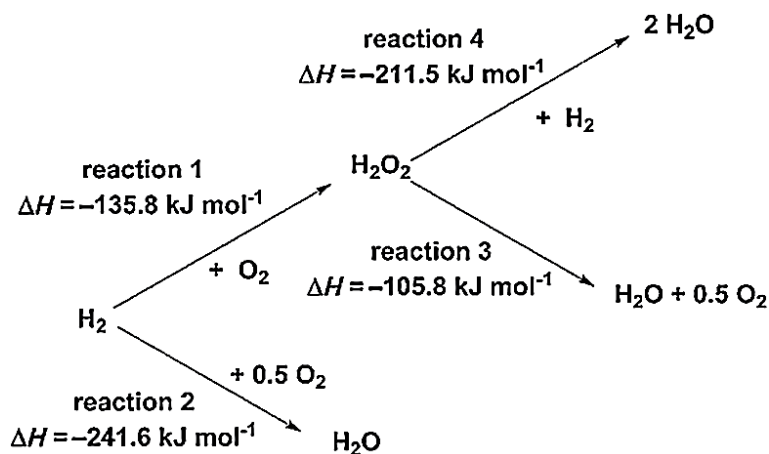


Figura 9 - Schema delle reazioni coinvolte nella sintesi diretta

Come si può notare, tutte le reazioni riportate sono esotermiche ($\Delta H < 0$) e termodinamicamente favorite. Oltre alla reazione 1 di interesse (formazione di H_2O_2), la reazione 2 (formazione di H_2O), la reazione 3 (decomposizione di H_2O_2) e la reazione 4 (riduzione di H_2O_2) sono indesiderate. La DS deve quindi essere condotta non solo in condizioni tali da garantire elevata produttività, ma anche alta selettività verso la reazione intermedia di sintesi diretta (Figura 9, reazione 1). Si deve quindi lavorare in condizioni in cui la reazione di idrogenazione del perossido di idrogeno (reazione 4) e di sintesi diretta dell'acqua (reazione 2) siano il più possibile inibite. È necessario infatti minimizzare il consumo di idrogeno, che è il reagente più costoso utilizzato nel processo, e ottenere elevate concentrazioni di acqua ossigenata. Un altro problema risiede nell'esplosività delle miscele H_2/O_2 in un ampio intervallo di concentrazioni (4-96% di H_2 in O_2), che rende necessario controllare il rapporto molare tra i reagenti. In alternativa, si possono utilizzare gas inerti, come N_2 , CO_2 o Ar per diluire le miscele, con diminuzione della produttività.^{17,40}

Storicamente, i catalizzatori a base di palladio nanostrutturato supportato sono i più utilizzati per promuovere la DS, come ad esempio Pd/C, Pd/SiO₂, Pd/Al₂O₃ o palladio supportato su altri ossidi inorganici: il palladio, rispetto ad altri catalizzatori monometallici (Au, Pt, Ag, Cu), presenta una produttività molto più elevata.¹⁷ Inoltre, molti articoli in letteratura riportano una elevata selettività del palladio a causa di una cinetica sfavorevole per le reazioni di degradazione del perossido di idrogeno.^{14,17,41}

Catalizzatori basati su leghe Pd-Au sono stati ampiamente studiati da Hutchings et al. e da questi studi è emerso che la presenza dell'oro aumenta la selettività; tuttavia tali prestazioni possono essere ottenute anche con catalizzatori a base di palladio in presenza di opportuni promotori.^{34,42} La reazione di DS viene quindi tipicamente condotta in presenza di promotori

della selettività, i più comuni dei quali sono acidi minerali e alogenuri inorganici, che possono essere accoppiati addizionando acidi alogenidrici alla miscela di reazione.^{14,43} L'acido stabilizza il perossido di idrogeno, evitando la formazione dell'anione idroperossido HOO⁻ e la successiva degradazione ad ossigeno (Equazione 24):



Ciononostante, sono stati proposti meccanismi in cui i protoni entrano attivamente nel ciclo catalitico che porta alla formazione del perossido di idrogeno.^{14,44} È stato ipotizzato che il miglioramento delle prestazioni della DS in presenza di anioni coordinanti per il Pd(II) nella miscela di reazione, come cloruri e bromuri, possa bloccare i siti reattivi sulla superficie del metallo.⁴⁵ La presenza simultanea di protoni e anioni coordinanti promuove la selettività verso la formazione di H₂O₂, inibendo la sua decomposizione. Concentrazioni elevate di anioni coordinanti non è, tuttavia, conveniente, poiché disattiva completamente il catalizzatore. Studi recenti indicano che gli alogenuri sono coinvolti nella "ristrutturazione" del palladio nanostrutturato in un meccanismo di "rilascio e cattura", che rimuove i siti più reattivi formando complessi di Pd²⁺.^{46,47} La presenza di acidi e alogenuri in soluzione favorisce la dissoluzione del metallo, che porta alla formazione di complessi anionici di Pd in soluzione: questi complessi sono attivi verso la DS, così come il palladio colloidale che si forma dalla loro riduzione.^{48,49} Tuttavia, la presenza di palladio in fase omogenea lo rende più attivo nella reazione di idrogenazione del perossido di idrogeno, mentre i colloidali, pur non presentando questo problema, sono difficili da gestire in un impianto industriale.¹⁴ Data l'azione combinata di acido e alogenuri, l'utilizzo di acidi alogenidrici porta agli stessi effetti.

Infine, l'utilizzo di questi promotori della selettività può portare a problemi su scala industriale, perché sono corrosivi nei confronti dei reattori e delle tubature degli impianti. La liberazione di ioni Fe³⁺ dall'acciaio in soluzione porterebbe alla degradazione dell'acqua ossigenata, attraverso il processo Fenton (Paragrafo 1.1).

I solventi utilizzati nella DS devono essere inerti verso l'acqua ossigenata: tipicamente si utilizzano acqua, alcoli o soluzioni idroalcoliche. Il solvente più desiderabile sarebbe l'acqua, anche se la formazione di perossido di idrogeno in assenza di promotori è limitata.^{50,51,52} Uno dei principali problemi delle reazioni condotte in acqua è la scarsa solubilità dei reagenti gassosi, specialmente dell'idrogeno: la reazione è perciò limitata dalla diffusione dei gas nella fase liquida.⁵³ La DS mostra rese e selettività più elevate in solventi organici, in cui l'idrogeno si scioglie più efficacemente. Inoltre, alcuni studi ipotizzano un ruolo attivo del solvente nella

DS a causa delle interazioni con la fase metallica.⁵¹ Tra i solventi organici più utilizzati per la DS, i migliori risultano acetone, acetonitrile e soprattutto metanolo, che permette di ottenere i valori più elevati di selettività e conversione.^{14,54-56} La produzione di soluzioni di perossido di idrogeno in solventi organici piuttosto che in acqua non è necessariamente un aspetto negativo, anzi sarebbe da preferire nel caso in cui l'impianto di DS sia accoppiato a un processo di epossidazione o, più in generale, per la sintesi di *fine chemicals*.

I supporti più comunemente utilizzati per i catalizzatori per la DS sono principalmente carbone attivo e ossidi inorganici: tra questi, i più studiati sono silice, allumina, titania, alluminosilicati e zeoliti, anche se sono stati eseguiti studi su molti altri ossidi metallici. In genere, però, le prestazioni migliori sono ottenute con il carbone attivo tal quale, anche se la produttività e la selettività degli altri supporti possono aumentare con opportuni trattamenti.^{17,57} Le caratteristiche più importanti dei supporti sono morfologia, idrofobicità e presenza di gruppi acidi. Il ruolo degli acidi come promotori della selettività ha portato allo sviluppo di supporti acidi, al fine di ottenere lo stesso effetto del promotore senza che sia presente dell'acido libero nella miscela di reazione: ciò evita problemi di corrosione e/o di purificazione.¹⁴ Supporti acidi comuni sono carbone attivo solfonato, silice solfonata, e zirconia solfonata.^{14,58,59} Si suppone che l'acidità del supporto impoverisca la fase metallica di densità elettronica, rendendola più attiva in catalisi.⁶⁰ Inoltre, anche le caratteristiche del supporto sono importanti sulle prestazioni catalitiche. In particolare, è stato constatato che la polarità del supporto risulta un parametro fondamentale per la selettività del catalizzatore, poiché un substrato idrofobico facilita l'allontanamento dell'acqua ossigenata sintetizzata dai siti attivi, evitando così l'ulteriore idrogenazione. Anche la morfologia del supporto riveste un ruolo importante, in quanto un'elevata area superficiale permette di avere un elevato numero di siti cataliticamente attivi, mentre una struttura di tipo poroso permette una diffusione più efficiente di reagenti e prodotti dalla soluzione di lavoro all'interno del substrato. Questo spiega l'elevata attività catalitica di metalli supportati su carbone attivo, il quale combina un carattere idrofobico con un'area superficiale elevata (fino a 1000 m²/g). Un tipo di substrato con caratteristiche analoghe, che risulta quindi interessante per la DS, sono le resine a scambio ionico, che accoppiano alta area superficiale, gruppi acidi supportati e bassa idrofilicità.⁶¹

1.6 Supporti polimerici

La tipologia di polimeri che viene generalmente utilizzata per preparare i catalizzatori per la DS dell'acqua ossigenata sono le resine a scambio ionico. Le resine a scambio ionico sono una classe di polimeri funzionalizzati con gruppi in grado di scambiare ioni, in presenza di un solvente opportuno capace di rigonfiarle. Esse possono essere classificate in due categorie: resine con gruppi acidi e quindi in grado di scambiare cationi, funzionalizzate per esempio con il gruppo solfonico o carbossilico, e resine con gruppi che scambiano anioni, funzionalizzate con il gruppo ammonio.

Le resine utilizzate come supporto catalitico nella sintesi diretta di H_2O_2 sono resine a scambio cationico, funzionalizzate con gruppi solfonici. La maggior parte delle resine commerciali a scambio ionico sono ottenute copolimerizzando stirene (S) e divinilbenzene (DVB), in cui vengono introdotti gruppi solfonici sugli anelli benzenici. Il DVB agisce da agente reticolante tra le catene polimeriche, poiché possiede due gruppi vinilici che possono reagire durante la polimerizzazione.⁶² Agendo sul rapporto molare stirene/divinilbenzene, è possibile ottenere materiali con morfologia e porosità differente. In base alla morfologia dei materiali è possibile distinguere due diverse tipologie di resine: resine di tipo gel e resine macroporose (o macroreticolari).⁶³ Sulla base della quantità di reticolante, le resine di tipo gel hanno un contenuto molare di divinilbenzene che varia generalmente da 2% a 8%, mentre in quelle macroporose il contenuto è superiore al 12%.⁶⁴ Nella polimerizzazione, a differenza delle resine di tipo gel, per le resine macroporose si forma una struttura altamente reticolata che, con l'avanzare della reazione, aumenta le sue dimensioni fino a diventare insolubile e portare il sistema alla separazione di una fase liquida da una fase solida più o meno rigonfiata: questo meccanismo è denominato sineresi. Nelle resine di tipo gel, poiché la frazione di DVB presente nella miscela di reazione è bassa, il DVB ha una bassa probabilità di reagire con altre molecole di DVB, perciò si ha la formazione di lunghe catene poco reticolate di polistirene. In questo caso, il grado di reticolazione è basso e la separazione di fase avviene soltanto in fase avanzata della polimerizzazione. Questi tipi di resine non possiedono alcuna porosità allo stato secco e presentano un aspetto vetroso. Per interazione con un solvente affine, le catene si solvatano e il materiale si rigonfia, sviluppando un sistema poroso esteso di dimensioni nanometriche e un'elevata area superficiale.^{2,65} Durante la polimerizzazione di resine macroporose, in cui la frazione di DVB presente nella miscela di reazione è alta, la probabilità del DVB di reagire con altre molecole di DVB è elevata: si formano nuclei altamente reticolati costituiti prevalentemente da DVB, data la sua maggiore reattività rispetto allo stirene. Con il decorso

della reazione, la quantità disponibile di DVB non reagito è sempre più bassa e sulla parte esterna dei nuclei si forma uno strato di resina con un contenuto limitato di DVB, che mostra proprietà analoghe ad una resina di tipo gel. Questo processo porta a una morfologia in cui i pori, con diametro di decine di nm, costituiscono lo spazio tra le particelle polimeriche e sviluppano un'area superficiale specifica di poche decine di m^2/g .^{63,64,66,67}

Riassumendo, le resine di tipo gel non presentano alcuna porosità allo stato secco, ma diventano completamente accessibili quando entrano in contatto con un solvente opportuno: la solvatazione delle catene polimeriche provoca il rigonfiamento del materiale e lo sviluppo di una porosità estesa, di dimensioni nanometriche. Le resine macroporose, invece, presentano una porosità permanente, con pori di decine/centinaia di nm, anche allo stato secco, e, analogamente alle resine di tipo gel, sviluppano una porosità nanometrica allo stato rigonfiato. Lo stato rigonfiato ha un ruolo importante, dato che rappresenta la situazione in cui si trovano le resine durante il loro utilizzo.^{64,68} In Figura 10 è illustrata schematicamente la morfologia delle resine di tipo gel e macroporose.

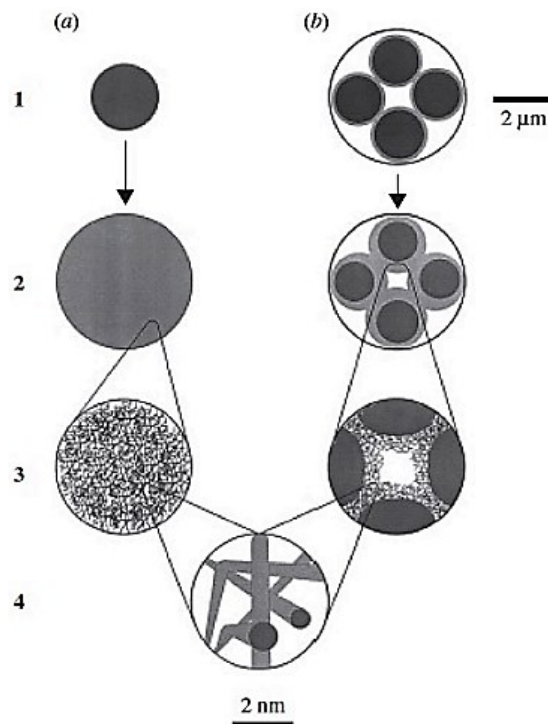


Figura 10 - Rappresentazione schematica della morfologia delle resine di tipo gel (a) e macroporose (b), allo stato secco (1) e allo stato rigonfiato nella stessa scala (2, 3 e 4)

In generale, le resine possiedono una buona stabilità chimica e termica e sono facilmente reperibili e funzionalizzabili.⁶⁹

1.6.1 Utilizzi delle resine a scambio ionico

Le resine a scambio ionico vengono utilizzate in molti settori industriali come scambiatori ionici nel trattamento delle acque, in processi di purificazione o di demineralizzazione e per ridurre il livello di ossigeno nelle acque impiegate nei circuiti di riscaldamento e nelle industrie elettroniche.^{70,71} Inoltre, le proprietà chimiche e morfologiche delle resine permettono di utilizzarle come supporti per catalizzatori metallici per la sintesi di *fine chemicals*; opportunamente funzionalizzate vengono impiegate in processi catalitici come catalizzatori acidi.⁷² Grazie all'effetto combinato dei centri metallici e dei gruppi acidi presenti nella resina, è possibile ottenere materiali bifunzionali: esempi dell'utilizzo di questi sistemi sono la sintesi del metil-t-butil etere (MTBE), utilizzato come agente antidetonante nelle benzine, e del metil-isobutil chetone (MIBK), solvente utilizzato in ambito industriale.^{64,72,73}

La preparazione di catalizzatori metallici supportati su resine a scambio ionico può avvenire per impregnazione con una sospensione colloidale costituita da nanoparticelle del metallo di interesse, oppure per reazione di scambio ionico o coordinazione metallica di un precursore opportuno e successiva riduzione chimica. La sintesi basata su scambio ionico o coordinazione metallica garantisce una distribuzione più omogenea delle nanoparticelle all'interno del supporto. Inoltre, la formazione e la crescita delle nanoparticelle durante la riduzione viene controllata dalla porosità della resina rigonfiata, la quale esercita un effetto templante sulla fase metallica nanostrutturata, permettendo di ottenere nanoparticelle di dimensioni estremamente controllate.^{68,71,74-77} La riduzione dei complessi metallici utilizzati nello scambio ionico può avvenire con diversi reagenti, come sodio boroidruro, idrogeno, formaldeide e alcoli.^{71,77,78} In Figura 11 è riportato schematicamente il processo di formazione delle nanoparticelle metalliche all'interno di una resina funzionale: i cationi metallici legati ai gruppi funzionali della resina, una volta ridotti, tendono ad aggregare per formare nanoparticelle migrando all'interno della matrice polimerica.

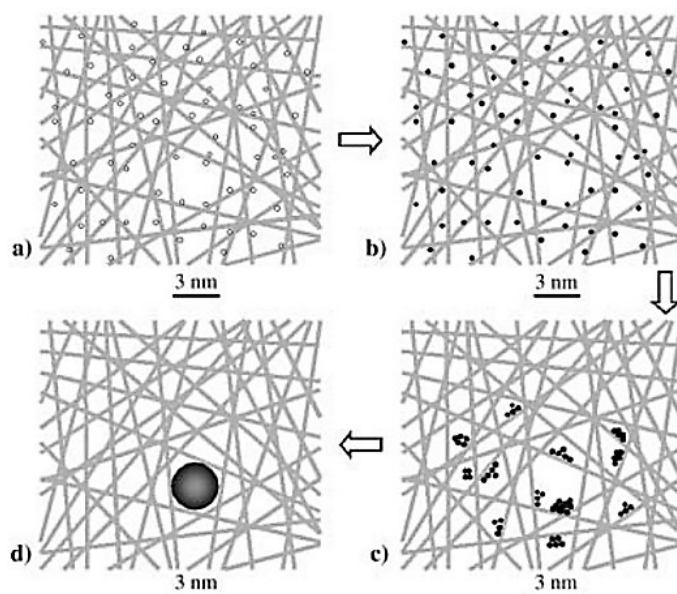


Figura 11 - Descrizione schematica della generazione di nanoparticelle metalliche in resine a scambio ionico. a) M^{n+} è disperso omogeneamente nel reticolo polimerico; b) M^{n+} è ridotto a M^0 ; c) atomi di M^0 aggregano per formare nanocluster di piccole dimensioni, che aggregano per formare d) un singolo nanocluster, che risulta bloccato nei pori del reticolo polimerico

Le dimensioni del sistema poroso di questi materiali variano notevolmente dallo stato secco allo stato rigonfiato e i siti catalitici diventano facilmente accessibili solo quando le catene polimeriche sono solvate in presenza di un solvente adeguato. Per razionalizzare l'effetto del supporto catalitico nella generazione delle nanoparticelle, i materiali polimerici devono essere caratterizzati nella loro forma rigonfiata. Il metodo migliore per caratterizzare il sistema poroso di questi polimeri allo stato rigonfiato è la cromatografia ad esclusione dimensionale inversa (Inverse Steric Exclusion Chromatography, ISEC).⁷⁹ La fase metallica, invece, viene tipicamente caratterizzata mediante diffrazione a raggi X su polveri (XRD), oppure con microscopia elettronica a trasmissione (TEM).⁷⁸

1.6.2 Supporti di polidivinilbenzene (pDVB)

Dal punto di vista morfologico, i materiali possono essere classificati in tre classi sulla base del diametro dei pori: i materiali microporosi hanno diametro dei pori < 2 nm, i materiali mesoporosi hanno diametro dei pori compreso tra 2 nm e 50 nm e in materiali macroporosi il diametro dei pori è > 50 nm.⁸⁰

Il polidivinilbenzene utilizzato in questo lavoro di Tesi è mesoporoso ed è ottenuto mediante la sintesi solvotermale proposta nel 2009 da Zhang et al.⁸¹ Il solido possiede un'area superficiale elevata, un elevato volume dei pori, una dimensione media dei pori controllabile e un'elevata idrofobicità. Il materiale viene preparato per polimerizzazione del divinilbenzene tecnico

all'interno di un'autoclave a 100°C e richiede un'elevata diluizione del monomero nel solvente. Importante è la presenza di un co-solvente immiscibile con la fase organica e incompatibile con il materiale polimerico, solitamente acqua. Il rapporto DVB/solvente (massa monomero/volume solvente in [g/mL]) utilizzato è di 1:10. L'elevata diluizione ha lo scopo di favorire la crescita lineare delle catene polimeriche nei primi stadi della polimerizzazione, evitando così la formazione di nuclei altamente reticolati, come avviene nella macrosineresi (Paragrafo 1.6).^{69,81,82} Invece, il ruolo del co-solvente, anche detto non-solvente, è quello di influenzare la morfologia dei pori che si formano. Durante la polimerizzazione, infatti, il non-solvente viene espulso dalla fase organica, formando delle gocce di piccole dimensioni che assumono la funzione di agente templante per la struttura polimerica del pDVB finale. Successivamente, la reticolazione tra le catene polimeriche prevale sulla crescita delle stesse e si forma una struttura rigida e porosa, simile a una spugna, con elevata area superficiale, pori ampi e pareti sottili.^{83,84} Questo processo, noto come microsineresi, è schematizzato in Figura 12.^{81,82,84}

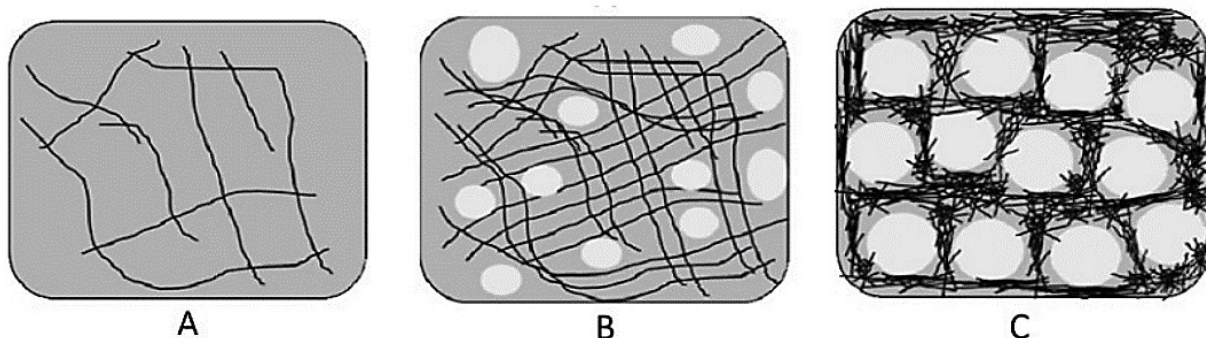


Figura 12 - Rappresentazione schematica del processo di microsineresi. A) Formazione delle catene polimeriche lineari. B) Inizio della separazione di fase con conseguente reticolazione delle catene. C) Formazione del polimero poroso⁸²

Il grado di reticolazione molto elevato rende le catene polimeriche molto rigide: il materiale ha una buona resistenza meccanica, mantenuta anche allo stato secco quando le catene polimeriche collassano le une sulle altre. Infatti, la successiva essiccazione induce un collasso solo parziale dei pori e il materiale presenta comunque un'elevata area superficiale (circa 1000 m²/g) e un elevato volume dei pori (circa 2 mL/g allo stato secco e 8 mL/g allo stato rigonfiato). Dalla caratterizzazione ISEC, si osserva inoltre che il pDVB preparato mediante microsineresi è caratterizzato esclusivamente da mesopori e risulta privo di micropori: questa morfologia rende il materiale particolarmente utile come supporto catalitico, in quanto limita le restrizioni diffusive di reagenti e prodotti.⁸² Per questo motivo, il pDVB sintetizzato tramite microsineresi ha caratteristiche che lo rendono adatto, dopo la solfonazione, ad agire sia come catalizzatore acido sia come supporto per catalizzatori metallici. Il polidivinilbenzene mesoporoso

funzionalizzato con gruppi acidi forti, come quelli solfonici, può essere sfruttato con successo come catalizzatore in reazioni di esterificazione di acidi grassi (catalisi acida)^{85,86} o di transesterificazione di acidi grassi (catalisi basica),⁸⁷⁻⁸⁹ a seconda della tipologia dei gruppi funzionali inseriti nel reticolo polimerico. Entrambi i processi sono interessanti in quanto coinvolti nella produzione del biodiesel.^{86,88} Di recente, catalizzatori nanostrutturati di Pd supportati su pDVB mesoporoso solfonato hanno mostrato prestazioni particolarmente promettenti nella reazione di sintesi diretta dell' H_2O_2 rispetto a sistemi catalitici basati su supporti tradizionali, i quali sono caratterizzati da selettività e produttività più basse.⁸⁹ Rispetto a una resina di tipo gel, il polidivinilbenzene ottenuto per microsineresi ha una struttura mesoporosa che garantisce un allontanamento più rapido del perossido di idrogeno prodotto, evitando ulteriori reazioni di idrogenazione che portano alla perdita di prodotto. Per questo motivo, nel presente lavoro di Tesi la resina pDVB sarà il supporto più utilizzato per lo studio della reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno.

1.7 Analisi multivariata

Per studiare l'effetto delle diverse condizioni di reazione sui materiali utilizzati come catalizzatori in questo lavoro di Tesi e, di conseguenza, sul processo di produzione di H_2O_2 , gli spettri IR dei campioni raccolti sono stati analizzati mediante analisi multivariata (Paragrafo 3.13.2).

1.7.1 Chemiometria e analisi multivariata

La chemiometria è la disciplina che si occupa di studiare sistemi reali, e quindi spesso complessi, tramite l'utilizzo di modelli statistico-matematici e si pone l'obiettivo di estrarre la maggior quantità possibile di informazioni utili da un sistema tramite l'analisi di tutte le sue variabili e di come esse si influenzano le une con le altre.⁹⁰ Si tratta di una disciplina trasversale la quale, seppur non recente, inizia solo ora a trovare spazio tra le tecniche di analisi riconosciute (e in alcuni casi di riferimento) per il controllo qualità, ad esempio in ambito alimentare.

L'analisi multivariata permette di esplorare le informazioni ricavate da diverse variabili, tenendo conto di come si influenzano a vicenda. In sistemi complessi, considerare singolarmente ciascuna variabile senza tenere conto delle interazioni tra queste ultime non è sufficiente per descrivere adeguatamente il sistema.

Per studiare un sistema reale è necessario estrarre la maggior quantità possibile di informazioni utili e, in questo senso, la *varianza* è l'elemento fondante dal quale tale informazione viene ricavata. La varianza di un sistema è definita come la variabilità di ogni campione rispetto a una variabile ed è una misura della dispersione dei dati: campioni che presentano valori simili di una certa variabile avranno una bassa varianza e saranno quindi molto poco dispersi, mentre campioni con valori molto diversi di una certa variabile avranno varianza alta e saranno molto dispersi.

1.7.2 Analisi delle componenti principali

Il metodo di analisi multivariata più utilizzato è l'analisi delle componenti principali (Principal Components Analysis, PCA).⁹¹ Si tratta di una procedura statistica che, tramite l'utilizzo di una *trasformazione ortogonale*, converte un set di variabili potenzialmente correlate (e quindi dipendenti) in un nuovo set di variabili linearmente indipendenti dette *componenti principali*. Queste ultime, ottenute come combinazione lineare delle variabili di partenza, sono costruite in modo da esprimere, progressivamente, la massima variabilità presente nel set di dati in esame.⁹² Ad esempio, la prima di queste nuove variabili (PC1) esprimerà la massima variabilità presente nel dataset, mentre PC2, ortogonale a PC1, esprimerà la massima variabilità rimanente e così via. In questo modo è possibile una nuova interpretazione dei dati e dei fenomeni multivariati che li caratterizzano, grazie alla loro rappresentazione grafica, che utilizza le componenti principali anziché le singole variabili. Questa operazione, inoltre, evita di considerare informazioni ridondanti, in quanto ogni nuova variabile è completamente indipendente dalle altre.

La PCA serve quindi a creare una "fotografia" del sistema e permette di visualizzare i dati in modo differente (multivariato) tramite diversi grafici.^{93,94} Il primo tra questi è detto *scree plot*, un grafico che esprime la variabilità espressa da ciascuna componente principale. Il secondo grafico, fondamentale per descrivere la correlazione tra le variabili, è il *loading plot* e può essere rappresentato in forma lineare (spesso adottato per variabili continue, come i numeri d'onda) o discreta (*scatter plot*). Questo grafico permette di visualizzare i coefficienti nella combinazione lineare per la creazione di ciascuna componente principale.⁹³ Sugli assi del grafico in forma discreta sono rappresentati i coefficienti utilizzati per creare le due componenti principali considerate (una per asse), mentre nel caso del corrispondente grafico lineare sulle ascisse sono riportate le variabili originali (continue) e sulle ordinate i coefficienti utilizzati per creare la componente principale in esame.

Il terzo e ultimo grafico, fondamentale per l'interpretazione dei fenomeni che interessano un set di dati, è lo *score plot*, nel quale vengono rappresentate due componenti principali, tipicamente PC1 e PC2, in quanto esprimono la massima variabilità e quindi la maggior quantità di informazioni.

Tramite questa nuova modalità di visualizzazione multivariata dei dati, è molto agevole individuare tendenze, *outliers* e raggruppamenti, fenomeni che possono essere dovuti a elementi comuni soltanto a un particolare sottogruppo di campioni e che possono essere di grande aiuto per una migliore comprensione delle somiglianze e delle differenze all'interno di un set di campioni.

1.7.3 Pretrattamenti

Nel caso di analisi che prevedano l'utilizzo di variabili continue, come ad esempio dati spettroscopici, può capitare che l'utilizzo di dati "grezzi" non permetta di ottenere le informazioni desiderate tramite la PCA: in questi casi, può rendersi necessario l'utilizzo di *pretrattamenti* opportuni. I pretrattamenti consistono nell'applicazione di funzioni matematiche ai dati grezzi, per migliorare, ad esempio, il rapporto segnale/rumore. Queste tecniche di pretrattamento modificano il set di dati secondo la funzione matematica utilizzata. Il pretrattamento utilizzato in questo lavoro di Tesi, il cui scopo è l'ottimizzazione del dato per la sua analisi modificandolo il meno possibile, è l'*autoscaling*, che corrisponde all'applicazione di una trasformazione chiamata *Standard Normal Variate* (SNV), descritta dalla seguente equazione (Equazione 25):

$$(x_{iv})_{SNV} = \frac{x_{iv} - \bar{x}_i}{s_i} \quad (25)$$

L'SNV sottrae ad ogni punto (x_{iv}) la media del dataset (\bar{x}_i) e divide il risultato per la deviazione standard (s_i).

Sebbene l'alterazione dei dati con l'obiettivo di rimuovere parte del rumore strumentale rimuova inevitabilmente parte dell'informazione, in alcuni casi il pretrattamento risulta del tutto necessario. Nel caso della PCA, nella quale la creazione delle componenti principali segue il criterio di espressione della massima variabilità, un rapporto segnale/rumore eccessivamente basso può far sì che la quasi totalità della varianza del sistema venga espressa dalla prima componente principale: il rumore, in questo caso, contribuisce notevolmente alla variabilità dei dati senza portare, per definizione, alcuna informazione.

2. SCOPO DELLA TESI

Il lavoro di Tesi si basa sulla sintesi e sullo studio delle proprietà di catalizzatori eterogenei di palladio supportati su polidivinilbenzene mesoporoso per la sintesi diretta di acqua ossigenata. Le proprietà catalitiche saranno valutate utilizzando come riferimento il catalizzatore commerciale Pd/C.

Parte importante del lavoro di Tesi riguarderà lo studio dell'effetto dell'irraggiamento UV sulla sintesi diretta. In particolare è noto da studi precedenti in corso di pubblicazione che il supporto polimerico pDVB-SO₃H può partecipare direttamente, sebbene in modo limitato, alla produzione di H₂O₂ anche in assenza di una fase metallica e di idrogeno. Mediante irraggiamento UV si vuole promuovere la formazione di specie radicaliche sul materiale polimerico: la valutazione delle prestazioni catalitiche in condizioni di irraggiamento potrebbe fornire perciò informazioni utili per comprendere meglio il meccanismo della reazione di formazione di H₂O₂ in presenza di materiali stirenici. Inoltre, ottenere informazioni su questo meccanismo di formazione di H₂O₂ può risultare interessante anche per sviluppare sistemi catalitici innovativi per questa reazione.

Parte di questo lavoro di Tesi sarà dedicata allo studio dell'effetto di promotori della selettività e della produttività, come l'acetonitrile (ACN), la N,N-dimetilformammide (DMF) e il dimetilsolfossido (DMSO), utilizzati in un rapporto di volume ottimale rispetto al solvente tradizionale, il metanolo. Verrà quindi studiato l'effetto di questi solventi sul catalizzatore metallico e sul supporto tal quale, in esperimenti condotti con irraggiamento UV e senza luce UV, al fine di comprendere meglio le interazioni che avvengono nella miscela di reazione per aumentare la quantità di H₂O₂ prodotta e ottimizzare le condizioni di reazione.

I residui ottenuti dopo evaporazione della miscela di reazione nei test condotti in presenza di promotori della selettività verranno analizzati mediante ¹H-NMR.

Infine, verrà effettuata l'analisi statistica IR dei supporti polimerici e dei relativi catalizzatori di palladio, utilizzati in questo lavoro di Tesi, prima e dopo reazione, per studiare l'effetto delle diverse condizioni di reazione sui materiali e, di conseguenza, sul processo di produzione di H₂O₂.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sintesi e caratterizzazione del supporto mesoporoso

In questo Paragrafo sono descritte alcune tra le principali proprietà del supporto sintetizzato, il polidivinilbenzene mesoporoso, che in questo lavoro di Tesi rappresenta il supporto catalitico più utilizzato per lo studio della reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno. Nel presente lavoro di Tesi è stata eseguita solamente la sintesi del polimero, poiché le caratterizzazioni morfologiche sono state già raccolte in lavori precedenti.^{81,82}

Il polidivinilbenzene mesoporoso è un materiale che, grazie alla porosità controllata, alla facilità di funzionalizzazione e alla buona stabilità termica e meccanica, può essere utilizzato come supporto per catalizzatori eterogenei. Questo materiale viene ottenuto per polimerizzazione radicalica del divinilbenzene tecnico (purezza 80%), in condizioni solvotermali, ovvero mediante riscaldamento in autoclave a 100°C della miscela monomerica in presenza di un iniziatore radicalico (azobisisobutirronitrile, abbreviato in AIBN). Il polimero è un materiale mesoporoso, con diametro dei pori compreso tra alcuni nm e 40-80 nm. Il solvente e il grado di diluizione elevato del monomero sono fondamentali per poter sintetizzare un polimero mesoporoso. La struttura del polidivinilbenzene mesoporoso è schematizzata in Figura 13.

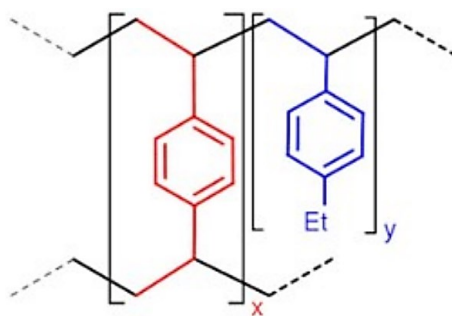


Figura 13 - Rappresentazione schematica del pDVB, dove x e y sono pari rispettivamente a 80 e 20

L'etilbenzene presente nel divinilbenzene tecnico entra nella struttura polimerica e l'intera massa di monomero viene convertita in polimero. La reazione di polimerizzazione avviene in condizioni di alta diluizione, utilizzando un rapporto non-solvente:solvente (acqua deionizzata:tetraidrofurano) pari a 1:10 v/v e un rapporto 1:1 w/w di non-solvente e monomero. La morfologia del materiale ottenuto dipende dal tipo di solvente utilizzato nella sintesi, in quanto influenza la solubilità delle catene polimeriche durante la polimerizzazione (Figura 14).⁶⁶

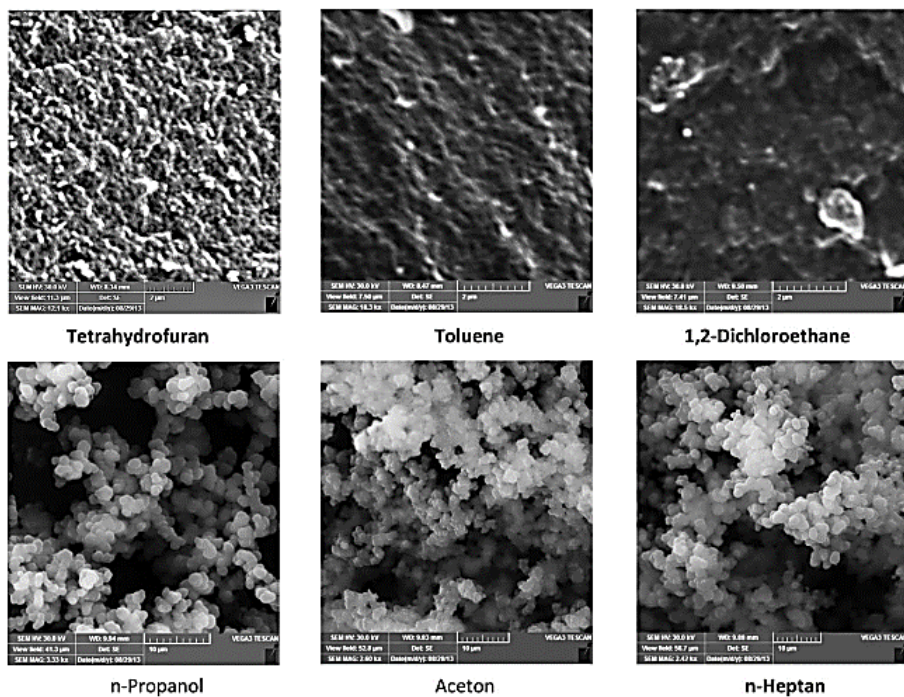


Figura 14 - Immagini SEM di pDVB sintetizzato in presenza di diversi solventi (rapporto monomero/solvente di 1:10 v/v)

Con un solvente affine al pDVB, come tetraidrofurano (THF), toluene o 1,2-dicloroetano (DCE), la struttura del polimero risulta mesoporosa. Invece, se il materiale è sintetizzato in un solvente poco affine al polimero, come n-propanolo, acetone o n-eptano, si ottiene un materiale macroporoso, di morfologia differente e area superficiale minore, caratterizzato da scarse proprietà meccaniche.

Un fattore importante che determina la morfologia della resina è il grado di diluizione del monomero durante la polimerizzazione. Wei et al. hanno sintetizzato il polimero utilizzando diversi rapporti DVB/solvente, dimostrando che all'aumentare di questo rapporto si ottiene prima un polimero privo di pori e poi un materiale con pori di dimensioni sempre maggiori (Figura 15).⁹⁵

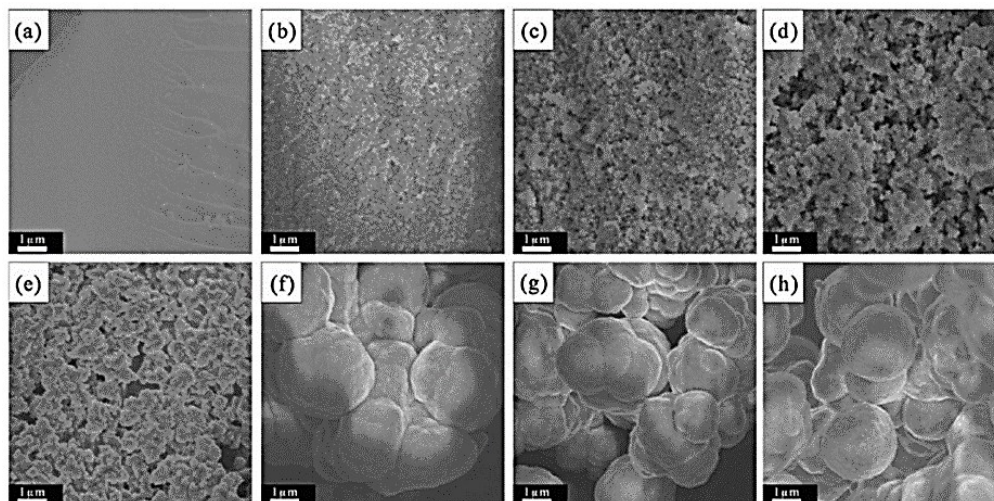


Figura 15 - Immagini SEM di pDVB sintetizzato utilizzando diversi rapporti monomero/solvente (w/v): a) 1:0.5; b) 1:1.25; c) 1:2.5; d) 1:5; e) 1:7.5; f) 1:10; g) 1:20; h) 1:40

Variando la concentrazione del monomero, si possono ottenere solidi microporosi, mesoporosi o macroporosi. La resina, utilizzata in questo lavoro di Tesi come supporto per nanocluster di palladio per la reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno, è sintetizzata utilizzando un rapporto DVB/THF di 1:10 g/mL: con questo rapporto, si ottengono materiali con pori che vanno da pochi nm a 40-80 nm e metà dell'area superficiale specifica è sviluppata da pori tra 5 nm e 40 nm.⁶⁶ Inoltre, il rapporto monomero:non-solvente nella miscela di reazione è 1:1 w/w: l'acqua permette di ottenere un materiale con porosità simile a una spugna con pareti molto sottili.⁸²

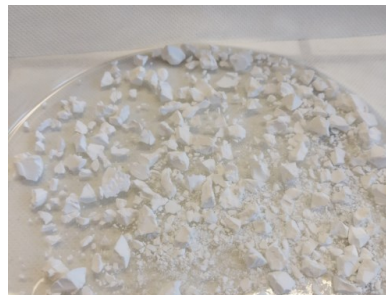
La sintesi del pDVB è stata eseguita con 6 g di monomero ed è stata ripetuta due volte nel corso del lavoro di Tesi. In entrambi i casi, il polimero ottenuto si presenta come un monolite bianco che assume la forma del contenitore di Teflon in cui è stato sintetizzato (Figura 16, a).



(a)



(b)



(c)

Figura 16 - a) Il monolite di pDVB allo stato rigonfiato dopo polimerizzazione in un cilindro di Teflon; b) il pDVB spezzettato e rigonfiato; c) il polimero spezzettato e secco

Il monolite, dopo essere stato frammentato in modo grossolano (Figura 16, b), viene lasciato ad asciugare lentamente all'aria sotto cappa (circa due settimane) (Figura 16, c). Si nota la diminuzione di volume del polimero, dovuta all'evaporazione del solvente rigonfiante. Alla fine, il materiale si presenta leggero, secco, idrofobico e con bordi ben definiti.

Le caratteristiche morfologiche del polimero ottenuto con questa procedura sintetica sono riportate in Tabella 2 e in Tabella 3, in accordo con la letteratura.⁸²

Tabella 2 - Caratterizzazione del polimero allo stato secco mediante misure BET con desorbimento di azoto

Area superficiale secondo modello BET [m ² /g]	Area superficiale pori di diametro > 4 nm [m ² /g]	Volume totale pori [cm ³ /g]	Volume micropori [cm ³ /g]
1096	436	2.07	0.008

Tabella 3 - Caratterizzazione del polimero mesoporoso allo stato rigonfiato mediante misure ISEC

Diametro dei pori [nm]	Volume dei pori [cm ³ /g]	Area superficiale delle pareti dei pori [m ² /g]
600	0.62	4.1
300	0	0
150	0	0
80	6.78	339
40	0.70	70
20	0	0
10	0	0
Totale	8.10	413

Dalle caratterizzazioni ISEC e di fisisorbimento di azoto, si evince che l'area superficiale allo stato secco è molto simile a quella allo stato rigonfiato, come atteso (Area pori di $d > 4$ nm = 436 m²/g da modello BET; Area pori di $d > 10$ nm = 413 m²/g da misure ISEC). Il volume dei pori, invece, varia notevolmente nei due casi, con un valore circa quattro volte superiore per il caso rigonfiato rispetto allo stato secco (8.1 cm³/g contro 2.1 cm³/g). Comunque, rispetto a materiali macroporosi e iper-reticolati, che presentano valori di volume dei pori compresi tra 0.3 cm³/g e 0.5 cm³/g, il volume del materiale sintetizzato risulta elevato anche allo stato secco.⁸² Questi valori indicano che la struttura non collassa totalmente allo stato secco e la porosità viene ripristinata con il rigonfiamento del materiale.

Per preparare il catalizzatore metallico, il polimero è stato funzionalizzato con gruppi acidi, tramite solfonazione.

3.1.1 Solfonazione del polidivinilbenzene

La solfonazione del polimero è necessaria per introdurre gruppi solfonici acidi sugli anelli aromatici. A loro volta questi gruppi, scambiatori di cationi, servono per inserire il metallo sulla resina mediante scambio ionico. Inoltre, i gruppi acidi nel supporto agiscono da promotori della selettività nella reazione di DS del perossido di idrogeno.

Nella solfonazione il pDVB viene prima rigonfiato in un solvente rigonfiante apolare e relativamente altobollente (1,2-dicloroetano) e, successivamente, viene trattato con acido solforico concentrato, non reattivo verso il DCE. Il reattore contenente la sospensione viene termostato a 80°C (Figura 17).



Figura 17 - Setup strumentale per la reazione di solfonazione del pDVB

Il rigonfiamento preliminare con DCE serve a rendere accessibile il sistema poroso del polidivinilbenzene, che non viene rigonfiato dall'acido solforico, essendo fortemente apolare. È quindi importante utilizzare un solvente rigonfiante con polarità simile al polimero: infatti, l'impiego del solo acido solforico permetterebbe di rigonfiare solo la superficie esterna della resina; in queste condizioni, la presenza di una zona solfonata esterna rigonfiata e di una zona interna non solfonata e non rigonfiata, crea un forte stress osmotico che porta alla rottura del materiale e al collasso della struttura. La presenza di un solvente apolare come DCE permette di rigonfiare totalmente la parte non solfonata della resina e impedisce lo stress osmotico quando si forma lo strato esterno solfonato, rigonfiato da H_2SO_4 . La solfonazione procede dall'esterno verso l'interno e la resina diventa sempre più idrofila man mano che la reazione decorre. Inoltre, aumenta la propria densità e il solvente viene progressivamente espulso dalla matrice polimerica (Figura 18).

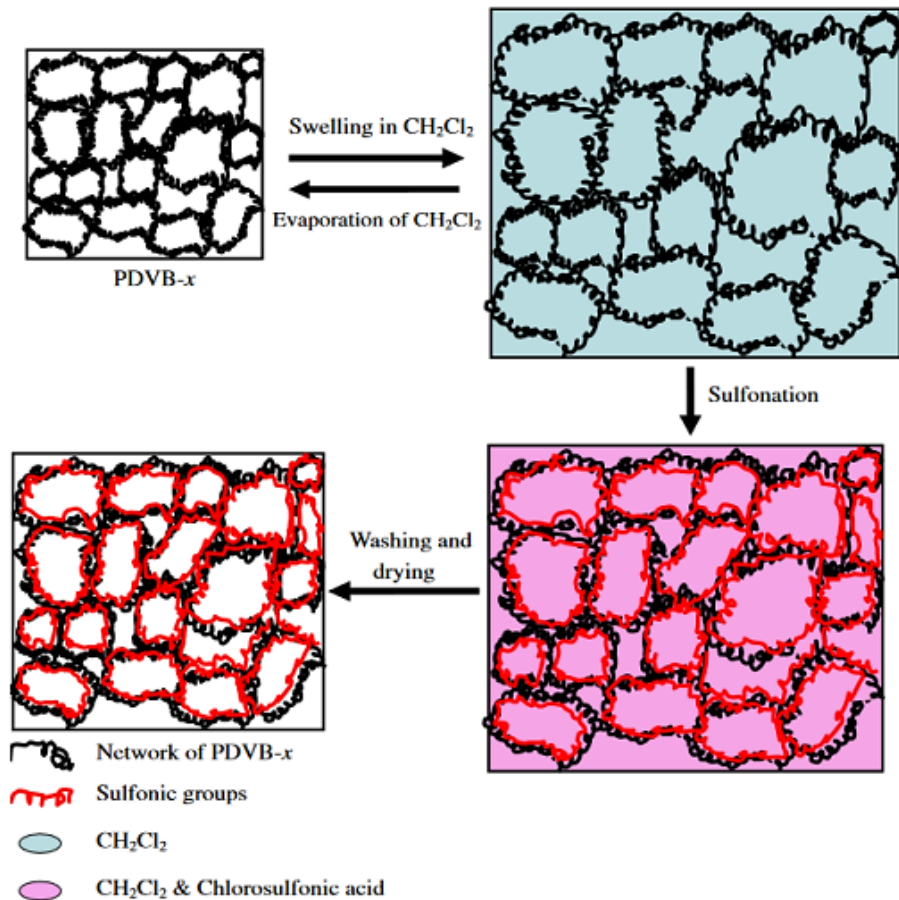


Figura 18 - Solfonazione del pDVB. Si notano le tre fasi del processo: rigonfiamento della resina (in alto), solfonazione della resina (a destra), lavaggio ed essiccamento della resina solfonica (in basso)⁸⁴

Durante la solfonazione, il colore della resina varia da bianco a rosso (Figura 19).



Figura 19 - Fasi della solfonazione: resina rigonfiata in DCE (a sinistra), resina dopo l'aggiunta di acido solforico concentrato (al centro), resina al termine della funzionalizzazione (a destra)

Al termine della funzionalizzazione, la resina viene lavata con soluzioni di acido solforico a concentrazione decrescente e, infine, con acqua deionizzata per eliminare l'acido residuo. Il polidivinilbenzene solfonato, indicato per semplicità come pDVB-SO₃H, assume un colore marrone chiaro dopo il lavaggio e l'essiccamento in stufa (Figura 20).



Figura 20 - pDVB-SO₃H dopo lavaggio, asciugatura in stufa a 110°C per una notte e macinazione (granulometria compresa tra 180 nm e 400 nm)

Dopo l'essiccamento, la resina viene macinata in un mortaio e setacciata per recuperare le frazioni con granulometria compresa tra 180 μm e 400 μm e inferiori. La resina con granulometria tra 180 μm e 400 μm viene ulteriormente lavata in Soxhlet utilizzando metanolo come solvente, per rimuovere le ultime tracce di acido eventualmente presenti.

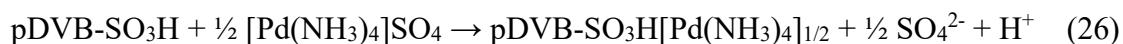
Il pDVB-SO₃H preparato è poi caratterizzato con titolazione acido-base: dalla titolazione dei gruppi acidi è possibile determinare la capacità di scambio del polimero, espressa in mmol H⁺/g. La capacità di scambio è determinata per retro-titolazione di una soluzione a concentrazione nota di NaOH in cui viene inserita una quantità adeguata e nota di resina con granulometria inferiore a 180 μm . La sospensione di resina solfonica e un campione della soluzione tal quale di NaOH (bianco) vengono poste sotto agitazione orbitalica per una notte, in modo da ottenere una valutazione precisa della concentrazione della base, la quale potrebbe essere stata coinvolta in equilibri acido-base con la CO₂ dell'aria. La solfonazione è stata condotta su cinque lotti diversi di pDVB (a partire dal lotto 23 e dal lotto 24), da circa 2 g ciascuno, e la capacità di scambio risulta simile per i diversi materiali, indice della buona riproducibilità della solfonazione. Infatti, non è necessario conoscere in modo preciso ed esatto la carica acida del pDVB-SO₃H, così come, al solo fine della metallazione, non è importante avere capacità di scambio molto elevate, in quanto i gruppi solfonici devono essere presenti in numero sufficiente da poter inserire nella resina la quantità desiderata di palladio, che risulta essere circa 0.1 mmol/g per catalizzatori contenenti 1% w/w di Pd. In Tabella 4 vengono riportate le capacità di scambio ricavate tramite titolazione dei cinque lotti: la prima cifra di ciascun lotto indica il batch di pDVB utilizzato, mentre la seconda cifra indica le solfonazioni progressive effettuate su quel batch di pDVB.

Tabella 4 - Capacità di scambio dei campioni di pDVB-SO₃H sintetizzati. Il lotto di resina indicato con "*" non è stato utilizzato nei test catalitici, pertanto non è stata calcolata la sua capacità di scambio mediante titolazione acido-base

Lotto	Capacità di scambio [mmol H ⁺ /g]
23.1	2.69
23.2	2.19
24.1*	/
24.2	1.99
24.3	2.10

3.1.2 Metallazione del pDVB-SO₃H

Il palladio viene ancorato alla resina per trattamento del pDVB-SO₃H con una soluzione acquosa di un complesso cationico di Pd(II), che si lega ai gruppi solfonici tramite reazione di scambio ionico. La quantità di pDVB-SO₃H da metallare viene solubilizzata in acqua deionizzata con una quantità esatta di palladio tetramminosolfato, necessaria per ottenere un materiale contenente l'1% in peso di metallo. La reazione sfruttata per la metallazione viene riportata nell'Equazione 26:



Questa reazione è termodinamicamente favorita in quanto si ha lo scambio di due cationi monovalenti presenti sui gruppi acidi della resina con un singolo catione bivalente, [Pd(NH₃)₄]²⁺, presente in soluzione.⁹⁶ Inoltre, poiché la quantità di palladio è nettamente inferiore rispetto alla metà dei gruppi solfonici presenti nel campione di polimero utilizzato per la sintesi del catalizzatore, ci si attende che la reazione sia quantitativa e che tutto il complesso di palladio utilizzato sia, al termine della reazione, legato alla resina. Numerosi studi precedenti confermano sperimentalmente che lo scambio ionico avviene in modo quantitativo, mediante analisi ICP-OES delle acque di metallazione, recuperate dopo aver filtrato e lavato il polimero metallato (Paragrafo 5.3.4). La quantità di palladio effettivamente presente nel supporto viene determinata dalla differenza tra la quantità di palladio utilizzato nella metallazione e quella presente nelle acque di metallazione. In questo lavoro di Tesi sono stati preparati sei lotti di catalizzatore; in Tabella 5 sono illustrati i contenuti di palladio attesi ed effettivi. La prima cifra di ciascun lotto indica il batch di pDVB utilizzato, la seconda cifra indica le solfonazioni progressive effettuate su quel batch di pDVB, mentre la terza cifra indica le metallazioni progressive effettuate su quel lotto di pDVB-SO₃H.

Tabella 5 - Contenuto di Pd nei catalizzatori sintetizzati per la sintesi diretta. Con "*" è indicato il lotto di catalizzatore non utilizzato nei test catalitici, in quanto la reazione di riduzione è avvenuta a temperatura ambiente anziché a 65°C per un malfunzionamento della termocoppia. La dicitura "n.d." indica che il dato non è disponibile

Lotto	% w/w Pd attesa	% w/w Pd reale
23.1.1	0.987	0.967
23.2.1	1.000	n.d.
23.2.2*	/	/
23.2.3	0.972	n.d.
24.2.1	0.985	n.d.
24.2.2	1.059	n.d.
24.3.1	1.002	n.d.

3.1.3 Preparazione del catalizzatore per riduzione del metallo nel pDVB-SO₃H metallato

L'ultimo stadio per la preparazione del catalizzatore è la riduzione del complesso di Pd(II) supportato. La reazione di riduzione viene condotta sospendendo la resina in THF purificato da perossidi in un'autoclave di vetro e trattando la sospensione con idrogeno a 5 bar di pressione a 65°C per 5 ore. Questo trattamento permette di ridurre il palladio supportato senza ulteriori modifiche a carico del polimero, circostanza che non si verifica se si utilizzasse una soluzione di sodio boroidruro come riducente, il quale comporterebbe la trasformazione in forma sodica dei gruppi solfonici per riduzione dei protoni. In Figura 21 è riportata l'immagine dell'autoclave di vetro in cui viene effettuata la riduzione.



Figura 21 - A sinistra, l'autoclave di vetro utilizzata per la riduzione del Pd(II) sul supporto di pDVB-SO₃H. A destra, l'autoclave durante la reazione

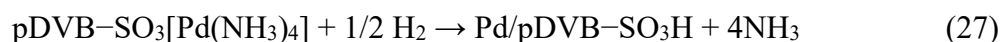
Al termine della reazione, la resina contenente la fase di palladio ridotto è recuperata dal reattore e lavata con THF purificato da perossidi, prima di essere seccata in stufa a 70°C per una notte.

Allo stato secco, la resina cambia colore, da marrone chiaro a grigio: ciò indica in modo qualitativo l'avvenuta riduzione del metallo allo stato zerovalente (Figura 22).



Figura 22 - 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H prima della riduzione (a sinistra); 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H bagnato dopo riduzione (al centro); 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H dopo riduzione ed essiccamento (a destra)

Durante la reazione, il Pd(II) legato ai gruppi solfonici della resina è ridotto a Pd(0), con liberazione di ammoniaca (Equazione 27):



Allo stato ridotto, gli atomi di palladio tendono ad aggregarsi in nanoparticelle (NPs) all'interno del sistema mesoporoso della resina, con dimensioni che dipendono dalla morfologia del sistema poroso, che agisce quindi da templante (Figura 11). Poiché nel polidivinilbenzene il sistema poroso è composto principalmente da mesopori, l'effetto templante non è così forte come quello esercitato da polimeri reticolati di tipo gel, caratterizzati dalla presenza di micropori allo stato rigonfiato.^{75,77}

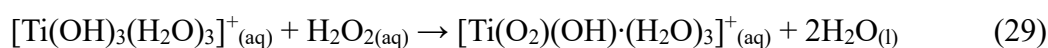
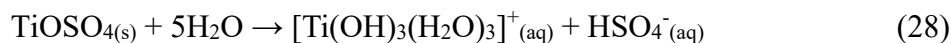
In questo lavoro di Tesi, è stata studiata l'attività catalitica di NPs di palladio supportate su polidivinilbenzene solfonato, con un contenuto di palladio pari all'1% in peso, in diverse condizioni sperimentali. Le prestazioni di questo catalizzatore sono state confrontate con quelle di un catalizzatore di riferimento commercialmente disponibile, il Pd/C all'1% in peso. Il carbone attivo presenta un'area superficiale compresa tra 900 m²/g e 1100 m²/g e morfologia microporosa.

Come anticipato, il THF utilizzato nella reazione di riduzione deve essere purificato dai perossidi. Tale solvente, infatti, se esposto all'aria e alla luce può reagire con l'ossigeno per formare perossidi, che possono agire da iniziatori della polimerizzazione. La conseguenza è l'inizio della reazione di riduzione prima che il sistema raggiunga la temperatura voluta, con effetti potenzialmente importanti sulla morfologia del materiale e sulla riproducibilità della sintesi. Di conseguenza, è opportuno rimuovere dal solvente le specie reattive, in modo da controllare il processo di riduzione. Dopo ogni purificazione su colonna di allumina neutra, il

THF viene sottoposto a un test con ioduro di potassio per verificare in modo qualitativo l'assenza di perossidi (Paragrafo 5.3.5).

3.2 Determinazione spettrofotometrica di H₂O₂

La quantificazione del perossido di idrogeno prodotto nei test catalitici può essere effettuata in modi differenti (Paragrafo 1.1). In questo lavoro di Tesi, si sfrutta la capacità dell'H₂O₂ di formare complessi perossidici stabili e colorati con il catione titanile.⁹⁷ Questa proprietà rende la spettrofotometria UV-Vis adatta per quantificare questi complessi di colore giallo (Paragrafo 5.6). La reazione che porta alla formazione del complesso è riportata nell'Equazione 28 e nell'Equazione 29:



La determinazione avviene attraverso la calibrazione dello spettrofotometro UV-Vis effettuata da tesisti precedenti e utilizzata negli studi riportati in questo elaborato. I campioni ottenuti nei test catalitici sono stati trattati con una soluzione di solfato di titanile (0.5 mL) e diluiti a un volume noto (10 mL) con acqua distillata. Poiché il complesso ottenuto è stabile, è possibile effettuare le misure spettrofotometriche anche diversi giorni dopo la conclusione del test catalitico, conservando i campioni in frigorifero.¹⁰ Il massimo di assorbimento del complesso perossidico cade a 409 nm, mentre il solfato di titanile presente nel campione assorbe a circa 365 nm: si può quindi affermare che il segnale del solfato di titanile non altera quello del complesso, così come la presenza di metanolo e altri promotori della selettività presenti nel campione. Poiché durante il test catalitico, il catalizzatore è sottoposto ad una agitazione magnetica molto vigorosa (1500 rpm) si osserva la disgregazione del catalizzatore in particelle molto fini che possono attraversare il setto poroso della linea di prelievo e rimanere nel campione prelevato. Queste particelle, se presenti durante la misura spettrofotometrica, possono causare diffusione della luce e inficiare i risultati dell'analisi: conseguentemente, ogni aliquota di campione prelevato dal reattore è stata filtrata con un filtro di Teflon con pori di 0.20 µm. Ad ogni valore di assorbanza ottenuto a 409 nm viene sottratto il valore di assorbanza misurato a 800 nm, zona in cui non sono presenti assorbimenti da parte del complesso colorato. Comunque, come riportato in letteratura, la sola sottrazione del valore a 800 nm non sarebbe sufficiente a compensare il contributo di scattering della luce causato dalla presenza di piccole particelle in sospensione. L'andamento della concentrazione di H₂O₂ in un test catalitico, sulla base dei valori di assorbanza del complesso di titanio(IV) per il campione non filtrato (HP-

Unfiltered), per il campione non filtrato e corretto con il valore di assorbanza a 800 nm (HP-Unfiltered, BS Correction), per il campione filtrato e non corretto (HP-Filtered) e per il campione filtrato e corretto con il valore di assorbanza a 800 nm (HP-Filtered, BS Correction) sono stati determinati da Sandri et al. e riportati in Figura 23.⁹⁷

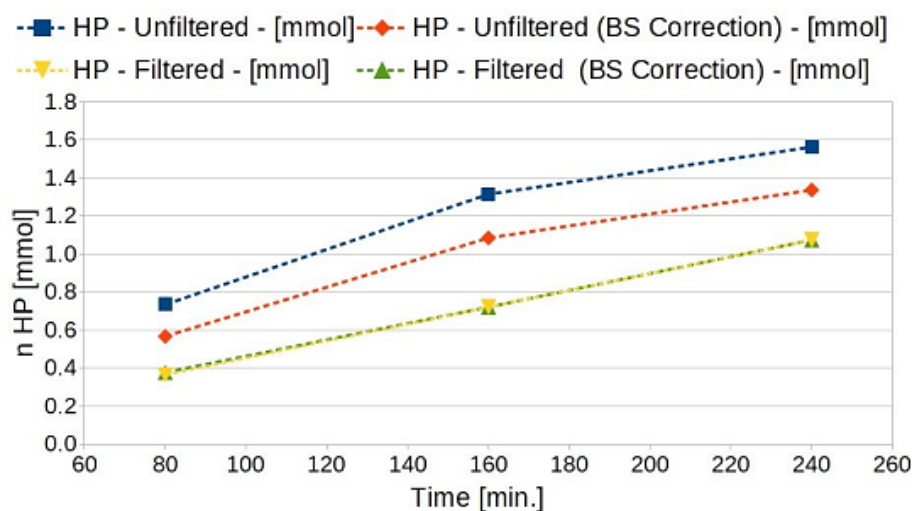


Figura 23 - Quantità di H_2O_2 determinata dall'analisi spettrofotometrica a 409 nm. In blu il campione non filtrato (HP-Unfiltered), in rosso il campione non filtrato e corretto con il valore di assorbanza a 800 nm (HP-Unfiltered, BS Correction), in giallo il campione filtrato e non corretto (HP-Filtered), in verde il campione filtrato e corretto con il valore di assorbanza a 800 nm (HP-Filtered, BS Correction)

Come si può notare, il contributo dello scattering nel campione non filtrato non è trascurabile (curva blu): perciò la filtrazione con un filtro di Teflon da $0.20 \mu m$ è stata applicata ad ogni prelievo in tutti i test catalitici effettuati in questo lavoro di Tesi (esclusi i test condotti in solo solvente, in assenza quindi di resina tal quale o catalizzatore).

3.3 Reattore per i test catalitici di sintesi diretta di H_2O_2 senza irraggiamento UV

Per lo studio della reazione di sintesi diretta a pressione ambiente, è stato utilizzato un reattore semi-batch in vetro, contenente una fase liquida (il solvente) in cui è disperso il catalizzatore. La temperatura è mantenuta a $25^\circ C$ utilizzando un bagno termostatico ad acqua. All'interno del reattore vengono fatti fluire i gas reagenti (H_2 e O_2), che si sciolgono nella fase liquida: i flussi di idrogeno e di ossigeno, impostati a 1 mL/min e 24 mL/min rispettivamente (se non indicato diversamente), vengono controllati utilizzando dei mass-flow controller. Sulla testa del reattore è posto un condensatore a serpentina, raffreddato a $-9^\circ C$ con un liquido criostatico (glicole etilenico): esso ha la funzione di condensare i vapori di solvente che escono dal reattore, in modo da evitare che vengano campionati dal micro-gascromatografo (μ -GC) e causino

irriproducibilità delle misure. Il μ -GC analizza la miscela gassosa in uscita dal reattore, da cui è possibile determinare la concentrazione relativa di idrogeno e, di conseguenza, il suo consumo cumulativo. In un test catalitico vengono utilizzati 300 mL di solvente, tipicamente metanolo, e 100 mg di catalizzatore (1 mg di metallo) o supporto tal quale (se non indicato diversamente). I test (indicati come “*in-situ*”) hanno durata variabile, solitamente compresa tra le 24 e le 48 ore circa, durante le quali sono misurati gli andamenti temporali del consumo cumulativo di idrogeno (mmol) e della quantità di H_2O_2 prodotta (mmol).

Maggiori dettagli sul reattore sono riportati nel Paragrafo 5.4.

In Figura 24 sono riportate alcune immagini del reattore e della strumentazione.

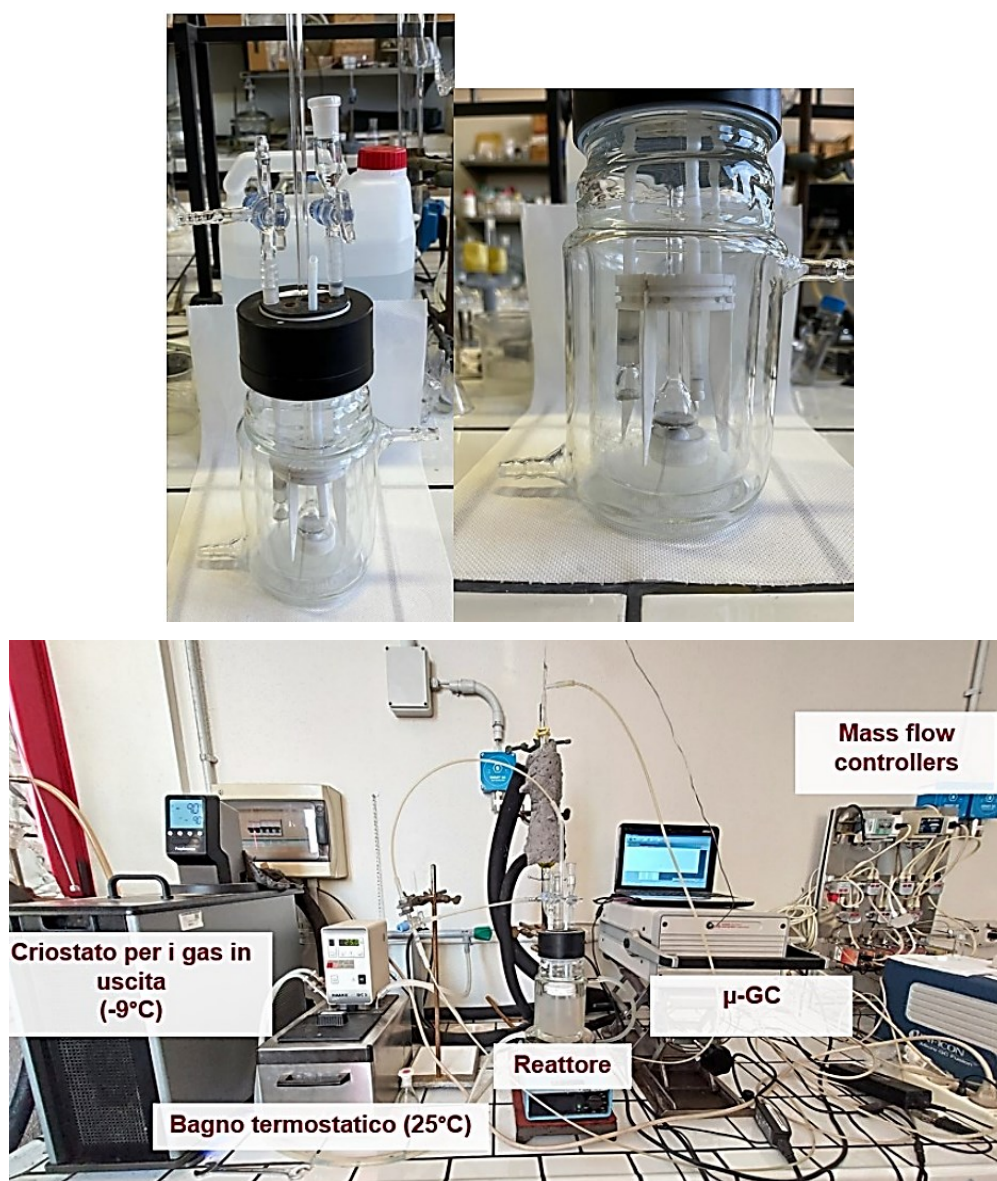


Figura 24 - Setup sperimentale per la sintesi diretta. Nella prima immagine, in alto a sinistra il reattore intero, mentre in alto a destra il dettaglio dell'interno del reattore

Il rapporto molare tra i due gas deve essere mantenuto costante e, in particolare, non si deve aumentare la percentuale relativa di idrogeno. Infatti, le miscele di idrogeno e ossigeno sono esplosive in un ampio intervallo di frazioni molari; al fine di condurre i test in condizioni di non-esplosività è necessario mantenere la concentrazione relativa di H₂ inferiore al 4%, a pressione ambiente.

Dato che lo scopo di questo lavoro è lo studio delle prestazioni dei catalizzatori in esame, si deve utilizzare un sistema che permetta di condurre i test catalitici in condizioni di regime cinetico, ovvero in una situazione in cui la velocità osservata dipenda esclusivamente dall'attività catalitica delle nanoparticelle. Di conseguenza, non devono essere presenti vincoli diffusivi che agiscono da *rate determining step* nella velocità complessiva del processo. I vincoli diffusivi presenti prima che idrogeno e ossigeno reagiscano sulla superficie delle nanoparticelle di palladio sono la diffusione dei gas dalla fase gassosa alla fase liquida, la diffusione dei gas disciolti dalla soluzione bulk fino alla superficie del catalizzatore e la diffusione dei gas disciolti all'interno del sistema poroso della resina fino alla superficie delle NPs di palladio.

Per operare in regime cinetico, la somma delle velocità di questi tre processi a carico dell'idrogeno e dell'ossigeno deve essere molto maggiore rispetto alla velocità delle reazioni che avvengono sulla superficie delle NPs (reazioni 1, 2 e 4, Figura 9, Paragrafo 1.5.1). A tale scopo, i gas vengono alimentati attraverso un setto poroso in silice e la miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione vigorosa (1500 rpm) con un'ancoretta magnetica ellissoidale al neodimio, inserita in un alloggiamento circolare per limitare le oscillazioni al di fuori del suo asse. L'agitazione vigorosa è necessaria per disciogliere efficacemente i gas nel solvente. Per evitare che i gas rimangano sulla superficie del vortice che si forma a causa dell'elevata agitazione, si utilizzano dei frangiflutti in Teflon collegati al corpo centrale inserito nel reattore. I frangiflutti rompono il vortice e mantengono un moto turbolento all'interno del reattore, favorendo ulteriormente la dissoluzione dei gas in fase liquida (Figura 25). Questi fattori contribuiscono a rendere il più veloce possibile la diffusione dei gas nella fase liquida, permettendo di condurre i test catalitici in regime cinetico, superando il limite diffusivo della dissoluzione dei gas stessi.

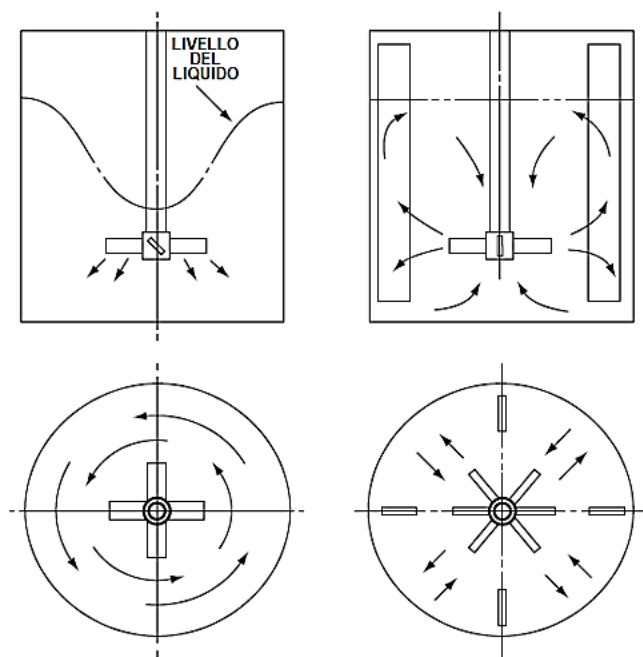


Figura 25 - Effetto dei frangiflutti sulla miscela di reazione

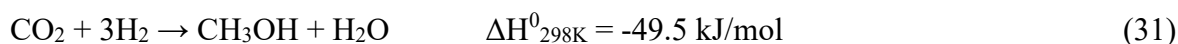
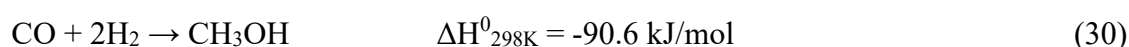
In regime cinetico il processo è controllato dalla velocità della reazione sulla superficie delle nanoparticelle metalliche: aumentando la quantità di catalizzatore aumenta la quantità di H_2 consumato, in quanto tutti i siti attivi sono coinvolti nella reazione. Analogamente, se si diminuisce la quantità di catalizzatore diminuisce proporzionalmente il consumo di H_2 . Al contrario, in regime diffusivo il processo è controllato dalla diffusione: aumentando o diminuendo la quantità di catalizzatore non si osserva un aumento o una diminuzione apprezzabile del consumo di H_2 , in quanto solo una parte dei siti attivi è coinvolta nella reazione. In generale, maggiore è la quantità di catalizzatore utilizzato, più probabile è il passaggio da regime cinetico a regime diffusivo.

Per garantire una solubilità elevata dei gas, si utilizza come solvente il metanolo (Tabella 6). Infatti, H_2 e O_2 sono poco solubili in acqua, mentre sono più solubili in solventi organici.^{99,100}

Tabella 6 - Solubilità di idrogeno e ossigeno in solventi comuni

Solvente	Solubilità H_2 [mmol/L]	Solubilità O_2 [mmol/L]
Acqua	0.80	1.25
Metanolo	3.96	10.12
Etanolo	3.75	10.00
Isopropanolo	3.46	10.10
Acetone	4.08	11.38
1,4-diossano	2.06	7.22

In metanolo è solubile anche l'H₂O₂, si ha un buon rigonfiamento del catalizzatore e si crea un ambiente protico che, come riportato in letteratura, favorisce la formazione di acqua ossigenata.⁴¹ Acetone e 1,4-diossano, non essendo solventi protici, non vengono utilizzati per produrre perossido di idrogeno mediante sintesi diretta. Inoltre, nonostante l'etanolo sia meno tossico del metanolo, si preferisce quest'ultimo solvente in quanto più economico. Infatti, oggi il metanolo è prodotto su larga scala a partire dal metano e soprattutto dal gas di sintesi, CO + H₂ con tracce di CO₂, proveniente dalla gassificazione del carbone, mediante processi catalitici che operano a temperatura moderata (230-270°C) e pressioni relativamente basse (50-100 atm) (Equazioni 30-31).⁴



Invece, la maggior parte dell'etanolo è prodotto per fermentazione delle colture (93%), mentre l'etanolo sintetico (7%) è prodotto mediante idratazione diretta dell'etene con catalisi acida (solitamente utilizzando anidride fosforica supportata su silice) (Equazione 32).¹⁰¹



Prima di essere utilizzato in un test catalitico, il catalizzatore viene seccato una notte in stufa a 110°C, in modo da eliminare l'acqua eventualmente presente. Inoltre, prima di essere utilizzato, esso viene rigonfiato per almeno due ore in una miscela analoga al solvente di reazione, in modo tale da rigonfiare l'intero sistema poroso e aumentare la velocità di diffusione dei reagenti all'interno dei pori. Infine, ogni elemento del reattore è in vetro, rilsan o Teflon in modo da evitare l'eventuale rilascio in soluzione di ioni metallici, che promuovono la dismutazione dell'acqua ossigenata, da parte di componenti metalliche.

3.4 Condizioni di reazione e prestazioni dei catalizzatori

I test catalitici *in-situ* svolti in questo lavoro di Tesi sono condotti nelle stesse condizioni, definite *Condizioni Standard di Reazione*. Esse sono caratterizzate dai seguenti parametri:

- catalizzatore (o resina tal quale senza Pd): 100 mg, 1% w/w di Pd (se presente), rigonfiato per almeno due ore prima dell'inizio del test;
- solvente: 300 mL di metanolo (la quantità di promotore della selettività, se aggiunto, è indicata volta per volta);
- condizionamento del reattore: si fanno fluire 1 mL/min di H₂ e 24 mL/min di O₂ per due ore prima dell'inizio di ogni test;

- flusso dei gas durante il test: 1 mL/min di H₂ e 24 mL/min di O₂ (se non indicato diversamente);
- temperatura del bagno termostatico: 25°C;
- pressione: 1 atm;
- temperatura del refrigerante: -9°C.

Nel test catalitico, dalle aree cromatografiche misurate con il μ -GC si determina il consumo cumulativo di idrogeno (espresso in mmol), dal quale a sua volta è possibile calcolare il consumo istantaneo dalla pendenza della retta tangente alla curva che descrive il consumo di H₂. Mediante determinazione spettrofotometrica UV-Vis, è possibile determinare la quantità di acqua ossigenata prodotta.

Conoscendo il volume di idrogeno alimentato (1 mL/min corrisponde a 40.87 μ mol/min), il consumo di idrogeno, le moli di acqua ossigenata prodotta e la quantità di catalizzatore utilizzato è possibile calcolare diversi parametri, tra cui la conversione di H₂ (C, Equazione 33), la selettività (S, Equazione 34), la produttività (P, Equazione 35) e la TurnOver Frequency (TOF, Equazione 36), che quantifica l'attività di ciascun sito catalitico. Dal prodotto tra conversione e selettività, è possibile ricavare la resa: nei nostri studi, ha poco senso parlare di resa in esperimenti semi-batch, in cui si ha un flusso continuo di gas reagenti nel reattore. Pertanto, tale parametro non verrà preso in considerazione nella discussione dei risultati.

$$C = \frac{n_{H_2,cons}}{n_{H_2,IN}} = \frac{Cons_{H_2,int}}{t \cdot \Phi_{H_2}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (33)$$

$$S = \frac{n_{H_2O_2}}{Cons_{H_2,int}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (34)$$

$$P = \frac{n_{H_2O_2}}{m_{Pd} \cdot \Delta t} \quad [mol_{H_2O_2} \cdot kg_{Pd}^{-1} \cdot h^{-1}] \quad (35)$$

$$TOF = \frac{Cons_{H_2,int}}{n_{Pd} \cdot \Delta t} \quad [h^{-1}] \quad (36)$$

$n_{H_2,cons}$ e $n_{H_2,IN}$ rappresentano rispettivamente le moli di H₂ consumate complessivamente al tempo t e le moli totali di H₂ alimentate; $Cons_{H_2,int}$ è il consumo integrato di H₂ (consumo cumulativo); Φ_{H_2} è il flusso di H₂ in mmol/min alimentato nel reattore; $n_{H_2O_2}$ sono le moli di H₂O₂ prodotte; m_{Pd} è la massa di palladio in kg nel catalizzatore; n_{Pd} sono le moli di palladio nel catalizzatore; t e Δt sono, rispettivamente, il tempo e l'intervallo di tempo scelti per il calcolo di queste grandezze.

3.5 Determinazione del consumo di idrogeno

Per determinare la percentuale molare di idrogeno in uscita dal reattore mediante μ -GC, sono state utilizzate le rette di calibrazione del lavoro di Tesi precedente. La determinazione di una nuova retta di calibrazione è necessaria quando la risposta del gascromatografo, al termine del condizionamento del reattore, non riflette la quantità effettiva di gas che viene inviata al reattore stesso dal mass-flow controller. È stato notato, infatti, che le aree dei picchi cromatografici dipendono chiaramente dalla temperatura della stanza in cui si effettuano i test catalitici. Un miglior sistema di coibentazione dei tubi e del condensatore realizzato in questo lavoro di Tesi ha permesso di utilizzare la stessa calibrazione effettuata un anno fa, in quanto non sono state riscontrate significative differenze nelle aree cromatografiche date dal μ -GC in inverno e in estate, quando la temperatura del laboratorio raggiunge i 34/35°C. Anche a queste temperature elevate, il criostato riesce a raffreddare sufficientemente il liquido criogenico, il quale consente il completo abbattimento dei vapori di metanolo in uscita dal reattore. Infatti, è importante che il metanolo non venga assorbito dai setacci molecolari delle colonne cromatografiche: se così non fosse, il metanolo che attraversa le colonne verrebbe assorbito dai setacci, non provocando un segnale cromatografico. In proporzione, la quantità di H₂ e O₂ che entra nelle colonne sarebbe inferiore per la presenza di metanolo. Per questo motivo, nel caso in cui del metanolo sia presente nel volume di gas iniettati nella colonna, l'area del picco cromatografico dell'idrogeno risulterebbe inferiore, a parità di idrogeno presente nel reattore. Sperimentalmente, non è stata registrata una diminuzione delle aree cromatografiche dell'idrogeno nei periodi più caldi dell'anno e, conseguentemente, non è stato necessario ripetere la calibrazione.

3.6 Prestazioni del test catalitico di riferimento sulla produzione di H₂O₂

In accordo con studi precedenti, il catalizzatore commerciale Pd/C 1% w/w è stato utilizzato come catalizzatore di riferimento. Nel momento in cui si inserisce il catalizzatore nell'apposito collo di vetro per il rigonfiamento, è necessario inserire prima il solvente e solo successivamente il Pd/C: infatti, in assenza di solvente, in caso di perdite accidentali, il catalizzatore secco può incendiare i gas reagenti.

Il risultato del test catalitico con Pd/C 1% w/w della durata di un giorno e in *Condizioni Standard di Reazione* è riportato in Figura 26.

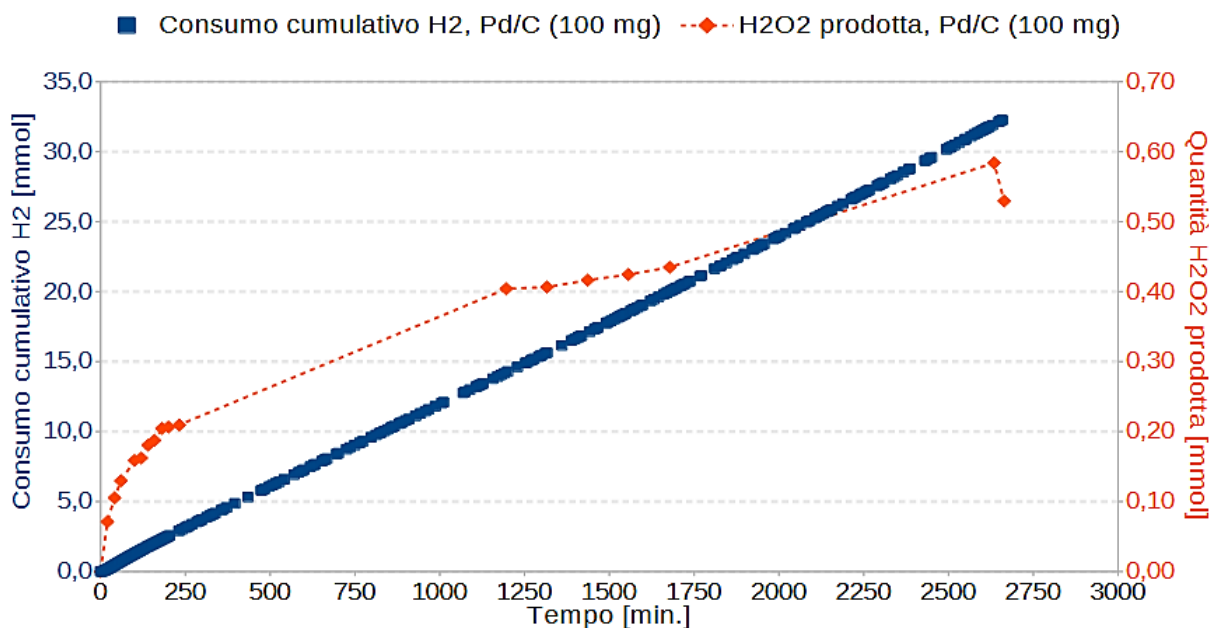


Figura 26 - Prestazioni del test catalitico di riferimento con Pd/C

I valori di conversione, selettività, produttività di H₂O₂ e TOF calcolati a diversi tempi di reazione (40', 80', 180' e 1440'), per il test catalitico di riferimento con Pd/C 1% w/w nelle *Condizioni Standard di Reazione*, sono riportati in Tabella 7.

Tabella 7 - Parametri del test catalitico di riferimento con Pd/C a diversi tempi di reazione

	Pd/C			
	40'	80'	180'	1440'
C [%]	26.5	30.9	30.9	29.1
S [%]	24.2	12.5	9.0	2.4
P [$mol_{H_2O_2} \cdot kg_{Pd}^{-1} \cdot h^{-1}$]	153.3	94.7	67.5	17.3
TOF [h^{-1}]	67.5	80.5	79.9	75.8

Il consumo istantaneo di idrogeno del Pd/C è calcolato dalla pendenza della retta del consumo cumulativo: il consumo istantaneo risulta pressoché costante durante l'intera prova catalitica, e risulta essere pari a 0.72 mmol/h (Figura 26), tranne che per un brevissimo periodo di induzione nei primi minuti di test, in cui si osserva un incremento del consumo. Il tempo di induzione dipende solitamente dal tipo di promotore e dal tipo di catalizzatore utilizzati.

Dalla Figura 26 si può notare che il consumo cumulativo aumenta linearmente nel tempo e raggiunge un valore di quasi 33 mmol a fine test (2650'). La quantità di acqua ossigenata prodotta, invece, aumenta rapidamente a inizio test, per poi rallentare e assestarsi a un valore di circa 0.60 mmol a fine test.

In termini di attività catalitica, il Pd/C mostra un buon consumo di idrogeno, con una conversione che oscilla leggermente tra 26.5% a 30.9% durante il test catalitico. La selettività verso l'H₂O₂ risulta, invece, molto bassa e diminuisce drasticamente durante l'esperimento (24.2% a 40' fino a 2.4% a 1440'). La produttività del perossido di idrogeno è elevata a inizio test (153.3 mol_{H2O2}·kg_{Pd}·h⁻¹), ma diminuisce in modo importante per tempi più lunghi di reazione (17.3 mol_{H2O2}·kg_{Pd}·h⁻¹). Questo andamento porta a raggiungere un plateau per la produzione di acqua ossigenata, in accordo con la letteratura: ciò significa che le velocità di formazione e di consumo di H₂O₂ sono molto simili, ovvero che l'aumento della concentrazione di acqua ossigenata nella miscela di reazione corrisponde a un aumento della probabilità che la stessa reagisca a sua volta per dare dismutazione/idrogenazione, formando acqua.⁹⁸

3.7 Prestazioni del Pd/pDVB-SO₃H sulla produzione di H₂O₂

Per valutare l'effetto dei promotori della selettività sulle prestazioni del catalizzatore 1% w/w Pd/pDVB-SO₃H (lotto 23.2.1), è necessario condurre un test catalitico in *Condizioni Standard di Reazione*, in assenza di promotori (Figura 27 e Tabella 8).

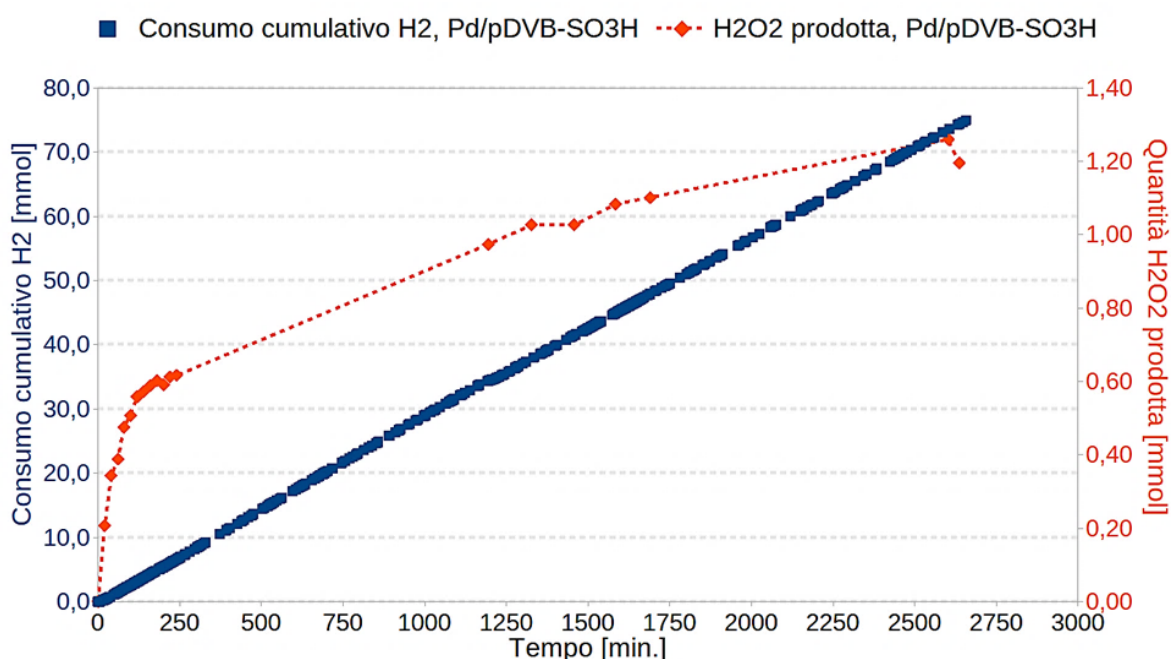


Figura 27 - Prestazioni del catalizzatore 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H, test condotto in *Condizioni Standard di Reazione*

Tabella 8 - Prestazioni del catalizzatore 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H, test condotto nelle Condizioni Standard di Reazione

	Pd/pDVB-SO ₃ H (lotto 23.2.1)			
	40'	80'	180'	1440'
C [%]	50.1	61.1	66.1	69.7
S [%]	46.9	23.6	21.1	2.5
P [$mol_{H_2O_2} \cdot kg_{Pd}^{-1} \cdot h^{-1}$]	513.7	355.6	200.2	42.2
TOF [h^{-1}]	116.5	160.4	176.7	182.0

Il consumo istantaneo di idrogeno corrisponde alla pendenza della curva tangente alla curva del consumo cumulativo. Nei test con Pd/pDVB-SO₃H, nella maggior parte dei casi il consumo cumulativo ha andamento lineare per tutto il test, per cui è possibile calcolare il consumo istantaneo considerando tutti i punti della curva.

Il consumo istantaneo di idrogeno per il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H è 1.70 mmol/h, quasi 2.5 volte maggiore rispetto al catalizzatore di riferimento Pd/C (0.72 mmol/h). Questo risultato è attribuibile alla struttura mesoporosa del catalizzatore, che permette una migliore diffusione dei gas all'interno del sistema poroso rispetto alla struttura microporosa del Pd/C.⁸⁹ Il consumo cumulativo arriva a un valore di circa 75 mmol a fine test (2650'), mentre la quantità di acqua ossigenata prodotta raggiunge un valore di 1.24 mmol. Rispetto al catalizzatore di riferimento, si nota che la produzione di acqua ossigenata è circa doppia per il catalizzatore su resina solfonica, a fronte di un consumo di idrogeno anch'esso doppio. Questi risultati indicano che il catalizzatore supportato su resina solfonica non solo è più attivo, ma anche più selettivo verso la produzione di H₂O₂, soprattutto nelle fasi iniziali del test, come indicano i valori di selettività (23.6% a 80' contro il 12.5% del Pd/C) e di TOF (176.7 h⁻¹ a 180' contro 79.9 h⁻¹ del Pd/C). La conversione dell'idrogeno è maggiore utilizzando pDVB-SO₃H, con valori di 50.1%, 61.1%, 66.1%, 69.7% rispettivamente a 40', 80', 180' e 1440' contro una media di circa 29.3% per il Pd/C. Il catalizzatore supportato su pDVB-SO₃H mostra buoni risultati anche in termini di produttività per tutta la durata del test (513.7, 355.6, 200.2, 42.2 mol_{H2O2}·kg_{Pd}·h⁻¹ rispettivamente a 40', 80', 180' e 1440'): essi risultano superiori rispetto al catalizzatore di riferimento per tutti i valori di tempo di reazione considerati.

Le migliori prestazioni del Pd/pDVB-SO₃H possono essere spiegate, oltre che sulla base della morfologia mesoporosa che facilita la diffusione dei reagenti e dei prodotti, anche considerando la presenza di gruppi acidi sulla superficie dei pori della resina, che stabilizzano l'acqua ossigenata, come riportato in letteratura.^{44,45} Infatti, secondo Wilson e Flaherty il protone

partecipa direttamente alla formazione dell'acqua ossigenata, protonando il radicale perossido che si forma sulla superficie della nanoparticella di palladio (Figura 28).

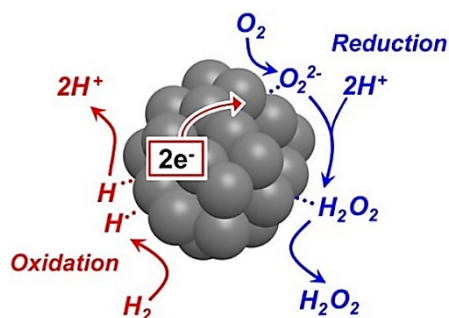


Figura 28 - Meccanismo di formazione del perossido di idrogeno sulla superficie delle nanoparticelle di palladio proposto da Wilson et al.⁴⁴

Inoltre, studi precedenti suggeriscono che lo stesso pDVB-SO₃H possa partecipare direttamente alla produzione di acqua ossigenata anche in assenza di una fase metallica e di idrogeno, attraverso reazioni di tipo radicalico. Questa reattività potrebbe essere simile a quella del cumene nel cosiddetto riarrangiamento di Hock.¹⁰² Il cumene, infatti, è un composto organico che presenta una struttura simile a quella dell'unità ripetitiva del pDVB (Figura 13) ed è un intermedio utilizzato nella sintesi industriale di acetone e fenolo. La prima fase del "processo Hock" (noto talvolta come "processo al cumene" se si utilizza isopropilbenzene come reagente) prevede la formazione del cumene mediante una reazione di alchilazione di Friedel-Crafts condotta a 250°C, a 30 bar e in presenza di acido fosforico quale catalizzatore. Il cumene ottenuto viene poi sottoposto ad ossidazione con aria in condizioni blande, realizzando una reazione radicalica a catena con formazione dell'idroperossido di cumene, in seguito alla formazione di un radicale benzilico terziario (Figura 29).¹⁰³

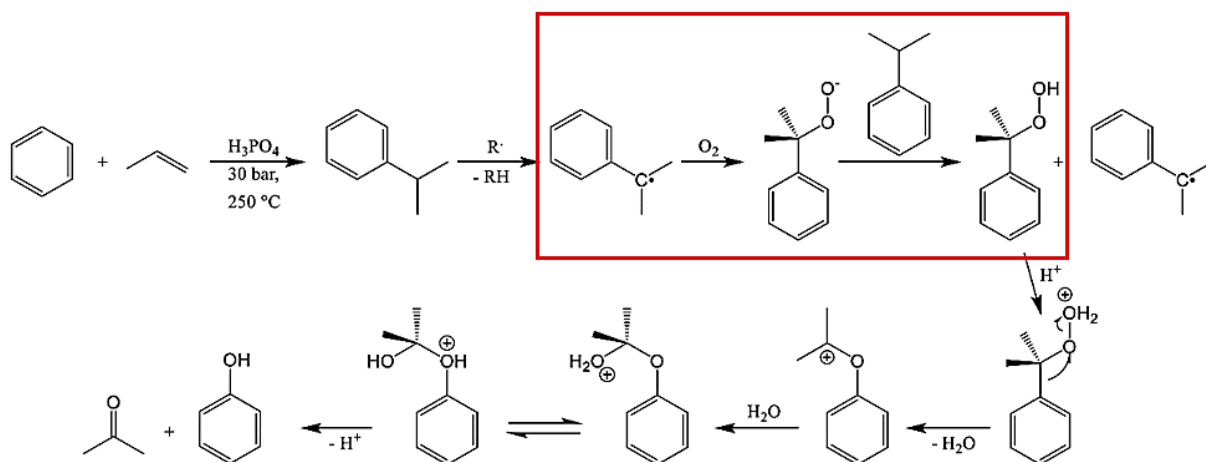


Figura 29 - Schema del meccanismo generale del processo Hock. In rosso, il meccanismo di formazione del radicale benzilico e la successiva ossidazione a cumene idroperossido

Successivamente, il radicale cumene idroperossido estrae un atomo di idrogeno da una catena vicina, eliminando il radicale idroperossido HOO·. Si riforma perciò il radicale benzilico terziario e il processo ricomincia.

Questa ipotesi è stata verificata in un lavoro di Tesi precedente, in cui è stata riscontrata una produzione significativa di perossido di idrogeno in un test catalitico condotto in presenza del solo supporto, in assenza di fase metallica e di idrogeno.¹⁰⁴ Poiché le reazioni radicaliche sono generalmente favorite da alte temperature o dalla presenza di radiazioni UV, è stato deciso di studiare l'effetto dell'irraggiamento sulla formazione di H₂O₂, in diverse condizioni di reazione (Paragrafi 3.10, 3.11 e 3.12).¹⁰⁵ L'obiettivo è studiare la reazione di formazione del perossido di idrogeno mediata da specie radicaliche che possono essere generate dal supporto polimerico, al fine di raccogliere informazioni utili per migliorare le prestazioni dei sistemi catalitici per la produzione di H₂O₂.

3.8 Effetto dei promotori di selettività sulla produzione di H₂O₂ con Pd/pDVB-SO₃H

Sono stati svolti test catalitici utilizzando il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H in presenza di alcuni promotori della selettività per valutare il loro effetto sulle prestazioni del catalizzatore stesso. I promotori della selettività presi in considerazione sono solventi organici molto diffusi, stabili nell'ambiente di reazione, come acetonitrile, N,N-dimetilformammide, dimetilsolfossido. Nel presente studio, queste specie vengono aggiunte in quantità pari al 10% v/v rispetto al volume totale della fase liquida (300 mL) e, quindi, giocano il ruolo di co-solventi insieme al metanolo. Da lavori precedenti, è stato infatti dimostrato che i migliori risultati in termini di produzione di H₂O₂ si ottengono con una quantità di promotore pari al 10% del volume totale.^{106,107} In generale, i co-solventi scelti per questo studio mostrano proprietà leganti nei confronti del Pd(II).¹⁰⁸⁻¹¹³ Conseguentemente, il palladio metallico in ambiente ossidante può formare complessi cationici in presenza di leganti neutri, [PdL₄]²⁺.^{47,110}

In Figura 30 e in Figura 31 si riportano i risultati delle prove catalitiche eseguite nelle *Condizioni Standard di Reazione*, utilizzando circa 100 mg di catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni 1:9 v/v co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO) e, per confronto, quelli ottenuti con lo stesso catalizzatore in assenza di promotori (Paragrafo 3.7). Per il test catalitico in metanolo è stato utilizzato il lotto 23.2.1, per il test in ACN è stato utilizzato il lotto 23.2.3, mentre per i test in DMF e DMSO è stato utilizzato il lotto 24.2.2.

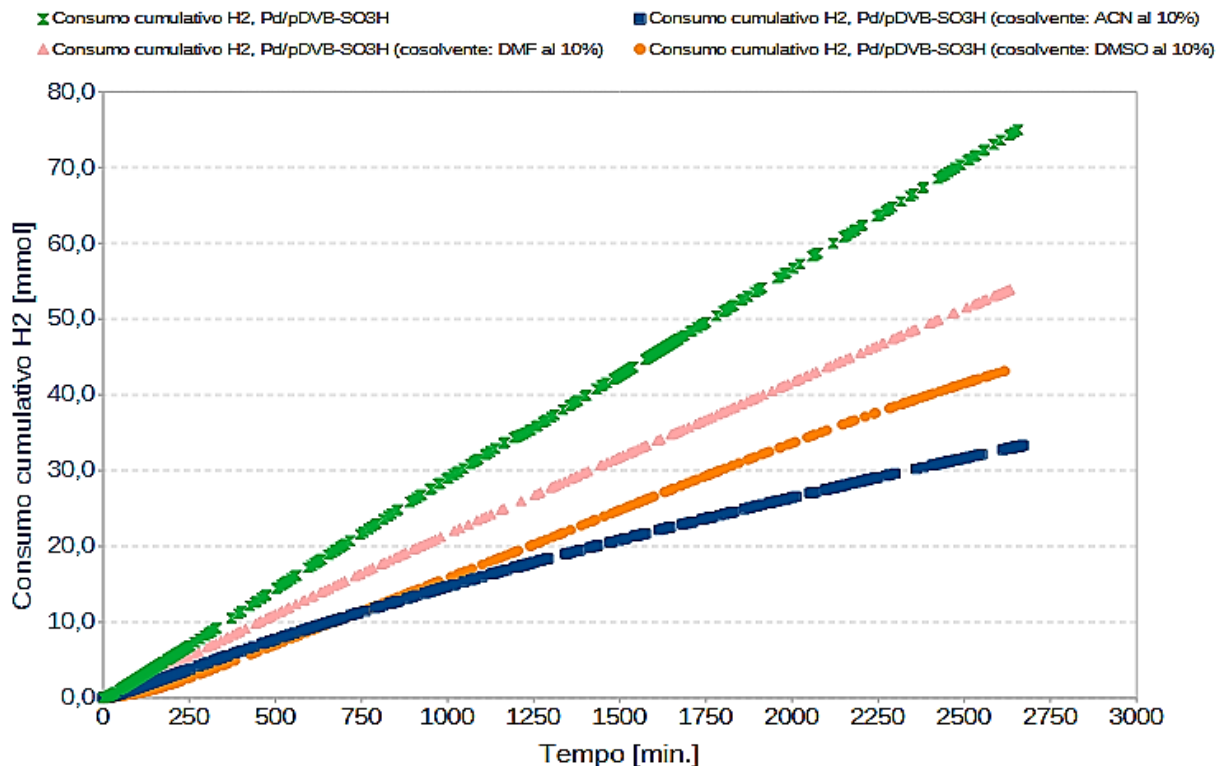


Figura 30 - Andamento temporale del consumo cumulativo di idrogeno utilizzando il catalizzatore 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni 1:9 v/v co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO) e, per confronto, in assenza di promotori

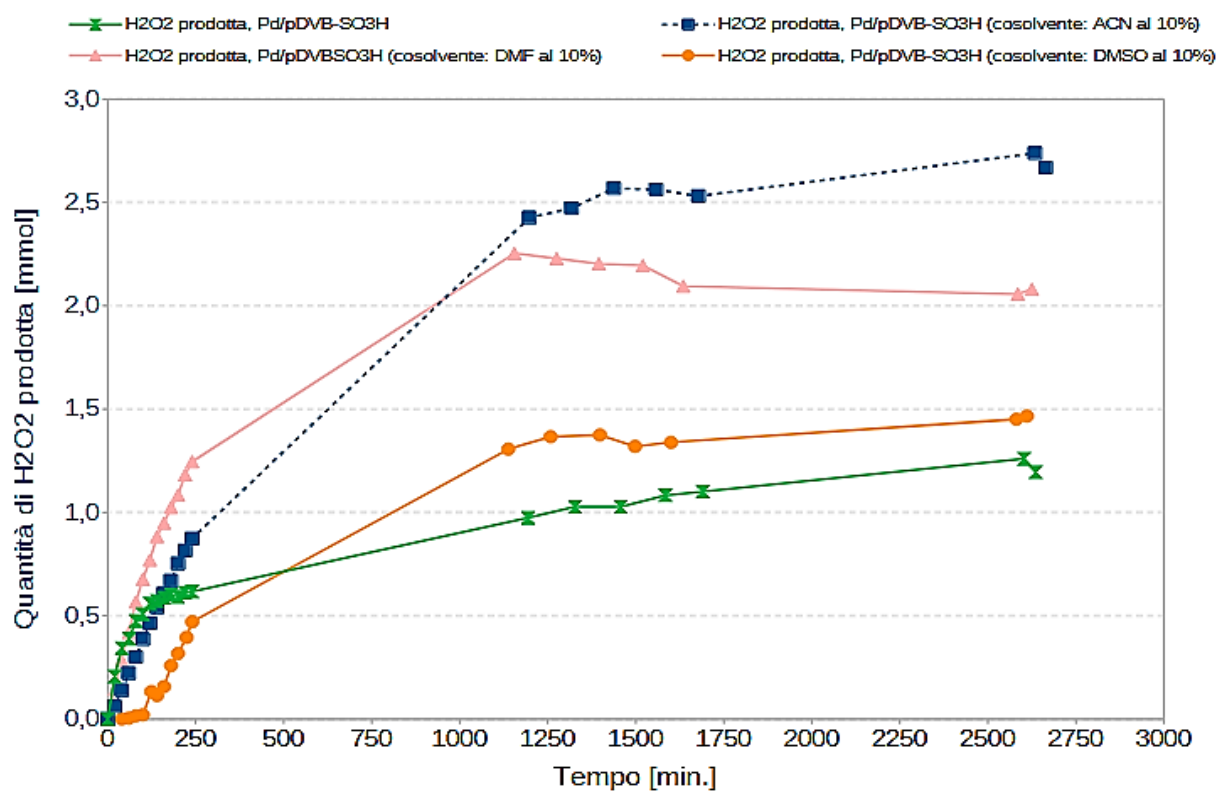


Figura 31 - Andamento temporale della quantità di acqua ossigenata prodotta utilizzando il catalizzatore 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni 1:9 v/v co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO) e, per confronto, in assenza di promotori

In Tabella 9 si riportano i valori di conversione, selettività, produttività di H₂O₂ e TOF determinati a diversi tempi di reazione per il catalizzatore 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni 1:9 v/v di co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO) e, per confronto, in assenza di promotori.

Tabella 9 - Prestazioni dei catalizzatori di 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni 1:9 v/v co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO) e, per confronto, in assenza di promotori

	Pd/pDVB-SO ₃ H + ACN10%				Pd/pDVB-SO ₃ H + DMF10%			
	40'	80'	180	1440'	40'	80'	180	1440'
C [%]	24.5	30.6	35.6	34.2	43.4	51.7	54.1	52.0
S [%]	34.9	29.8	25.4	12.8	40.1	33.4	25.6	7.2
P	209.9	225.2	223.0	107.1	429.0	426.0	341.8	94.9
TOF	64.1	80.6	93.5	89.1	113.8	135.5	142.0	140.5
	Pd/pDVB-SO ₃ H + DMSO10%				Pd/pDVB-SO ₃ H			
	40'	80'	180	1440'	40'	80'	180	1440'
C [%]	12.5	14.7	21.2	40.2	50.1	61.1	66.1	69.7
S [%]	0.6	3.4	16.5	5.9	46.9	23.6	21.1	2.5
P	1.7	12.2	86.4	59.1	513.7	355.6	200.2	42.2
TOF	32.9	38.7	55.7	107.4	116.5	160.4	176.7	182.0

La quantità di acqua ossigenata prodotta a fine test risulta circa 2.68 mmol in presenza di ACN e 2.08 mmol quando si utilizza DMF come co-solvente (Figura 31). Invece, in presenza di DMSO, la quantità di H₂O₂ prodotta al termine della prova catalitica è circa 1.47 mmol, nettamente inferiore e paragonabile con la quantità prodotta nel test privo di promotori (1.19 mmol).

Complessivamente, il consumo cumulativo di idrogeno a fine test raggiunge un valore di circa 75.0 mmol per il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H non promosso, mentre diminuisce in presenza di promotori della selettività, soprattutto con DMSO e ACN. In particolare, nel test con catalizzatore promosso da DMF e DMSO si registra un consumo cumulativo finale rispettivamente di 53.9 mmol di H₂ e 43.2 mmol di H₂, mentre in presenza di ACN il consumo di idrogeno è dimezzato rispetto al test senza promotori (33.3 mmol).

Il consumo istantaneo di H₂ nel test con Pd/pDVB-SO₃H in assenza di promotori è di 1.70 mmol/h, mentre è diminuito significativamente a 0.76 mmol/h, 1.23 mmol/h e 1.03 mmol/h quando nella miscela di reazione sono stati aggiunti rispettivamente ACN, DMF e DMSO. Questi valori di consumo istantaneo indicano che il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H, in assenza di promotori, è più attivo, mentre l'aggiunta di solventi coordinanti lo disattiva. La diminuzione dell'attività catalitica in presenza di promotori risulta evidente anche dai valori di TOF, che

risultano inferiori rispetto al test in assenza di promotori (mediamente: ca. 82 h⁻¹ in presenza di ACN, ca. 133 h⁻¹ in presenza di DMF, ca. 59 h⁻¹ in presenza di DMSO, mentre in assenza di promotori il valore di TOF è di ca. 159 h⁻¹).

La selettività verso l'H₂O₂ nelle prove catalitiche condotte in presenza di ACN e DMF, nonostante sia inferiore dopo 40 minuti di reazione rispetto al catalizzatore non promosso, diminuisce più lentamente (29.8% e 33.4% a 80' per ACN e DMF rispettivamente, contro 23.6% allo stesso tempo nel caso di Pd/pDVB-SO₃H non promosso). Inoltre, la selettività si mantiene a valori superiori anche per tempi lunghi di reazione (12.8% e 7.2% a 1440 minuti per ACN e DMF rispettivamente, contro 2.5% sempre a 1440 minuti nel caso di catalizzatore non promosso). Al contrario, l'impiego di DMSO come co-solvente peggiora sia l'attività del catalizzatore (conversione e TOF) sia la produttività e la selettività verso il perossido di idrogeno.

Per quanto riguarda la conversione, le prove catalitiche con ACN e DMF raggiungono un valore circa costante dopo 180 minuti, mentre i test condotti con DMSO e senza promotori mostrano un continuo aumento, seppur lieve, a tempi più lunghi di reazione. È interessante notare che la selettività in presenza di ACN si mantiene a valori simili a quelli registrati nella prova in presenza di DMF, e la conversione raggiunge un valore circa costante a fine test.

Infine, si nota che in tutte le prove catalitiche la produzione di acqua ossigenata assume un andamento a plateau, raggiunto il quale le velocità di formazione e di ulteriore idrogenazione del prodotto di interesse sono simili. Questo comportamento si riflette sull'andamento della selettività e della produttività, in quanto subiscono una generale diminuzione progressiva con il decorso della reazione (escluso il test con DMSO che diminuisce a tempi lunghi solo dopo aver raggiunto un massimo di produttività dopo 180 minuti).

3.8.1 Meccanismo di promozione della selettività da parte dell'acetonitrile

I promotori della selettività, nella reazione di sintesi diretta, agiscono in un modo ancora non del tutto chiaro. È noto però che gli alogenuri, che sono leganti per il Pd(II), interagiscono con le nanoparticelle del metallo portando alla continua ristrutturazione della fase metallica cataliticamente attiva e permettendo di rimuovere continuamente i siti più reattivi, responsabili verosimilmente dell'idrogenazione del perossido di idrogeno (Paragrafo 3.10.5).⁴⁶ Questi siti sono responsabili della rottura del legame O-O, che porterebbe alla formazione di acqua. L'acetonitrile, così come N,N-dimetilformammide e dimetilsolfossido, sono solventi coordinanti per il palladio(II). Nelle condizioni ossidanti in cui si effettuano i test è possibile

che l'acetonitrile possa formare complessi cationici del tipo $[\text{Pd}(\text{ACN})_4]^{2+}$ (ben noti e caratterizzati) per reazione con i centri di Pd(II) presenti sulla superficie delle nanoparticelle. Questa reattività porta a un incremento della selettività verso l'acqua ossigenata e a una diminuzione del consumo di idrogeno. In lavori di Tesi precedenti è stato notato come l'effetto promotore dell'ACN si verifichi solo quando il supporto catalitico presenta gruppi di scambio cationico. Il meccanismo proposto di "rilascio e cattura" prevede che i complessi cationici generati dall'interazione del Pd(II) con i solventi coordinanti si leghino ai gruppi solfonici nelle vicinanze delle nanoparticelle di palladio.⁹⁸ L'idrogeno molecolare presente in soluzione può ridurre i complessi cationici di Pd(II) legati ai gruppi solfonici per formare nuove nanoparticelle o accrescerne altre. Questo meccanismo porta alla ricostruzione delle nanoparticelle e permette di rimuovere i siti più reattivi, responsabili dell'idrogenazione del perossido di idrogeno (Figura 32).

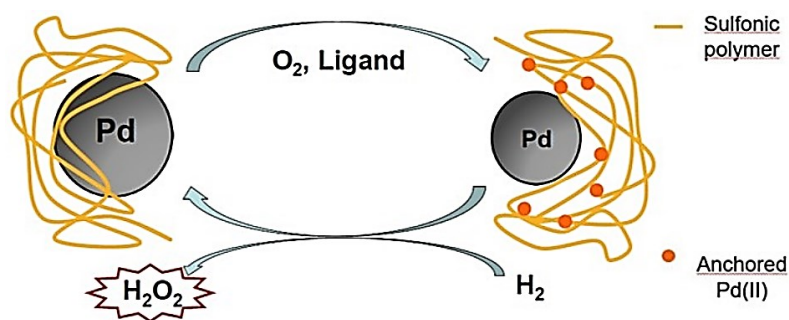


Figura 32 - Rappresentazione schematica del meccanismo di promozione della selettività nella sintesi diretta di H_2O_2 in presenza di solventi coordinanti

Il meccanismo di "rilascio e cattura" comporta la ricostruzione delle nanoparticelle, analogamente a quanto succede in presenza di alogenuri (Paragrafo 3.10.5). In studi precedenti, la ricostruzione e l'evoluzione delle nanoparticelle è stata provata attraverso la caratterizzazione TEM dei catalizzatori dopo il test catalitico, che rileva nanoparticelle di dimensioni significativamente inferiori rispetto a quelle presenti nel catalizzatore tal quale.

Un processo simile può avvenire anche in presenza di DMF e DMSO. Da studi computazionali condotti in lavori di Tesi precedenti, è stato però notato che l'ACN forma complessi con Pd(II) meno stabili rispetto alla DMF, mentre i complessi con il DMSO sono i più forti.¹¹⁴ Questo effetto si riflette sulla selettività in modo inverso: il DMSO, che forma i complessi più stabili, provoca il minore aumento della selettività (Tabella 9), mentre l'ACN risulta il promotore della selettività più efficace. Inoltre, sulla base dei valori di TOF e di consumo istantaneo di H_2 , si osserva che ACN disattiva il catalizzatore in modo più evidente rispetto agli altri promotori: infatti, con il catalizzatore di Pd/pDVB- SO_3H non promosso e in presenza di DMF, la velocità

di consumo di H₂ risulta rispettivamente 1.70 mmol/h e 1.23 mmol/h, mentre si riduce a 1.03 mmol/h in presenza di DMSO e a 0.76 mmol/h in presenza di ACN (Paragrafo 3.8).

3.9 Test di controllo con il supporto pDVBSO₃H in assenza di fase metallica

Al fine di valutare l'eventuale reattività del solo supporto mesoporoso solfonato e scongiurare la presenza di residui di Pd all'interno del reattore, è stato condotto un esperimento nelle *Condizioni Standard di Reazione* della durata complessiva di 5585' (93 ore), introducendo nel reattore il materiale polimerico pDVB-SO₃H lotto 24.2, privo di palladio. I consumi cumulativi di H₂ e la quantità di H₂O₂ prodotta dalla resina solfonata sono riportati in Figura 33.

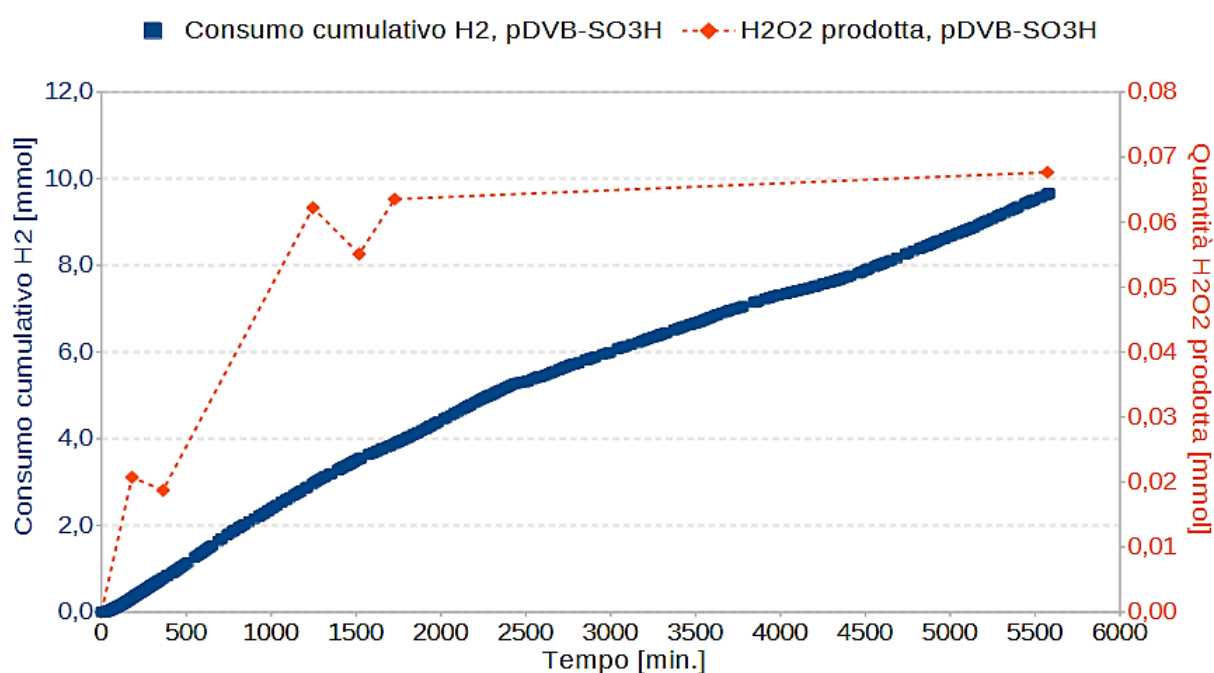


Figura 33 - Consumo cumulativo di H₂ e H₂O₂ prodotta per il test condotto con il supporto polimerico pDVB-SO₃H lotto 24.2 (in assenza di Pd)

Dai risultati del test, si osserva un consumo di idrogeno significativo, considerando l'assenza del Pd, che corrisponde a un consumo orario di 0.11 mmol/h. Questo valore, seppur decisamente minore a quello ottenuto nel test catalitico condotto con il catalizzatore di palladio supportato su pDVB-SO₃H (Paragrafo 3.7), non è trascurabile e non è da escludere che il consumo di idrogeno registrato nei test catalitici eseguiti con catalizzatori Pd/pDVB-SO₃H, anche in presenza di promotori (Paragrafo 3.8), sia dovuto in piccola parte anche alla reattività del supporto mesoporoso (pDVB-SO₃H). È da escludere, invece, che il consumo di H₂ sia dovuto a residui di Pd all'interno del reattore, in quanto nella fase di condizionamento, il valore dell'area cromatografica di questo gas si assesta ai medesimi valori riscontrati in tutti i test

catalitici precedenti e durante la calibrazione. Inoltre, il consumo di H₂ inizia significativamente dopo l'introduzione nel reattore del materiale pDVB-SO₃H.

La quantità di acqua ossigenata prodotta risulta limitata ma misurabile dopo 24 ore di reazione e risulta 0.068 mmol a fine test (Figura 33), in linea con i risultati ottenuti nei test *ex-situ* senza irraggiamento UV (Paragrafo 3.10.2). Ciò dimostra che, nelle condizioni adottate per la DS, il supporto pDVB-SO₃H è in grado di reagire con le specie in soluzione per formare una quantità di H₂O₂ misurabile. In Tabella 10 sono riportati i risultati del test in termini di conversione e selettività.

Tabella 10 - Prestazioni del supporto pDVB-SO₃H lotto 24.2 in termini di conversione e selettività

	pDVB-SO ₃ H (lotto 24.2)		
	180'	1520'	5570'
C [%]	4.3	5.7	4.2
S [%]	6.5	1.5	0.7

Come atteso, le conversioni di H₂ calcolate con il solo supporto pDVB-SO₃H sono in genere molto basse (4.2% a 5570 minuti, cioè a fine test). La selettività, seppur molto bassa, risulta essere massima nei primi 180 minuti di test, in quanto la quantità di H₂O₂ misurabile mediante spettrofotometria UV-Vis è aumentata velocemente nelle prime ore di reazione. Nelle fasi successive del test si nota una diminuzione della quantità di H₂O₂ prodotta rispetto alla quantità di H₂ alimentata: di conseguenza, si verifica una diminuzione della selettività (0.7% a 5570 minuti).

3.10 Test *ex-situ* in assenza di Pd e H₂ senza irraggiamento UV e con luce UV

Gli studi preliminari presentati nei Paragrafi 3.10.2-3.10.3 riguarderanno l'effetto dell'irraggiamento UV sulla formazione di H₂O₂ in diverse condizioni di reazione. Prima di effettuare test catalitici *in-situ* con irraggiamento UV, sono stati svolti esperimenti in condizioni batch. Studi precedenti suggeriscono, infatti, che il pDVB-SO₃H possa partecipare direttamente alla produzione di perossido di idrogeno attraverso la formazione di specie radicaliche che si possono generare sul supporto polimerico:¹⁰⁴ come riportato nel Paragrafo 3.7, la struttura del pDVB è simile a quella del cumene, un importante composto organico utilizzato industrialmente per produrre acetone e fenolo mediante il "processo al cumene". Per studiare la reattività del solo supporto, per comprendere il meccanismo di reazione di formazione di H₂O₂ attraverso reazioni di tipo radicalico e raccogliere informazioni utili per eventualmente migliorare le prestazioni dei sistemi catalitici per la produzione di acqua ossigenata, sono stati

effettuati test preliminari in condizioni di irraggiamento UV. In particolare, le prove batch (denominate "*ex-situ*") sono state condotte in due tubi di Schlenk uguali, a temperatura e pressione ambiente, in condizioni aerobiche e con la sola presenza del supporto tal quale, senza fase metallica nanostrutturata e in assenza di H₂ (Figura 34).



Figura 34 - Setup sperimentale per i test *ex-situ*. A sinistra il tubo di Schlenk senza irraggiamento UV, a destra il tubo di Schlenk in cui viene svolto l'esperimento in presenza di luce UV

In ogni test catalitico, le quantità di solvente e di catalizzatore sono scalate di un fattore 10 rispetto ai test *in-situ* (Paragrafo 3.4): sono quindi inseriti 10 mg di carbone attivo, pDVB-SO₃H o resine solfoniche stirene-divinilbenzene, 30 mL di metanolo e, eventualmente, promotori della selettività. All'interno dei due tubi di Schlenk è introdotta un'ancoretta magnetica che ruota a 500 rpm; nel test condotto in irraggiamento UV, viene inserita una lampada UV da 254 nm a 366 nm all'interno di un tubo di quarzo immerso parzialmente nella miscela di reazione. In Figura 35 è riportata la vetreria utilizzata per condurre i test *ex-situ*.



Figura 35 - A sinistra, i due tubi di Schlenk e la vetreria utilizzata per i test *ex-situ*. A destra, la lampada UV

In tutti i test *ex-situ* effettuati con irraggiamento UV, dopo circa 3 ore è stata osservata la completa degradazione di tutti i materiali polimerici utilizzati. In due test *ex-situ* preliminari,

nonostante l'assenza di H₂, in accordo con lavori precedenti,¹⁰⁴ è stata registrata la formazione di una quantità limitata ma misurabile di H₂O₂ utilizzando pDVB-SO₃H in metanolo (concentrazione 1.69 mM) in assenza di irraggiamento, mentre il processo condotto in condizioni fotochimiche produce una quantità notevole di perossido di idrogeno (concentrazione 11.75 mM). In solo metanolo, la concentrazione di H₂O₂ misurata in condizioni di irraggiamento è 3.55 mM. I risultati indicano quindi che la quantità di prodotto desiderato aumenta in modo significativo in presenza di pDVB-SO₃H e carbone attivo (13.85 mM) con irraggiamento UV.

Di seguito si riportano i test *ex-situ* effettuati nei tubi di Schlenk, con e senza irraggiamento UV:

1. test con pDVB-SO₃H in metanolo;
2. test con carbone attivo in metanolo;
3. test con altre resine, in particolare una resina di tipo gel a basso grado di reticolazione (K1221/H⁺) e una resina macroporosa ad alto grado di reticolazione (K2621);
4. test con metanolo non purificato e purificato su colonna di allumina neutra;
5. test con pDVB-SO₃H in soluzione metanolica di acetonitrile al 10%;
6. test con pDVB-SO₃H in presenza di bromuri in metanolo;
7. test con carbone attivo in soluzione metanolica di acetonitrile al 10%;
8. test con carbone attivo in presenza di bromuri in metanolo.

In lavori precedenti, è stato valutato l'effetto dell'acido bromidrico sulla selettività di Pd/C, in concentrazioni che vanno da 0.03 ppm a 12 ppm.¹¹⁵ In questo lavoro di Tesi l'obiettivo è confermare il ruolo di promotore della selettività di HBr anche in presenza di irraggiamento UV. Per svolgere i test *ex-situ* in presenza di bromuri, sono state utilizzate concentrazioni di 60 ppm in 30 mL di metanolo, al fine di favorire la cinetica delle eventuali reazioni tra il promotore e il supporto polimerico o il carbone attivo. Nei tubi di Schlenk, sono quindi stati aggiunti 0.1 mL di una soluzione 0.177 M di HBr in 30 mL di metanolo. Nella miscela di reazione, si ottiene così una concentrazione di 60.2 ppm (0.589 mM).

3.10.1 Caratteristiche della lampada UV utilizzata

La lampada utilizzata per i test condotti in irraggiamento UV è una lampada a mercurio prodotta dall'Analytik Jena US LLC, di 117.3 mm di lunghezza totale (con 53.8 mm di lunghezza del bulbo di quarzo), che emette uno spettro con energia primaria a 254 nm. Le tensioni nominali sono 800 V in fase di avviamento e 270 V durante il suo utilizzo. L'alimentatore utilizzato è da

230 V. In Tabella 11 e in Tabella 12 sono riportate le caratteristiche della lampada UV utilizzata.

Tabella 11 - Caratteristiche della lampada UV utilizzata in questo lavoro di Tesi

Corrente della lampada [mA AC]	Intensità a 254 nm [$\mu\text{W}/\text{cm}^2$]	Intensità a 365 nm [$\mu\text{W}/\text{cm}^2$]	Tensione di funzionamento della lampada [V]	Temperatura del corpo della lampada [$^{\circ}\text{C}$]
15	4400	145	300	100

Tabella 12 - Dimensioni e ulteriori caratteristiche della lampada UV utilizzata in questo lavoro di Tesi

Lunghezza bulbo di vetro [mm]	Lunghezza totale [mm]	Diametro interno [mm]	Diametro esterno [mm]	Lunghezza del cavo [mm]	Connettore
53.8	117.3	6.5	9.5	406.4	Connettore standard

La Figura 36 illustra l'intensità di emissione relativa alla lampada Pen-Ray a mercurio attraverso il materiale di quarzo non trattato.¹¹⁶ I valori di intensità sono normalizzati rispetto all'energia emessa a 253.6 nm.

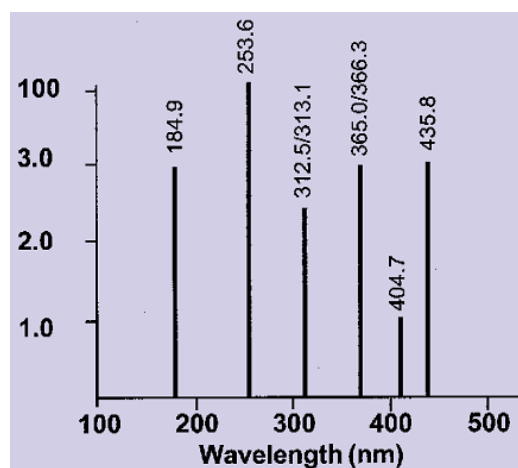


Figura 36 - Spettro di emissione della lampada a mercurio

3.10.2 Test *ex-situ* senza irraggiamento UV

In Figura 37 si riporta la quantità di H₂O₂ misurata tramite spettrofotometria UV-Vis a fine test.

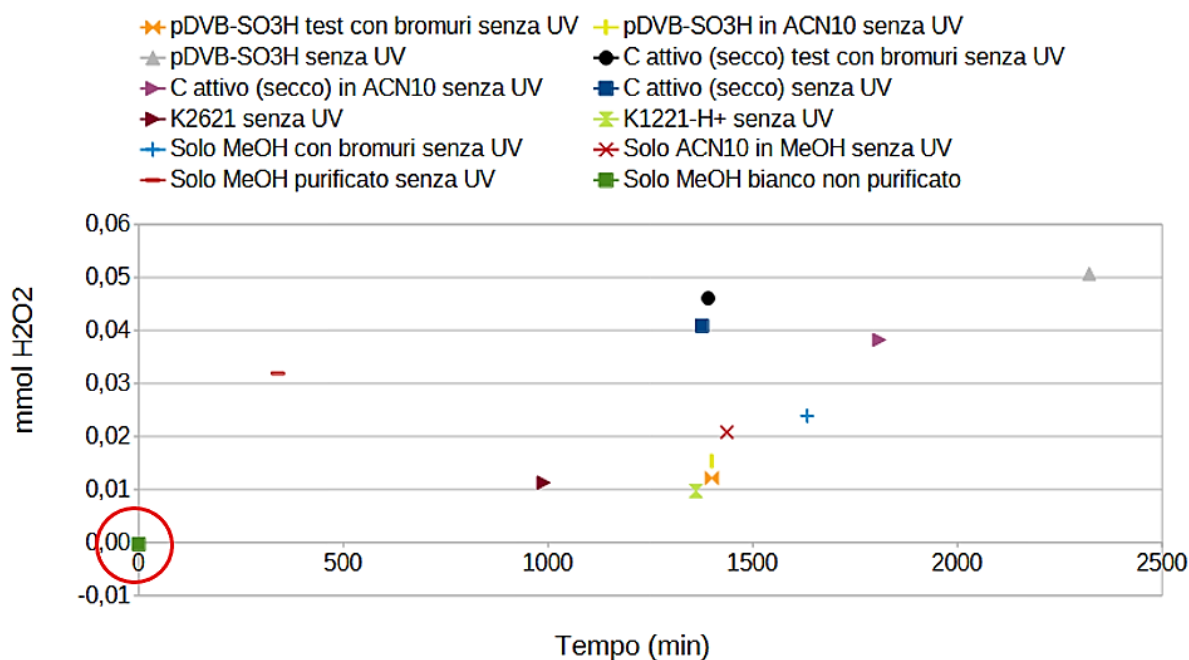


Figura 37 - Quantità di H₂O₂ ottenuta dai test *ex-situ* senza irraggiamento UV. Condizioni di reazione: temperatura ambiente, pressione ambiente, condizioni aerobiche

I risultati indicano che in assenza di Pd e di H₂, la produzione di H₂O₂ in metanolo risulta piccola ma misurabile, soprattutto utilizzando carbone attivo o pDVB-SO₃H. Rispetto alle resine K1221/H⁺ e K2621, il pDVB-SO₃H produce maggiori quantità di H₂O₂: ciò può essere attribuito al suo grado di reticolazione estremamente elevato, che rende maggiormente tensionate le catene e ne aumenta la reattività. Si può quindi affermare che il supporto tal quale partecipa attivamente, sebbene in modo limitato, alla produzione del perossido di idrogeno. Questo risultato è confermato dal fatto che il metanolo tal quale non produce H₂O₂ in assenza di luce UV (risultato cerchiato in rosso in Figura 37).

Inoltre, la presenza di promotori in soluzione, come acetonitrile o acido bromidrico, favorisce una maggiore produzione di acqua ossigenata.

Tali risultati sono stati confermati con i test *ex-situ* in presenza di irraggiamento UV (Paragrafo 3.10.3)

3.10.3 Test *ex-situ* con irraggiamento UV

In Figura 38 si riporta la quantità di H₂O₂ misurata tramite spettrofotometria UV-Vis durante i test condotti in assenza di promotori della selettività.

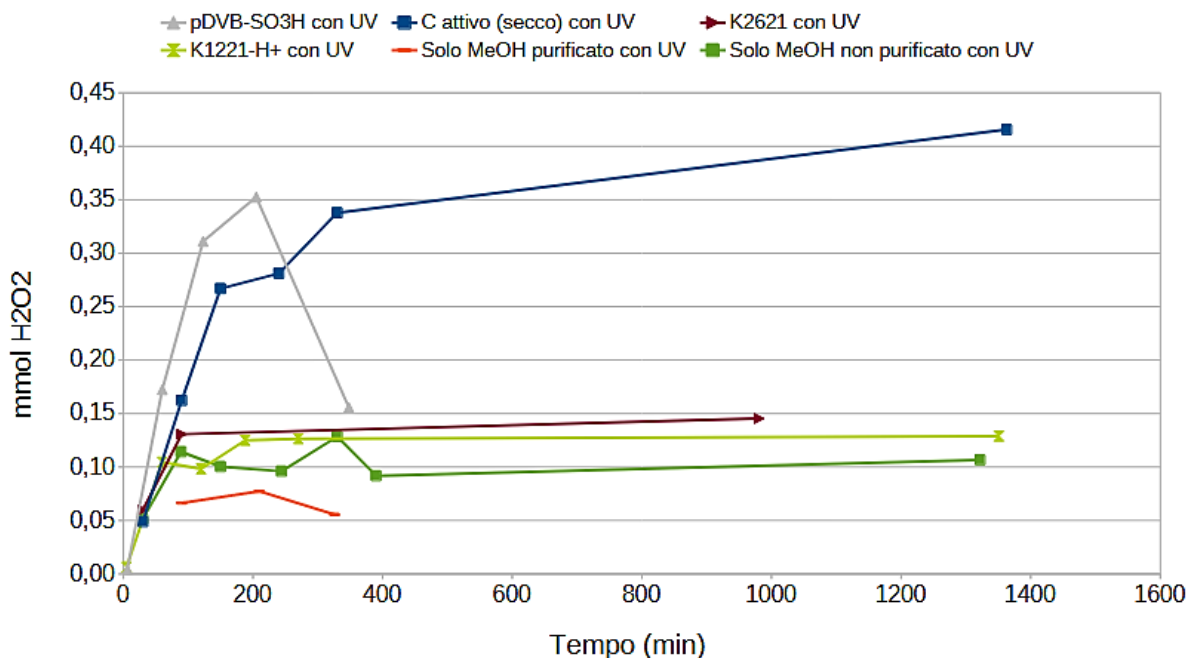


Figura 38 - Quantità di H₂O₂ ottenuta dai test *ex-situ* con irraggiamento UV in assenza di promotori della selettività. Condizioni di reazione: temperatura ambiente, pressione ambiente, condizioni aerobiche

I risultati dei test *ex-situ* indicano che l'irraggiamento UV favorisce la produzione netta di H₂O₂, soprattutto dal pDVB-SO₃H e dal carbone attivo (0.42 mmol dopo 23 ore di test): anche in questo caso, il polidivinilbenzene solfonato produce maggiori quantità di acqua ossigenata rispetto alle resine K1221/H⁺ e K2621, nonostante la cinetica mostri che dopo circa tre ore e mezza di test la quantità di H₂O₂ diminuisce, assumendo un valore simile a quello della resina di tipo gel e macroporosa a ca. 350 min.

Inoltre, è stato effettuato un test utilizzando solo il solvente metanolo, senza alcun tipo di supporto: i risultati indicano che, con irraggiamento UV, si ha una produzione massima di 0.13 mmol di H₂O₂. Per confermare l'assenza di contaminazioni perossidiche o di altre sostanze che potrebbero favorire la formazione di perossido di idrogeno, è stato condotto un test ulteriore con solo metanolo purificato su colonna di allumina neutra, la stessa colonna utilizzata per purificare il THF dai perossidi utilizzato per la reazione di riduzione del palladio (Paragrafo 3.1.3): i risultati confermano che la quantità di acqua ossigenata prodotta nel test con metanolo purificato è simile alla quantità di H₂O₂ nel test con metanolo non purificato (circa 0.08 mmol). Si può quindi affermare che il metanolo utilizzato in questo lavoro di Tesi non è contaminato: di conseguenza, tutti i test sono stati svolti con metanolo non purificato.

In Figura 39 si riportano i risultati ottenuti dai test condotti con irraggiamento UV in presenza di promotori della selettività.

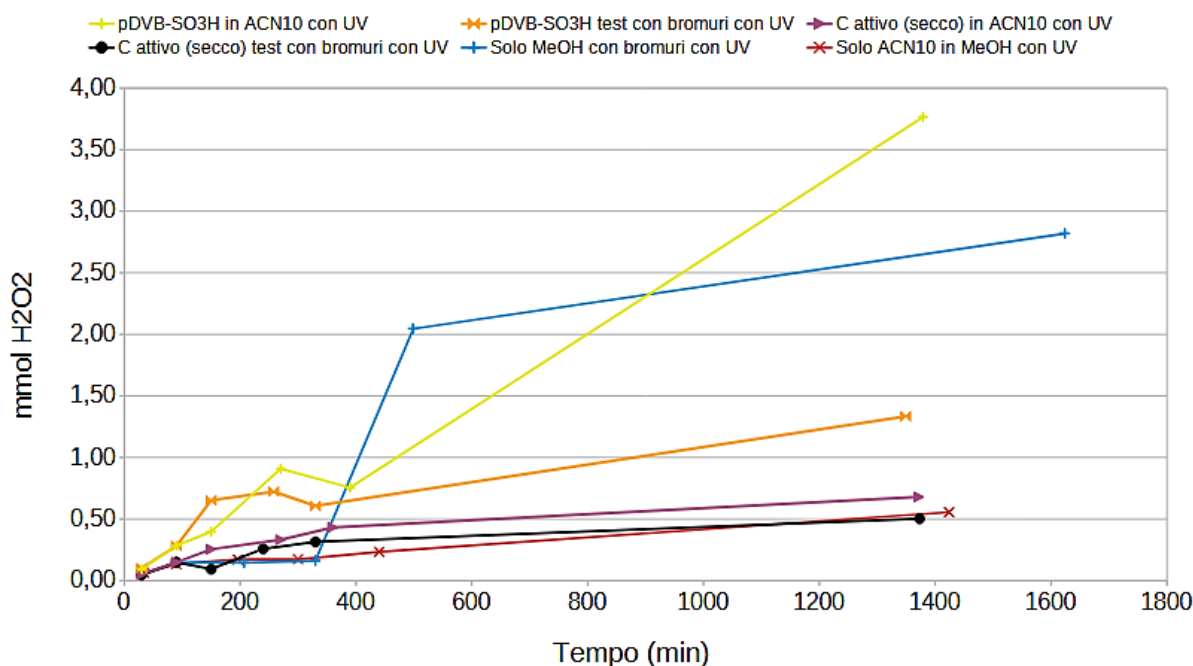


Figura 39 - Quantità di H_2O_2 ottenuta dai test *ex-situ* con irraggiamento UV in presenza di promotori della selettività. Condizioni di reazione: temperatura ambiente, pressione ambiente, condizioni aerobiche

Anche in questo caso, si notano le migliori prestazioni per il materiale pDVB-SO₃H in presenza di promotori, in particolare acetonitrile (10% v/v): la quantità di H₂O₂ nel tubo di Schlenk dopo 24 ore di test è 3.77 mmol, mentre nel test condotto con pDVB-SO₃H e una soluzione metanolica in presenza di HBr la quantità di H₂O₂ è 1.33 mmol dopo 24 ore. Come si nota in Figura 38, in assenza di promotori la quantità di H₂O₂ con resina in solo metanolo raggiunge un valore massimo di 0.35 mmol dopo 3 ore di test.

In Figura 40 sono riportati in un unico grafico tutti i test *ex-situ* effettuati con irraggiamento UV, dalla quale risulta evidente la produttività particolarmente elevata rilevata nelle prove con pDVB-SO₃H in presenza di acetonitrile e metanolo in presenza di bromuri.

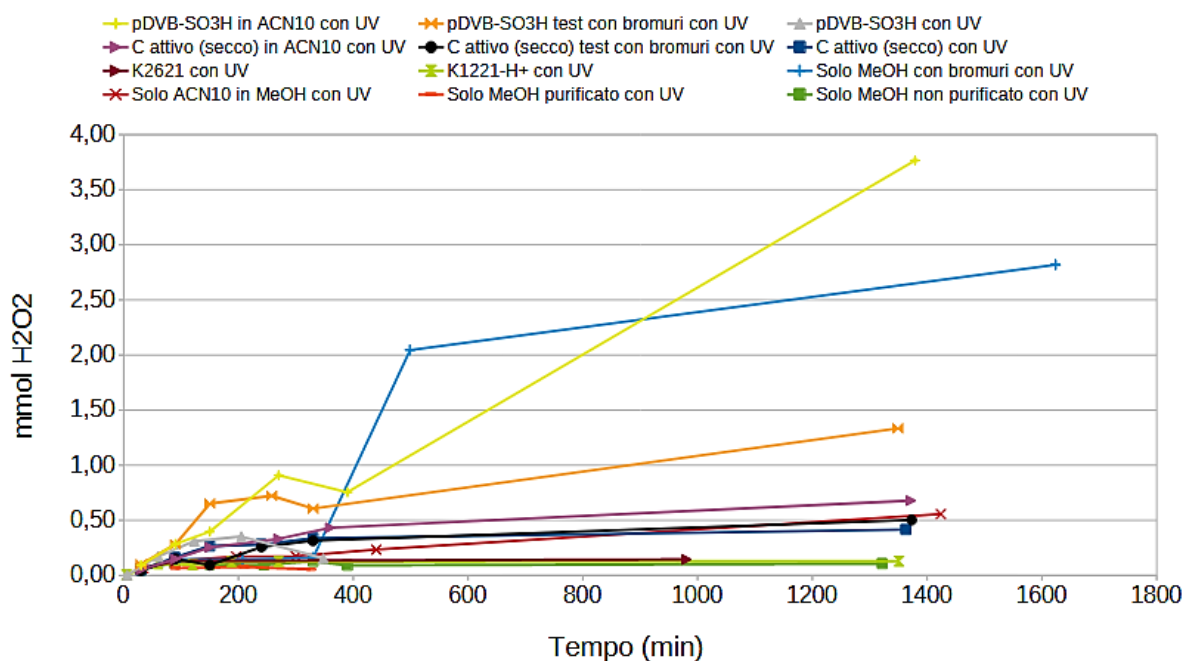


Figura 40 - Quantità di H₂O₂ ottenuta dai test *ex-situ* con irraggiamento UV. Condizioni di reazione: temperatura ambiente, pressione ambiente, condizioni aerobiche

3.10.4 Prestazioni del pDVB-SO₃H rispetto alle resine convenzionali

Tutti i risultati ottenuti dai test *ex-situ* indicano che il pDVB-SO₃H, soprattutto in presenza di irraggiamento UV, produce maggiori quantità di H₂O₂ rispetto alla resina di tipo gel K1221/H⁺ e alla resina macroporosa K2621. Le migliori prestazioni del polidivinilbenzene solfonato sono riconducibili alla morfologia mesoporosa, che risulta determinante anche per le prestazioni dei corrispondenti catalizzatori di palladio, e alla forte tensione strutturale che permette a questo supporto polimerico di partecipare direttamente alla produzione di acqua ossigenata (Paragrafo 3.7).⁸⁹

In lavori di Tesi precedenti sono stati eseguiti test catalitici utilizzando la resina commerciale di tipo gel K1221/H⁺ e la resina macroporosa K2621.^{82,114}

3.10.5 Effetto di HBr come promotore della selettività

In studi precedenti, sono stati condotti test catalitici in presenza di bromuri:^{115,117} infatti, come riportato nel Paragrafo 3.8.1, gli alogenuri interagiscono con le nanoparticelle di palladio in modo competitivo con i gas reagenti, bloccando i siti superficiali che sono responsabili dell'idrogenazione del perossido di idrogeno ad acqua. Da lavori di Tesi precedenti, è stato notato che l'aggiunta di acido bromidrico diminuisce il consumo di idrogeno;¹¹⁷ la quantità di acqua ossigenata, invece, non sembra essere influenzata dall'aggiunta dell'alogenuro: questo

suggerisce che la velocità della reazione di DS è costante e rallentano le velocità delle reazioni parassite di idrogenazione di H_2O_2 .

Riguardo le prestazioni catalitiche, in studi precedenti è stato ipotizzato che una maggior concentrazione di bromuri permetta di formare, in tempi minori, specie in grado di promuovere la sintesi diretta, aumentando quindi la cinetica delle reazioni a carico delle NPs di palladio. Tuttavia, dopo circa un giorno di test la miscela assume una colorazione verde/grigio e sono stati osservati evidenti segni di corrosione del reattore utilizzato per i test *in-situ* (Figura 41).¹¹⁷



Figura 41 - A sinistra, il reattore al termine del test con bromuri. A destra, evidenti segni di corrosione sui baffle di acciaio

La presenza di bromuri in soluzione durante la DS porta ad una notevole corrosione delle componenti metalliche del reattore, con lisciviazione in soluzione di metalli: industrialmente, questa circostanza rende impossibile condurre test catalitici in presenza di bromuri e componenti metalliche.^{17,42} Il leaching dei metalli, oltre a coinvolgere le componenti del reattore, interessa anche le NPs di palladio, in accordo con evidenze precedentemente raccolte mediante analisi ICP del Pd nella miscela di reazione.¹¹⁵

3.11 Reattore per i test catalitici di sintesi diretta di H_2O_2 con irraggiamento UV

Per lo studio della reazione di sintesi diretta a pressione ambiente con irraggiamento UV, è stato utilizzato lo stesso reattore semi-batch in vetro in cui sono stati svolti i test *in-situ* senza irraggiamento UV (Paragrafo 3.3, Figura 24), con la differenza che nella testa è stato aggiunto un alloggiamento per un tubo di quarzo in cui viene inserita la lampada UV. Per il resto, la configurazione sperimentale e le condizioni di reazione sono le stesse di quelle descritte rispettivamente al Paragrafo 3.3 e Paragrafo 3.4 (*Condizioni Standard di Reazione*). In Figura

42 si riporta l'immagine del reattore con il tubo di quarzo (il setup sperimentale è lo stesso della Figura 24).

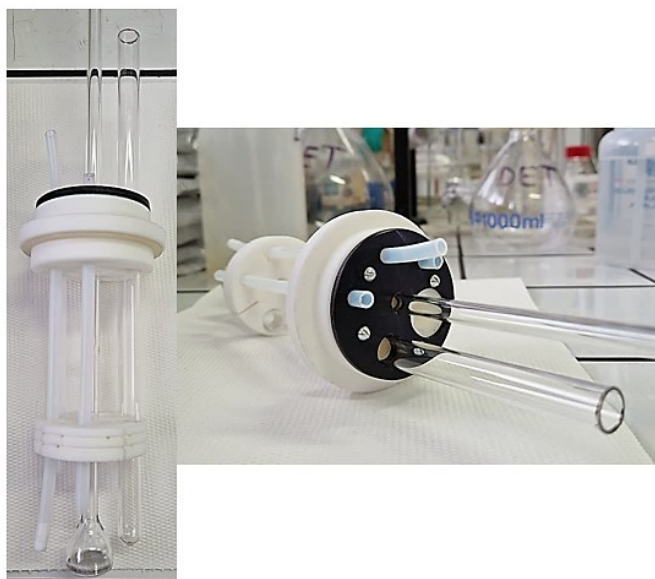


Figura 42 - A sinistra, il dettaglio dell'interno del reattore. A destra, la testa del reattore con l'alloggiamento per la lampada UV

I test hanno una durata compresa tra le 24 e le 48 ore circa, durante le quali sono misurati gli andamenti temporali del consumo cumulativo di idrogeno (mmol) e della quantità di H_2O_2 prodotta (mmol). Altri parametri interessanti sono la conversione (C%) di H_2 , la produttività (P), la selettività (S%) e la TurnOver Frequency (TOF) (Paragrafo 3.4).

3.12 Test catalitici *in-situ* in presenza di irraggiamento UV

Nei Paragrafi 3.12.1, 3.12.3, 3.12.4 e 3.12.5 si riportano i test *in-situ* condotti in presenza di irraggiamento UV in diverse condizioni di reazione.

3.12.1 Test preliminari in assenza di supporto e catalizzatore

Per valutare il ruolo del solvente nella reazione di sintesi di H_2O_2 in condizioni di irraggiamento UV, sono stati effettuati test della durata di 48 ore, con 300 mL di metanolo e con una soluzione metanolica di promotore (ACN, DMF e DMSO) al 10%. I risultati dei test a due giorni (circa 2600 minuti) condotti nelle *Condizioni Standard di Reazione*, in assenza di supporto polimerico e fase metallica, sono riportati in Figura 43 e in Figura 44.

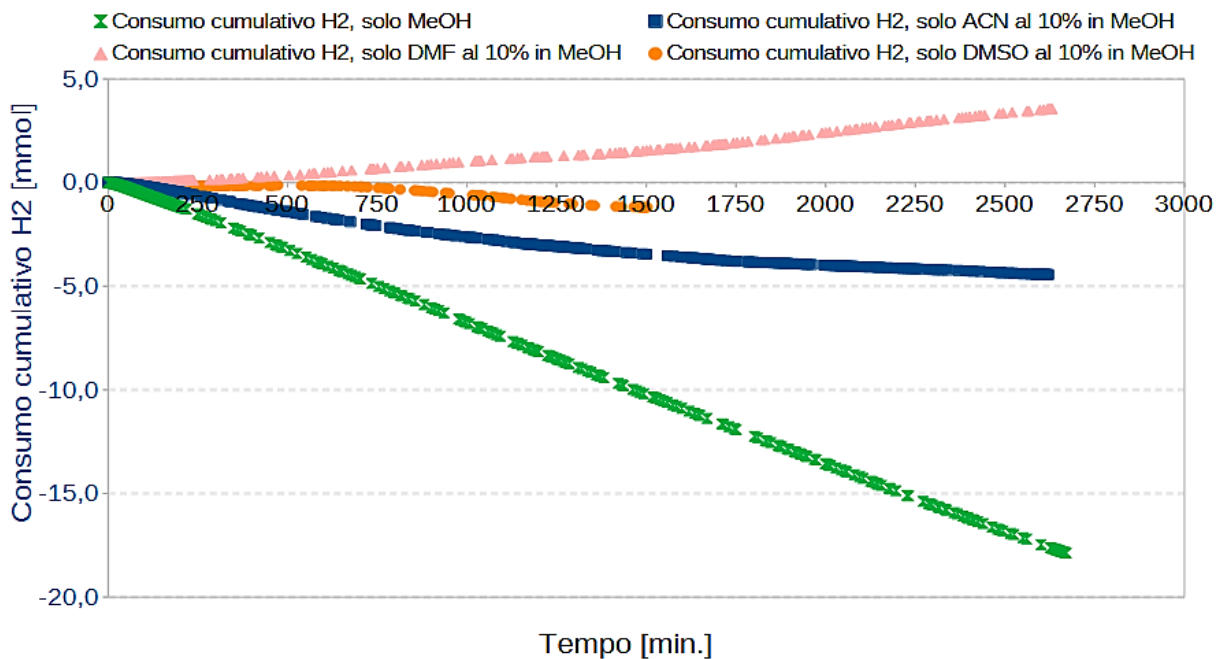


Figura 43 - Andamento temporale del consumo cumulativo di idrogeno per il solvente metanolo e per soluzioni 1:9 v/v di co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO)

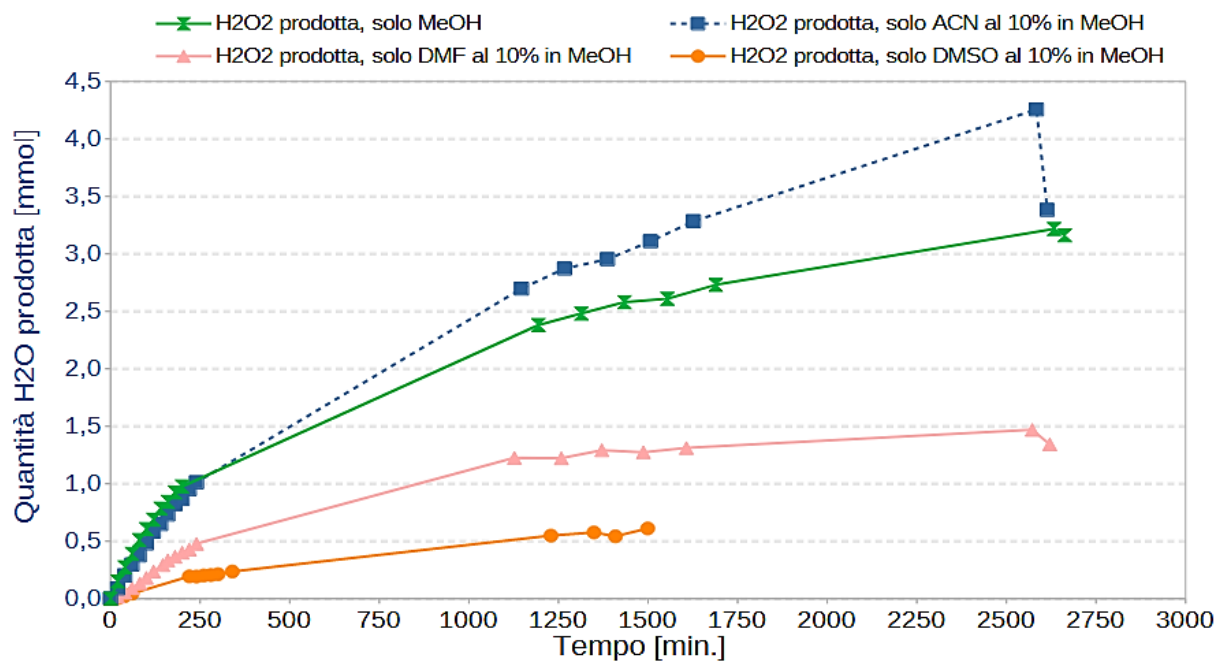


Figura 44 - Andamento temporale della produzione di acqua ossigenata per il solvente metanolo e per soluzioni 1:9 v/v di co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO)

I valori di conversione e selettività, determinati a diversi tempi di reazione, relativi ai test effettuati con metanolo e in presenza di soluzioni 1:9 v/v di co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO) sono riportati in Tabella 13.

Tabella 13 - Prestazioni nella produzione di H₂O₂ del solo solvente e in soluzioni 1:9 v/v di co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO). I valori negati sono dovuti alla produzione di idrogeno

	solo MeOH				MeOH + ACN10%			
	40'	80'	180	1440'	40'	80'	180	1440'
C [%]	-10.8	-13.0	-14.3	-16.7	-2.1	-3.6	-5.6	-5.7
S [%]	-153.9	-119.7	-87.6	-26.3	-578.6	-320.1	-199.2	-87.4
	MeOH + DMF10%				MeOH + DMSO10%			
	40'	80'	180	1440'	40'	80'	180	1440'
C [%]	0.7	0.7	1.1	2.5	-2.4	-3.3	-2.3	-2.0
S [%]	438.3	598.7	431.7	87.0	-59.3	-57.7	-112.9	-51.3

In Figura 44, si nota che in presenza di solo metanolo la quantità di acqua ossigenata prodotta a fine test risulta essere circa 3.20 mmol in solo metanolo e 4.26 mmol quando si utilizza ACN come co-solvente. Invece, in presenza di DMF e DMSO, la quantità di H₂O₂ prodotta al termine della prova catalitica è circa 1.47 mmol (dopo 2600 minuti, a fine test) e 0.61 mmol (dopo 1500 minuti, a fine test) rispettivamente.

In Figura 43, si nota una produzione cumulativa netta di H₂, anziché un consumo, nella maggior parte delle prove. La produzione cumulativa di idrogeno a fine test raggiunge un valore di 17.9 mmol per il solo metanolo, mentre diminuisce notevolmente in presenza di ACN e soprattutto di DMSO. In particolare, nel test con metanolo e 10% di ACN si registra una produzione cumulativa finale di 4.4 mmol di H₂, mentre con il 10% di DMSO dopo 1500 minuti sono state prodotte 1.2 mmol di idrogeno (in solo metanolo e in presenza del 10% di ACN, dopo 1500 minuti, sono state prodotte 10.2 mmol di H₂ e 3.5 mmol di H₂ rispettivamente). Il test condotto in solo metanolo produce quindi una quantità di H₂ molto maggiore rispetto allo stesso esperimento condotto in presenza di co-solventi, e si ha la seconda produzione più elevata di H₂O₂. Invece, in soluzione metanolica di DMF al 10%, si osserva un consumo cumulativo netto di H₂, seppur limitato (3.6 mmol), come in tutti i test descritti nei Paragrafi 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 in assenza di irraggiamento, e la produzione di H₂O₂ è superiore solo al test condotto in DMSO. La produzione istantanea di H₂ nel test con solo metanolo in assenza di co-solvente è di 0.40 mmol/h, mentre diminuisce significativamente a 0.11 mmol/h e 0.04 mmol/h quando nella miscela di reazione sono stati aggiunti rispettivamente ACN e DMSO. Invece, il consumo istantaneo della soluzione metanolica con 10% di DMF è 0.08 mmol/h.

Questi valori di produzione istantanea di H₂, oltre a indicare una produzione netta di idrogeno dalla miscela di reazione in aggiunta a quello alimentato nel reattore, indicano che i co-solventi (ACN e DMSO) avvelenano il processo. La diminuzione di reattività in presenza di promotori risulta evidente confrontando i risultati ottenuti dal test condotto in solo metanolo e con ACN

al 10%: utilizzando acetonitrile, si osserva che la produzione di H_2O_2 è la più elevata e, in particolare, risulta 1 mmol superiore rispetto a quella ottenuta utilizzando solo metanolo. Questo indica che l'acetonitrile aumenta la selettività del processo; inoltre, l'andamento della produzione cumulativa di idrogeno con ACN sembra raggiungere un valore costante di circa 4.5 mmol a fine test (Figura 43). Ciò significa che l'acetonitrile stabilizza la formazione di H_2 , a discapito di una maggiore produzione di H_2O_2 . Tale conclusione trova riscontro nei valori di selettività verso l' H_2O_2 nella prova condotta con ACN, i cui valori, in valore assoluto, sono i più elevati per tutta la durata del test, sia rispetto al test con DMSO ma anche al test con solo metanolo (si esclude nella trattazione il test in presenza di DMF dato che ha un comportamento significativamente diverso rispetto agli altri tre test). Invece, l'impiego di DMSO come co-solvente peggiora la produzione di H_2O_2 sia in termini di conversione che di selettività (Tabella 13).

Infine, si nota che in tutte le prove catalitiche, la produzione di acqua ossigenata assume un andamento a plateau, raggiunto il quale le velocità di formazione e di ulteriore idrogenazione del perossido di idrogeno sono simili.

3.12.2 Meccanismo di degradazione del DMSO con luce UV

La minor efficienza del DMSO come promotore della selettività nella produzione di perossido di idrogeno può essere attribuita al fatto che, in presenza di luce UV, il dimetilsolfossido si degrada. A pH acido in presenza di luce UV e di H_2O_2 , la degradazione del DMSO è causata principalmente dal radicale $\cdot OH$, prodotto dalla fotolisi di H_2O_2 . Studi di letteratura hanno confermato che gli intermedi di degradazione di tale solvente possono contenere zolfo o essere privi di zolfo. I principali intermedi e prodotti di degradazione contenenti zolfo sono metansolfinato ($CH_3SO_2^-$), metansolfonato ($CH_3SO_3^-$) e solfato (SO_4^{2-}), mentre i principali intermedi privi di zolfo sono formaldeide (CH_2O) e formiato (HCO_2^-).¹¹⁸ Studi cinetici hanno dimostrato che i principali prodotti di decomposizione del DMSO contenenti zolfo e privi di zolfo sono il metansolfinato e la formaldeide, rispettivamente.

In Figura 45 si riportano le principali reazioni di degradazione del DMSO causata dalla luce UV in presenza di H_2O_2 .

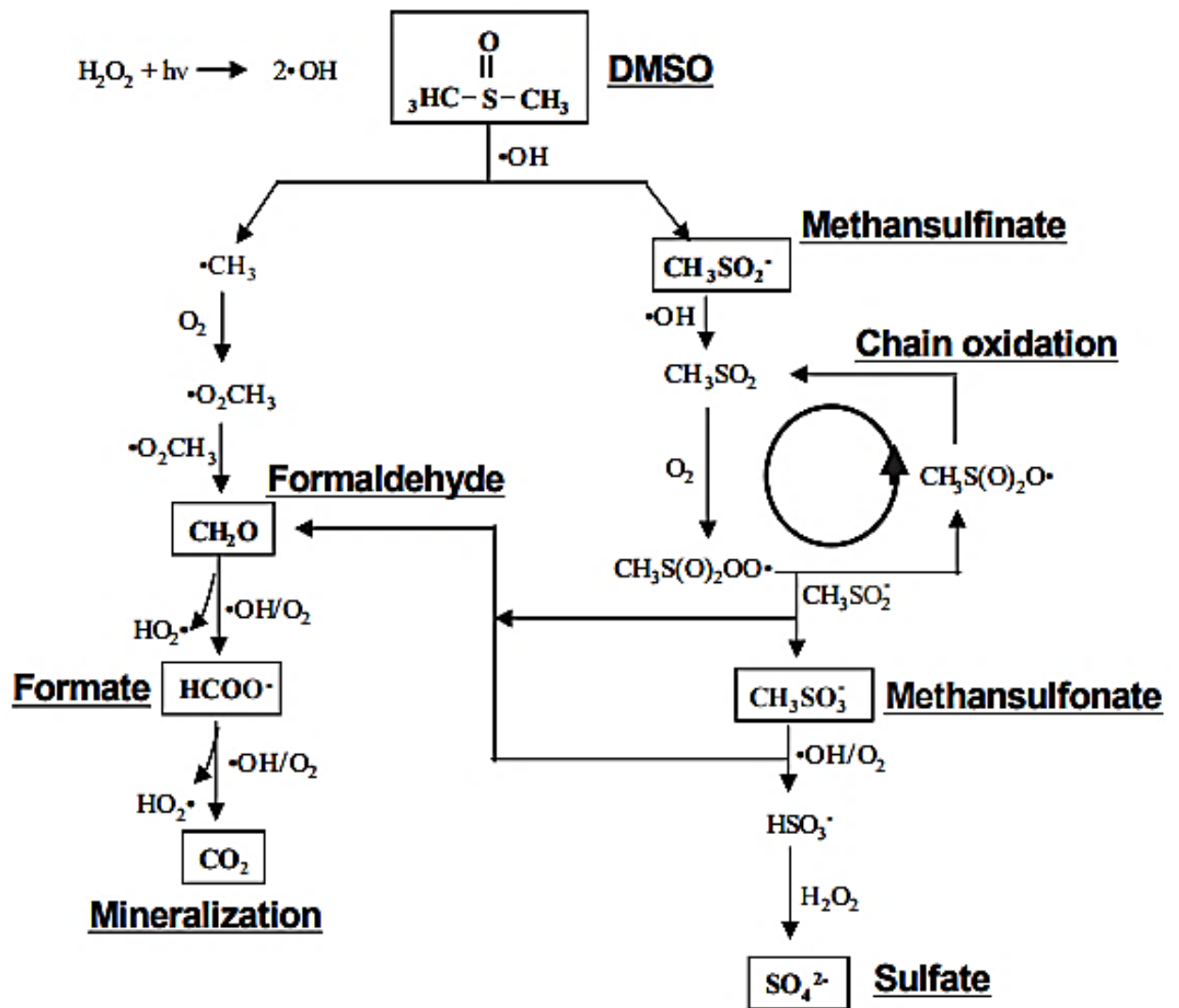


Figura 45 - Schema dei percorsi di degradazione del DMSO irraggiato con luce UV in presenza di H_2O_2

Le principali reazioni che avvengono sono riportate in Tabella 14.^{119,120,121}

Tabella 14 - Reazioni di decomposizione del DMSO e dei suoi intermedi in irraggiamento UV e in presenza di H₂O₂

Numero	Reazione
1. ·OH generato dalla fotolisi di H ₂ O ₂	
I	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot OH$
II	$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$
III	$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2 + O_2$
IV	$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$
V	$HO_2\cdot + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + O_2 + H_2O$
VI	$HO_2\cdot + \cdot OH \rightarrow O_2 + H_2O$
2. Decomposizione di DMSO da parte di ·OH	
VII	$(CH_3)_2SO + \cdot OH + 1.5O_2 \rightarrow HCHO + CH_3SO_2^- + HO_2\cdot + H^+$
3. Catena ossidativa del metansolfinato	
VIII	$CH_3SO_2^- + \cdot OH \rightarrow CH_3SO_2\cdot + OH^-$
IX	$CH_3SO_2\cdot + O_2 \rightarrow CH_3S(O)_2O_2\cdot$
X	$CH_3S(O)_2O_2\cdot + CH_3SO_2^- \rightarrow CH_3S(O)_2O\cdot + CH_3SO_3^-$
XI	$CH_3S(O)_2O\cdot + CH_3SO_2^- \rightarrow 1.5O_2 + H_2O$
XII	$CH_3S(O)_2O\cdot + CH_3SO_2^- \rightarrow 1.5O_2 + H_2O \rightarrow CH_3SO_3^- + HCHO + HSO_3^- + HO_2\cdot + H^+$
4. Ossidazione del metansolfonato	
XIII	$CH_3SO_3^- + \cdot OH + 0.5O_2 + H^+ \rightarrow HCHO + HSO_3^- + H_2O$
XIV	$HSO_3^- + H_2O_2 \rightarrow HSO_4^- + H_2O$
5. Ossidazione di formaldeide e formiato	
XV	$HCHO + \cdot OH + O_2 \rightarrow HCOO^- + HO_2\cdot + H^+$
XVI	$HCOO^- + \cdot OH + O_2 + H^+ \rightarrow HO_2\cdot + H_2O + CO_2$

3.12.3 Test in assenza di supporto, catalizzatore e flusso di H₂

Negli esperimenti con solo solvente in condizioni di irraggiamento UV, riportati nel Paragrafo 3.12.1, è stata riscontrata una produzione netta di H₂. Per studiare la produzione di H₂ in condizioni di irraggiamento UV e capire come possa formarsi, sono stati condotti due test in *Condizioni Standard di Reazione* in assenza di flusso di idrogeno e con solo flusso di ossigeno, utilizzando metanolo e acqua come solventi. I risultati dei test sono riportati in un unico grafico, in modo da permetterne il confronto (Figura 46). Poiché non viene alimentato H₂, non ha senso discutere di conversione e TOF.

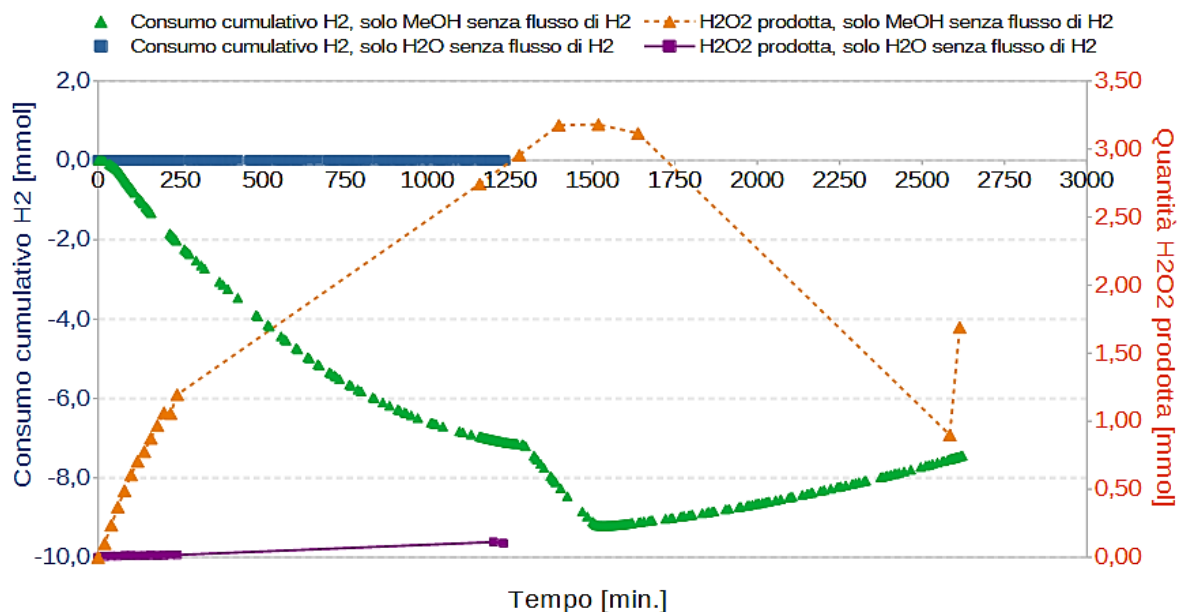
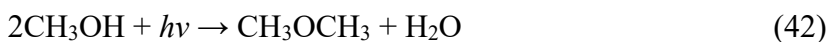
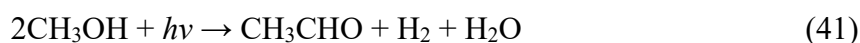
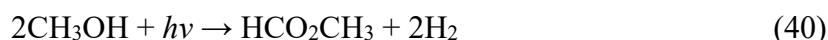
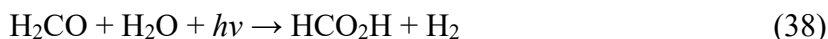


Figura 46 - Consumo cumulativo di H₂ e H₂O₂ prodotta per i test condotti in solo solvente in assenza di flusso di H₂ con irraggiamento UV

I test mostrano una produzione significativa di idrogeno in metanolo, mentre in acqua la produzione del gas è nulla per tutta la durata del test. In particolare, in metanolo l'andamento non è lineare e si ottengono 9.2 mmol di H₂ dopo circa 24 ore; a fine test, la quantità di perossido di idrogeno in acqua è limitata ma misurabile (0.11 mmol), mentre in metanolo la quantità massima di H₂O₂ nel reattore è 3.18 mmol.

Queste evidenze confermano che, in condizioni di irraggiamento UV, si ha significativa produzione di acqua ossigenata derivante dal metanolo, anche in assenza di flusso di H₂. L'idrogeno si forma dalla rottura del legame C-H del metanolo, causata dall'irraggiamento UV. In particolare, in letteratura sono riportati studi sul reforming del metanolo ad opera della luce UV: i principali sottoprodotti che si formano dall'attività radicalica favorita dalla luce UV, oltre a H₂ e CO₂, sono formaldeide, acido formico, formiato di metile, acetaldeide, metossimetano (Equazioni 37-42).¹²²⁻¹²⁵



I prodotti non volatili che si sono formati in seguito alla reazione sono stati individuati mediante analisi $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ (Paragrafo 3.13.1), confermando i risultati riportati in letteratura.

3.12.4 Prestazioni del supporto pDVB-SO₃H sulla produzione di H₂O₂

Per valutare la reattività del solo supporto mesoporoso solfonato in condizioni di irraggiamento UV riscontrata nei test *ex-situ* (Paragrafo 3.10.3), è stato condotto un test nelle *Condizioni Standard di Reazione* in assenza di palladio, introducendo nel reattore il materiale polimerico pDVB-SO₃H lotto 24.2. I consumi cumulativi di H₂ e la quantità di H₂O₂ prodotta dalla resina solfonica sono riportati in Figura 47.

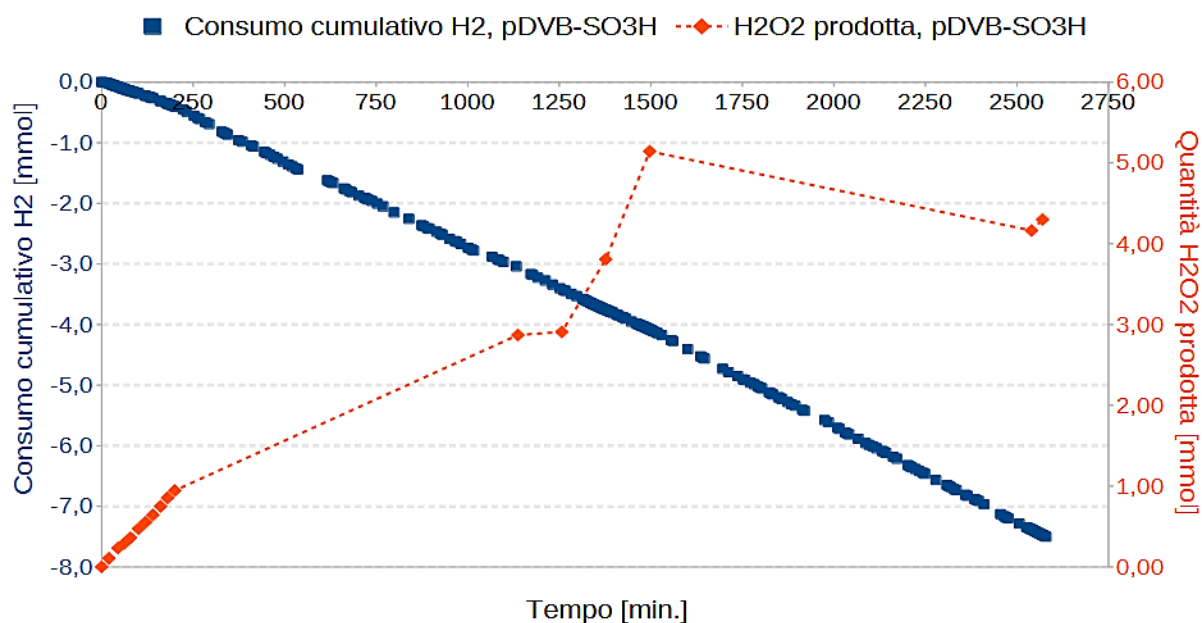


Figura 47 - Consumo cumulativo di H₂ e H₂O₂ prodotta per il test condotto con il supporto polimerico pDVB-SO₃H lotto 24.2 (in assenza di Pd) in irraggiamento UV

Dai risultati del test si osserva una produzione oraria di idrogeno significativa, pari a 0.18 mmol/h. Questo valore non è trascurabile ed è confrontabile con quello ottenuto nel test condotto con una soluzione metanolica di acetonitrile al 10% in assenza di resina e fase metallica (0.11 mmol/h) (Paragrafo 3.12.1); inoltre, la produzione istantanea di H₂ è inferiore solamente a quella ottenuta dal solo metanolo, mentre risulta superiore alla produzione ottenuta utilizzando i co-solventi DMF e DMSO (Paragrafo 3.12.1). I risultati confermano che si ha formazione di H₂ dalla rottura del legame C-H del metanolo, causata dall'irraggiamento UV (Paragrafo 3.12.3), e non è da escludere la formazione di idrogeno, oltre che dal metanolo, anche da qualche specie radicalica della resina solfonica, promossa dalla luce UV: infatti, la resina è reattiva durante il test, in quanto in assenza di irraggiamento UV, il solo supporto mesoporoso solfonico in metanolo consuma idrogeno, anziché produrlo (Paragrafo 3.9).

Dalla Figura 47 si osserva la produzione di una quantità significativa di acqua ossigenata, che raggiunge un valore costante di 4.30 mmol dopo 43 ore di test, superiore a tutte le quantità ottenute con Pd/pDVB-SO₃H in presenza di promotori della selettività ma senza irraggiamento UV (Paragrafo 3.8) (si nota che nella discussione dei dati non è stato considerato il terzultimo punto, che prevede una quantità di H₂O₂ di 5.14 mmol, in quanto ritenuto non affidabile). Ciò dimostra che, nelle condizioni di reazione adottate, la luce UV favorisce la reazione di formazione del perossido di idrogeno mediata da specie radicaliche generate sul supporto polimerico. Nonostante non sia ancora chiaro se il meccanismo di produzione di acqua ossigenata sia simile a quello del "processo Hock" (Paragrafo 3.7), i risultati di questo test confermano comunque che il pDVB-SO₃H partecipa direttamente alla produzione di H₂O₂ anche in assenza di una fase metallica, attraverso reazioni di tipo radicalico promosse dalla luce UV. Per razionalizzare più nel dettaglio il meccanismo di reazione, sono tuttavia necessari ulteriori studi.

In Tabella 15 sono riportati i risultati del test in termini di conversione e selettività.

Tabella 15 - Prestazioni del supporto pDVB-SO₃H lotto 24.2 in termini di conversione e selettività con irraggiamento UV. Si notano i valori negativi di conversione e selettività, dovuti alla produzione netta di idrogeno

	pDVB-SO ₃ H			
	40'	80'	180'	1440'
C [%]	-4.06	-4.54	-4.82	-6.68
S [%]	-350.13	-240.75	-241.39	-130.13

I risultati ottenuti indicano che la quantità di H₂ prodotta è molto limitata. Inoltre, si ha una continua produzione di H₂O₂, seppur in quantità minore rispetto alle prime ore di test, fino a un valore costante di 4.30 mmol a fine test: ciò significa che si ha consumo di parte del perossido di idrogeno prodotto fino a circa 1250 minuti.

3.12.5 Effetto dei promotori di selettività con Pd/pDVB-SO₃H

Sono stati svolti test catalitici nelle *Condizioni Standard di Reazione* utilizzando il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H in presenza dei promotori della selettività studiati in questo lavoro di Tesi, al fine di valutare il loro effetto sulle prestazioni del catalizzatore stesso in condizioni di irraggiamento UV. I test sono stati condotti nelle stesse modalità di quelli senza irraggiamento UV (Paragrafo 3.8): i promotori vengono quindi aggiunti in quantità pari al 10% v/v rispetto al volume totale della fase liquida (300 mL). Nei Paragrafi 3.12.1 e 3.12.3 è stato dimostrato che i migliori risultati, in termini di quantità di H₂O₂ prodotta, si ottengono utilizzando acetonitrile

come co-solvente e, contemporaneamente, si ha una produzione significativa di H₂ dal metanolo (eccetto che con DMF).

In Figura 48 e in Figura 49 si riportano i risultati delle prove catalitiche eseguite utilizzando circa 100 mg di catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni 1:9 v/v co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO) e, per confronto, quelli ottenuti con lo stesso catalizzatore in assenza di promotori. Per il test catalitico in metanolo e in ACN è stato utilizzato il catalizzatore del lotto 23.2.3, mentre per i test con DMF e DMSO è stato utilizzato il lotto 24.2.2.

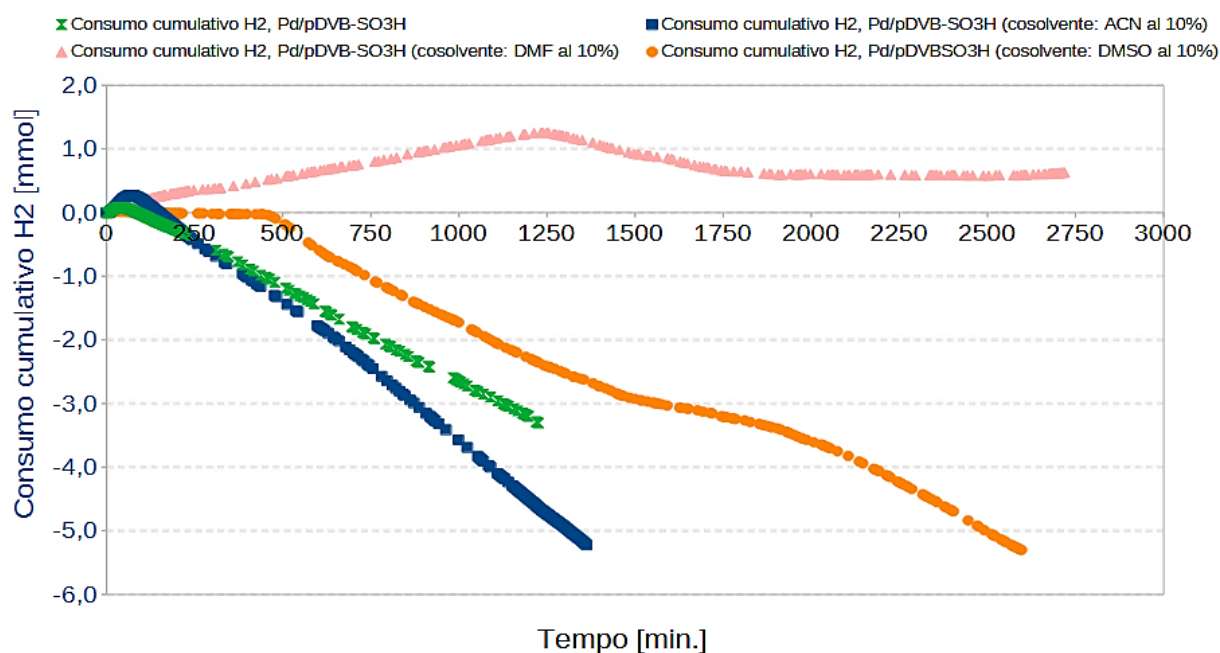


Figura 48 - Andamento temporale del consumo cumulativo di idrogeno in irraggiamento UV utilizzando il catalizzatore 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni 1:9 v/v co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO) e, per confronto, in assenza di promotori

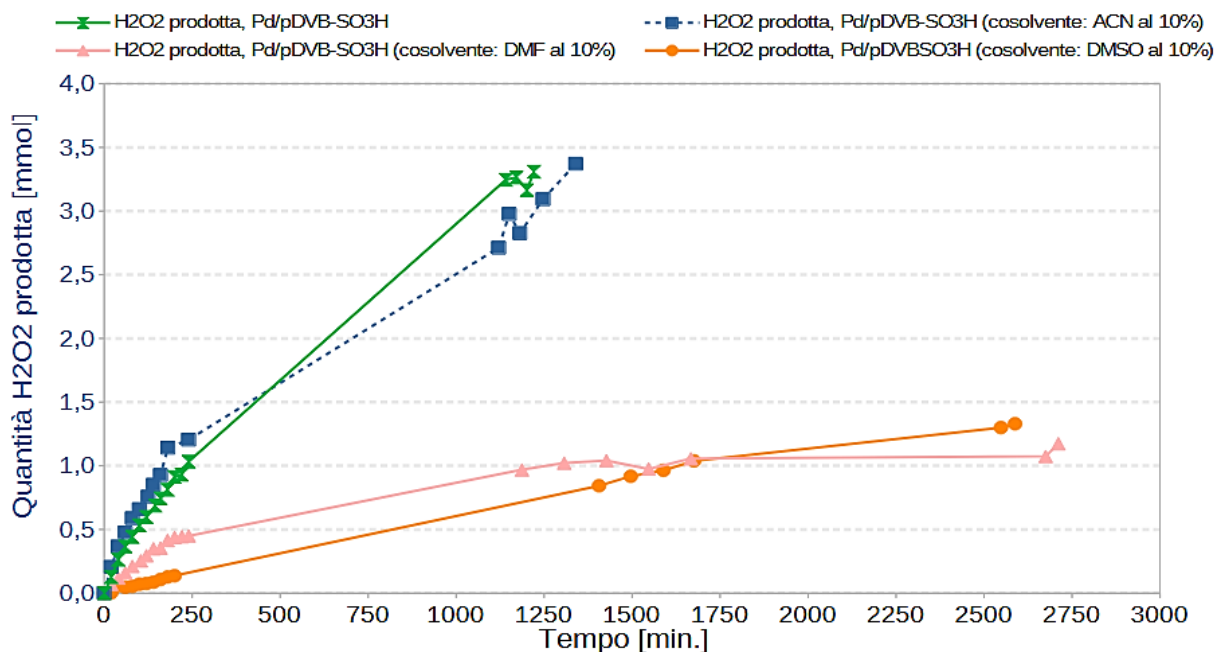


Figura 49 - Andamento temporale della quantità di acqua ossigenata prodotta in irraggiamento UV utilizzando il catalizzatore 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni 1:9 v/v co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO) e, per confronto, in assenza di promotori

In Tabella 16 si riportano i valori di conversione, selettività, produttività di H₂O₂ e TOF determinati a diversi tempi di reazione per il catalizzatore 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H in soluzioni 1:9 v/v di co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO) e, per confronto, in assenza di promotori.

Tabella 16 - Prestazioni dei catalizzatori di 1% w/w di Pd/pDVB-SO₃H in irraggiamento UV in soluzioni 1:9 v/v co-solvente/metanolo (co-solvente = ACN, DMF, DMSO) e, per confronto, in assenza di promotori. Si notano i valori negativi, dato che si ha produzione di idrogeno

	Pd/pDVB-SO ₃ H + ACN10%				Pd/pDVB-SO ₃ H + DMF10%			
	40'	80'	180	1440'	40'	80'	180	1440'
C [%]	10.9	8.0	-2.0	-9.2	8.5	5.3	3.9	1.7
S [%]	203.8	224.0	-781.7	-67.3	85.2	121.5	143.1	103.0
P	547.4	439.9	377.6	148.5	179.1	157.9	138.2	43.8
TOF	28.6	20.9	-5.1	-23.5	22.4	13.8	10.3	4.5
	Pd/pDVB-SO ₃ H + DMSO10%				Pd/pDVB-SO ₃ H			
	40'	80'	180	1440'	40'	80'	180	1440'
C [%]	1.0	0.3	-0.2	-4.8	5.1	0.4	-3.2	-6.6
S [%]	366.2	549.2	-1013.8	-29.7	314.8	3107.8	-342.4	-100.7
P	88.3	40.1	42.39	36.0	392.5	330.4	269.8	162.1
TOF	2.6	0.8	-0.5	-12.9	13.3	1.1	-8.4	-17.1

Osservando la Figura 49, si nota che la quantità di acqua ossigenata prodotta dopo circa 1250 minuti risulta 3.09 mmol in presenza di ACN e 3.31 mmol quando non si utilizza un promotore

della selettività. Allo stesso tempo di reazione, si ha una produzione di acqua ossigenata simile anche in assenza di Pd, con solo pDVB-SO₃H (Paragrafo 3.12.4). Invece, in presenza di DMF e DMSO le quantità di H₂O₂ prodotte al termine delle prove catalitiche sono 1.17 mmol e 1.33 mmol, rispettivamente: queste produzioni sono nettamente inferiori rispetto al test catalitico in ACN e in solo metanolo e sono paragonabili alla quantità prodotta dal catalizzatore in solo metanolo senza luce UV (Paragrafo 3.8).

Complessivamente, la produzione cumulativa di idrogeno a fine test raggiunge un valore di 3.3 mmol per il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H non promosso, mentre aumenta a 5.2 mmol in presenza di acetonitrile. Si nota però un iniziale consumo di idrogeno per entrambi i test: in particolare, in ACN si ha un maggior consumo iniziale di H₂ e questo indica che il catalizzatore di Pd (Pd/pDVB-SO₃H) viene stabilizzato dall'acetonitrile e svolge la sua attività catalitica più a lungo rispetto al test condotto in solo metanolo. In presenza di DMSO si nota che la produzione cumulativa di idrogeno è nulla per le prime 7 ore e mezza di test, indicando che il catalizzatore non sta svolgendo la sua attività catalitica (risultato confermato dal fatto che si ha la più bassa produzione di H₂O₂ in presenza di DMSO nelle prime ore di test, Figura 49). In DMSO l'andamento di produzione di idrogeno non è lineare e, allo stesso tempo di reazione dei test in metanolo e in ACN (circa 1250 minuti), la produzione cumulativa di H₂ raggiunge un valore di 2.4 mmol. Invece, il test catalitico in soluzione metanolica di DMF al 10% assume un andamento particolare: fino a 1250 minuti si osserva un consumo netto di H₂ (allo stesso modo del test condotto irraggiando con UV una soluzione al 10% di DMF in metanolo senza catalizzatore, Paragrafo 3.12.1), seppur molto piccolo; successivamente si ha una leggera produzione di idrogeno fino a raggiungere un valore costante di circa 0.6 mmol dopo 1820 minuti di test. Questo risultato indica che, dopo circa 30 ore, il catalizzatore non è più attivo e quindi non consuma più idrogeno: ciò è confermato dal fatto che la produzione di H₂O₂ assume un andamento a plateau in DMF.

La produzione istantanea di H₂ nel test in metanolo, in assenza di promotori, è 0.17 mmol/h, mentre aumenta significativamente a 0.25 mmol/h quando nella miscela di reazione viene aggiunto ACN. Invece, in DMSO la produzione diminuisce a 0.12 mmol/h e in DMF il consumo istantaneo è 0.01 mmol/h. Questi valori di produzione istantanea di H₂, oltre a indicare una produzione netta di idrogeno dalla miscela di reazione, indicano che il catalizzatore in ACN presenta una maggiore attività rispetto al solo metanolo e in presenza di DMSO. L'aumento di attività catalitica in ACN risulta evidente anche dai valori di TOF, che risultano superiori rispetto agli altri test sia quando si ha un consumo iniziale di idrogeno, che quando inizia la sua

produzione (a 80 minuti di test, ca. 21 h⁻¹ in presenza di ACN, ca. 14 h⁻¹ in presenza di DMF, ca. 1 h⁻¹ in presenza di DMSO e in assenza di promotori). Inoltre, in acetonitrile, utilizzando Pd/pDVB-SO₃H si ottengono complessivamente una conversione di H₂ e una produttività di H₂O₂ più elevate, per tutta la durata del test: infatti, nelle prime ore dell'esperimento con Pd/pDVB-SO₃H in acetonitrile, si osserva una produzione di H₂ più marcata rispetto al test condotto in solo metanolo e in DMSO. I valori di produttività del Pd/pDVB-SO₃H in DMSO sono i più bassi (in valore assoluto, 36.0 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}·h⁻¹ e 148.5 mol_{H₂O₂}·kg_{Pd}·h⁻¹ a 1440 minuti per DMSO e ACN rispettivamente). Si può quindi affermare che, in presenza di luce UV, l'utilizzo di DMSO come promotore della selettività peggiora sia l'attività del catalizzatore (conversione e TOF) sia, complessivamente, la produttività e la selettività verso il perossido di idrogeno.

Anche in DMF la produzione di H₂O₂ è bassa e assume valori simili a quelli del test condotto in DMSO dopo circa 2600 minuti di reazione.

Infine, si è notato che, con luce UV, al secondo giorno di test il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H è completamente degradato in solo metanolo e in ACN, mentre è ancora presente nella miscela di reazione a fine test in DMF e DMSO. Il catalizzatore recuperato a fine esperimento è stato sottoposto ad analisi statistica IR (Paragrafo 3.13.2).

3.13 Analisi spettroscopiche delle miscele di reazione

3.13.1 Analisi mediante spettroscopia di risonanza magnetica protonica (¹H) e del carbonio 13

Sono state condotte indagini di spettroscopia ¹H-NMR e ¹³C-NMR per studiare le specie non volatili prodotte durante i test *ex-situ* e *in-situ* in questo lavoro di Tesi. Le modalità di preparazione dei tubi per l'analisi ¹H-NMR e ¹³C-NMR sono descritte al Paragrafo 5.8.1 e al Paragrafo 5.8.2 rispettivamente.

Per i nostri scopi, la spettroscopia NMR è utile per acquisire informazioni qualitative sulle specie non volatili formatesi durante i test, soprattutto in presenza di luce UV, al fine di studiare e comprendere il meccanismo di reazione per la formazione di H₂O₂. Pertanto, non sarà effettuata un'analisi approfondita dei diversi segnali, vista la moltitudine di prodotti non volatili che si formano nella miscela di reazione in presenza di irraggiamento UV e la conseguente difficoltà nel correlare singolarmente ogni picco alla specie corrispondente.

Tuttavia, in letteratura, sono riportati molti prodotti che si formano dalla fotolisi del metanolo.¹²²⁻¹²⁵

In Figura 50 si riportano alcuni spettri di riferimento dei principali prodotti presenti nel residuo di degradazione sottoposto ad analisi $^1\text{H-NMR}$.^{126,127}

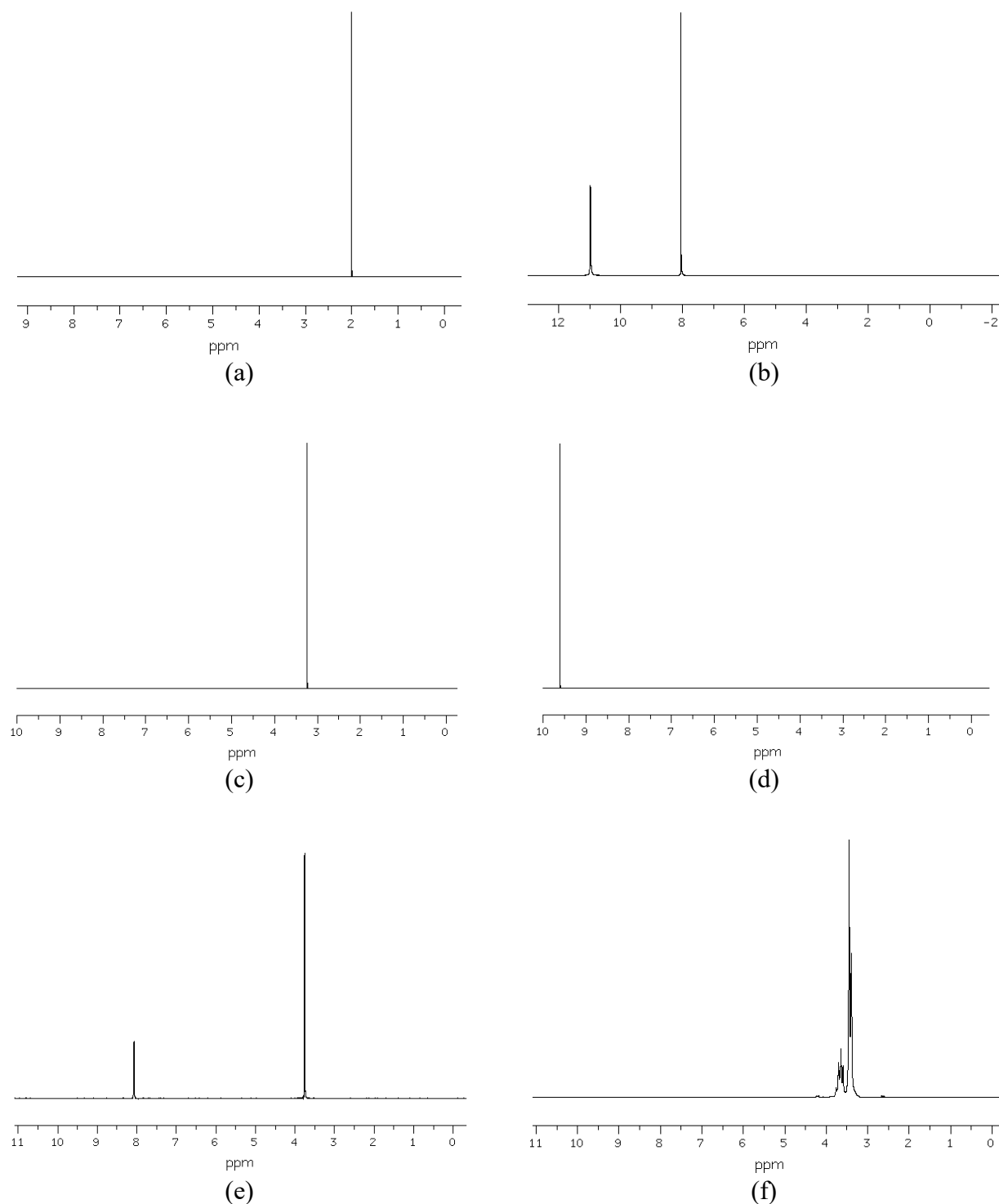


Figura 50 - Spettri $^1\text{H-NMR}$ di riferimento dei principali composti presenti nei residui di degradazione: a) acetonitrile; b) acido formico; c) metossimetano (dimetil etere); d) formaldeide; e) formiato di metile; f) metanolo

In Tabella 17 si riportano i *chemical shift* di protoni dei principali prodotti che si formano irraggiando metanolo con luce UV.

Tabella 17 - Spostamenti chimici di protoni, in CDCl₃, dei principali prodotti che si formano dalla fotolisi del metanolo

Sostanza	Protone	Chemical shift [ppm]
Acetonitrile	CH ₃	2.10
Acido formico	CH ₃	8.06
	OH	10.99
Composti ossidati	/	4.6-5.3
Cloroformio	CH	7.26
Formaldeide	CH	9.60
Formiato di metile	CH	8.07
	CH ₃	3.76
Metanolo	CH ₃	3.49
	OH	1.09

Formaldeide e formiato di metile non saranno presenti negli spettri NMR, in quanto, essendo composti volatili, vengono eliminati dalla miscela di reazione nel processo di evaporazione del solvente (Paragrafo 5.8.1).

Di seguito sono indicati i test *ex-situ*, in condizioni di irraggiamento UV, le cui miscele di reazione sono state studiate mediante ¹H-NMR:

1. test con carbone attivo in metanolo e test lungo (della durata di 54 ore) con carbone attivo in metanolo;
2. test con carbone attivo in metanolo e test con carbone attivo in soluzione metanolica di acetonitrile al 10%;
3. test con pDVB-SO₃H in metanolo e test con pDVB-SO₃H in soluzione metanolica di acetonitrile al 10%;
4. test con carbone attivo in metanolo e test con pDVB-SO₃H in metanolo;
5. test con carbone attivo in soluzione metanolica di acetonitrile al 10% e test con pDVB-SO₃H in soluzione metanolica di acetonitrile al 10%;
6. test con la resina di tipo gel K1221/H⁺ e test con la resina macroporosa K2621;
7. metanolo non purificato, metanolo purificato su colonna di allumina neutra e test con metanolo non purificato;

In ogni confronto, gli spettri sono stati normalizzati rispetto all'intensità del picco del residuo protonico del CDCl₃, in modo da poter confrontare le intensità relative dei segnali dei prodotti di interesse. Come riportato in Tabella 17, in CDCl₃ il segnale del CH₃ del metanolo, presente come impurezza, si presenta come un singoletto a 3.49 ppm, mentre l'OH è un singoletto a 1.09 ppm. Invece, il CH₃ dell'acetonitrile è un singoletto a 2.10 ppm.¹²⁸

In Figura 51 si riporta il test con carbone attivo in metanolo e il test lungo con carbone attivo in metanolo.

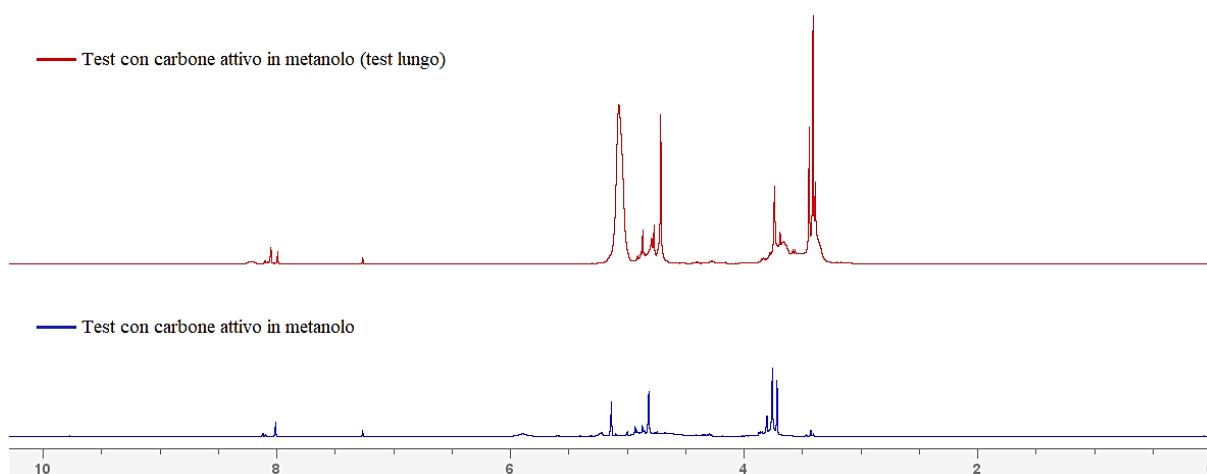


Figura 51 - In blu, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test ex-situ con carbone attivo in metanolo. In rosso, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test ex-situ con carbone attivo in metanolo (test lungo)

Da un'analisi qualitativa, si nota una maggior quantità di prodotti nel test lungo (della durata di due giorni e mezzo anziché di un giorno) (spettro rosso), in quanto l'intensità relativa dei segnali è maggiore rispetto al test a un giorno (spettro blu). I segnali a circa 8 ppm sono dovuti a derivati dell'acido formico, ad esempio formiati, prodotti dal solvente sottoposto ad irraggiamento UV. I segnali deboli a 9.7-9.8 ppm, non riconoscibili negli spettri di Figura 51 e riportati nell'ingrandimento di Figura 52, sono dovuti a derivati della formaldeide. Tra questi, è da escludere la paraformaldeide, che risulta insolubile in CDCl_3 : nel tubo NMR, infatti, non si nota alcun precipitato bianco, riconducibile a questa specie.

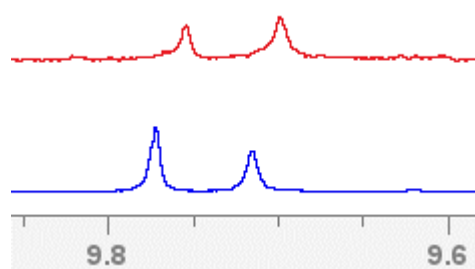


Figura 52 - Ingrandimento nella zona tra 9.6 ppm e 9.8 ppm degli spettri $^1\text{H-NMR}$ di Figura 51

Osservando gli spettri completi di Figura 51, la regione attribuibile ai composti aromatici, da 6.4 ppm a 8.0 ppm, non presenta segnali (tranne quello del residuo protonico del solvente deuterato): risulta evidente l'assenza di composti aromatici non volatili. È difficile attribuire i segnali a 4.6-5.2 ppm: in presenza di luce UV potrebbero essersi formate molte specie ossidate differenti, quali composti alifatici α -monosostituiti o α -disostituiti, contenenti atomi di ossigeno.

In Figura 53 si riporta il test con carbone attivo in metanolo e il test con carbone attivo in soluzione metanolica di acetonitrile al 10%.

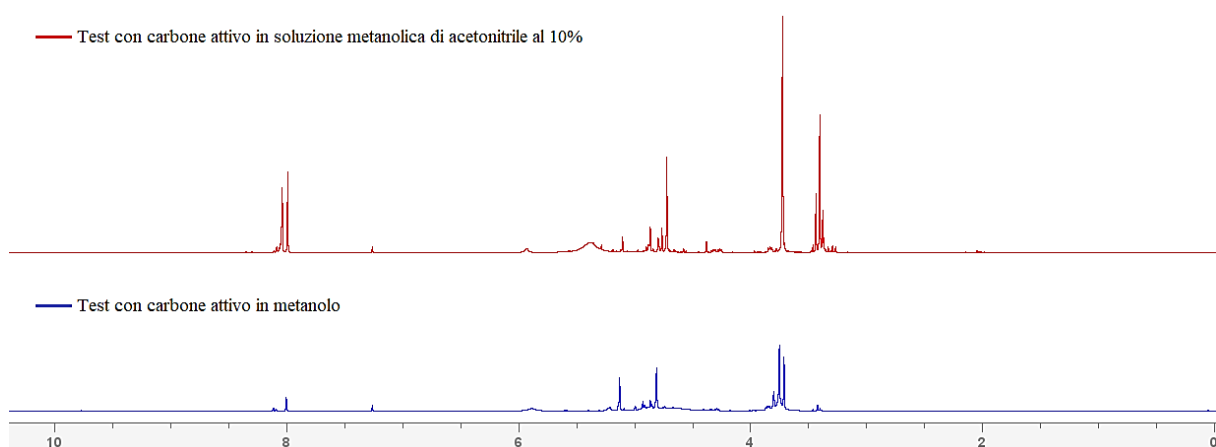


Figura 53 - In blu, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test ex-situ con carbone attivo in metanolo. In rosso, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test ex-situ con carbone attivo in una soluzione metanolica di acetonitrile al 10%

In presenza di acetonitrile la quantità di prodotti non volatili è maggiore. I segnali a circa 8 ppm dati da derivati dell'acido formico, ad esempio formiato, sono molto più intensi rispetto al test condotto in solo metanolo. Non sono presenti segnali di composti aromatici. Anche in questo caso, si riscontrano segnali deboli a circa 9.75 ppm, non visibili in Figura 53, dovuti a derivati della formaldeide (Figura 54).

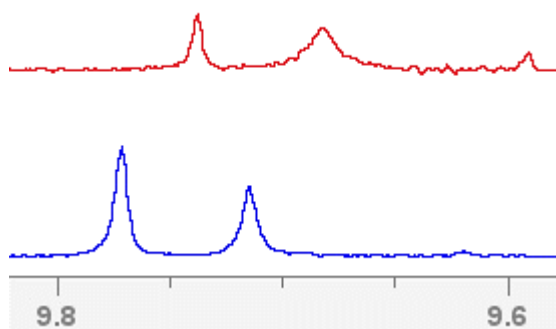


Figura 54 - Ingrandimento nella zona tra 9.6 ppm e 9.8 ppm degli spettri $^1\text{H-NMR}$ di Figura 53

In qualche modo, la presenza di acetonitrile favorisce l'attività radicalica del processo, oltre che essere un promotore della selettività nella produzione di H_2O_2 , come discusso nei Paragrafi 3.8, 3.12.1 e 3.12.5.

In Figura 55 si riporta il test con pDVB-SO₃H in metanolo e il test con pDVB-SO₃H in soluzione metanolica di acetonitrile al 10%.

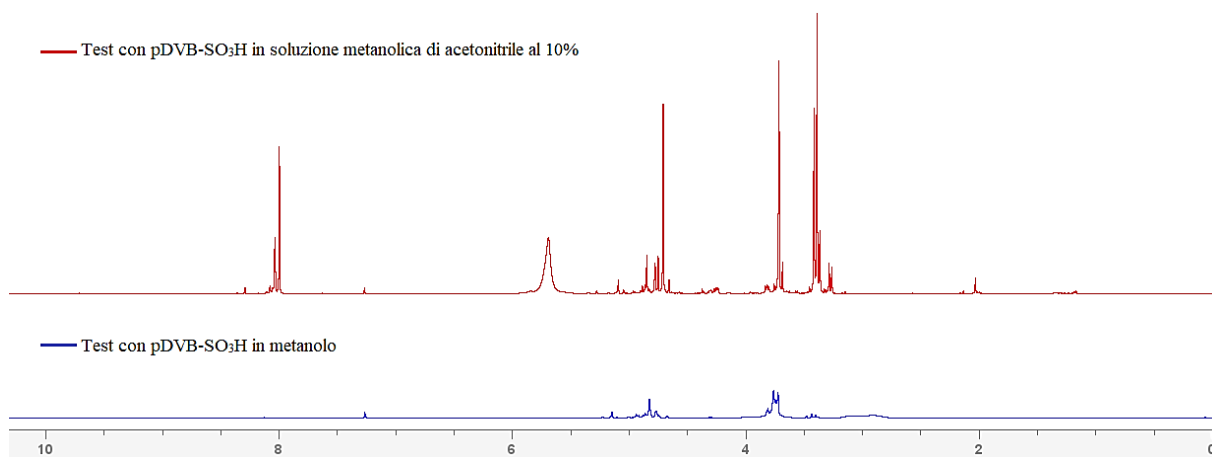


Figura 55 - In blu, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test ex-situ con pDVB-SO₃H in metanolo. In rosso, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test ex-situ con pDVB-SO₃H in una soluzione metanolica di acetonitrile al 10%

Anche utilizzando pDVB-SO₃H, in presenza di acetonitrile la quantità di prodotti non volatili è maggiore: ciò conferma che tale solvente favorisce l'attività radicalica in presenza di irraggiamento UV. Non sono riconoscibili segnali attribuibili a composti aromatici non volatili. L'attribuzione dei segnali è la medesima di quella descritta per i test analizzati precedentemente (Figure 51-54). Anche utilizzando il polidivinilbenzene solfonato si osservano segnali deboli tra 9.6 ppm e 9.8 ppm.

In Figura 56 si riporta il test con carbone attivo in metanolo e il test con pDVB-SO₃H in metanolo.

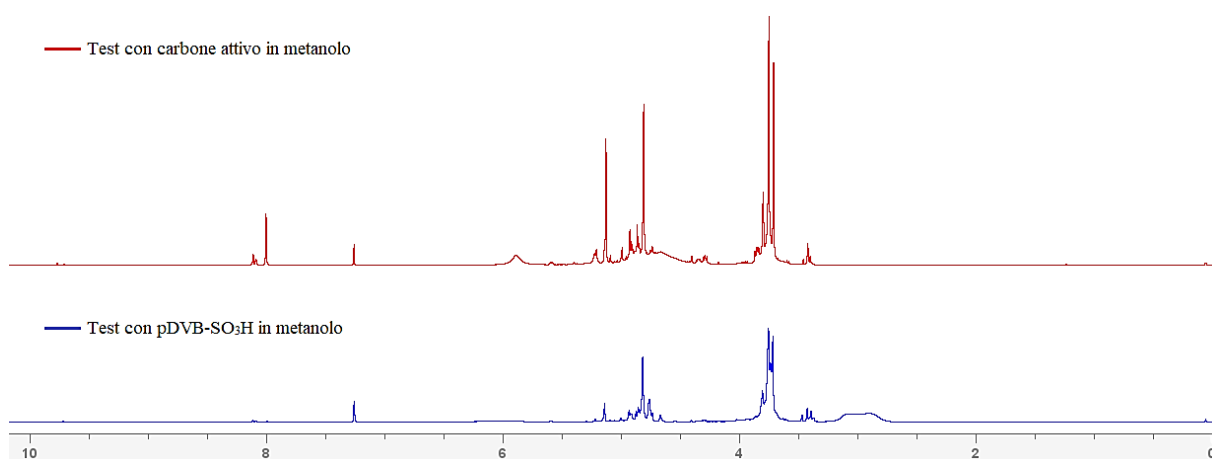


Figura 56 - In blu, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test ex-situ con pDVB-SO₃H in metanolo. In rosso, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test ex-situ con carbone attivo in metanolo

Utilizzando pDVB-SO₃H (spettro blu), si formano meno prodotti: i segnali sono meno intensi rispetto a quelli presenti nello spettro del test effettuato con carbone attivo. Con la resina si formano meno derivati dell'acido formico (segnali a ~ 8 ppm), ma si osserva una marcata decomposizione a composti ossidati (segnali da 3.3 ppm a 5.3 ppm). In entrambi gli spettri sono

sempre presenti segnali deboli a 9.7-9.8 ppm, relativi a derivati aldeidici. Il segnale allargato a 3 ppm potrebbe essere dovuto a gruppi CH o CH₂ ramificati, o alla presenza di un eteroatomo di ossigeno, così come all'OH di un alcol secondario. Comunque, è interessante notare che gli spettri ¹H-NMR sono molto simili: conseguentemente i prodotti ottenuti nei due test sono simili. In Figura 57 si riporta il test con carbone attivo in soluzione metanolica di acetonitrile al 10% e il test con pDVB-SO₃H in soluzione metanolica di acetonitrile al 10%.

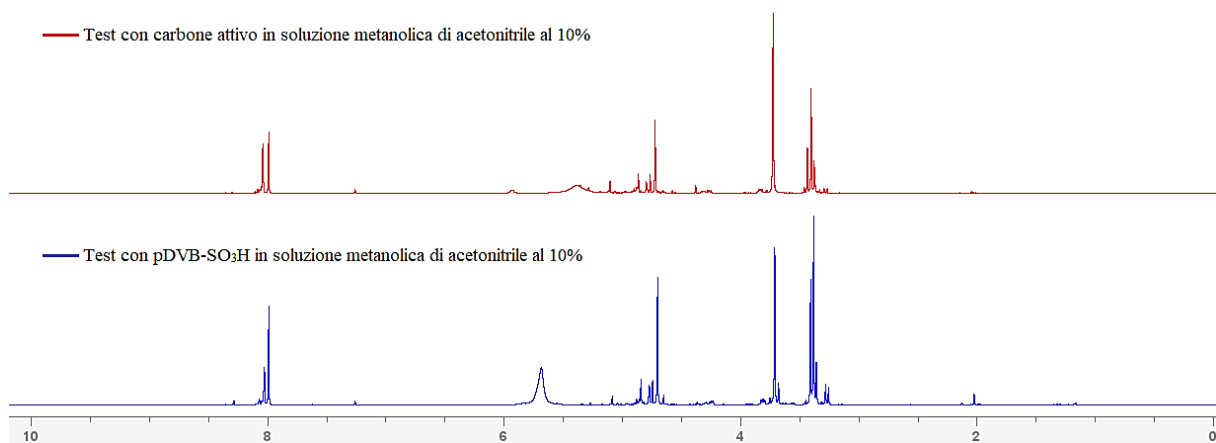


Figura 57 - In blu, lo spettro ¹H-NMR del residuo di degradazione del test ex-situ con pDVB-SO₃H in una soluzione metanolica di acetonitrile al 10%. In rosso, lo spettro ¹H-NMR del residuo di degradazione del test ex-situ con carbone attivo in una soluzione metanolica di acetonitrile al 10%

Anche in acetonitrile, si nota che i prodotti di degradazione sono gli stessi in presenza di pDVB-SO₃H e carbone attivo. I singoletti allargati a 5.7 ppm (spettro blu con la resina) e a ~ 5.4 ppm e ~ 5.9 ppm (spettro rosso con carbone attivo) potrebbero essere dovuti al protone NH di prodotti di idrolisi dell'acetonitrile, oppure al gruppo OH, che indica la presenza di un alcol terziario. Si nota che il segnale di un protone legato a un ossigeno o a un azoto cade in un ampio intervallo di chemical shift. Per esempio, il protone del gruppo OH di un alcol cade solitamente tra 2 e 5 ppm. La variabilità del chemical shift dipende dal grado in cui il protone è impegnato in legami idrogeno: tanto maggiore è l'entità del legame idrogeno, tanto maggiore è il chemical shift, poiché il legame idrogeno diminuisce la densità elettronica intorno al protone.¹⁰⁵

In Figura 58 si riporta il test con la resina di tipo gel K1221/H⁺ e il test con la resina macroporosa K2621.

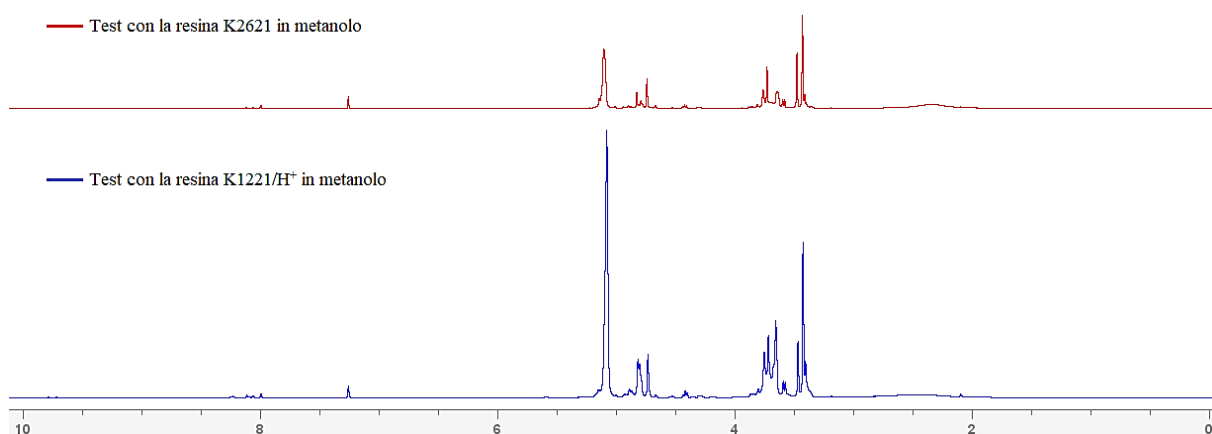


Figura 58 - In blu, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test ex-situ con la resina di tipo gel K1221/ H^+ in metanolo. In rosso, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test ex-situ con la resina macroporosa K2621 in metanolo

Si nota che i prodotti di degradazione delle resine K1221/ H^+ e K2621 sono molto simili tra loro, e sono in quantità maggiore se confrontati con quelli del pDVB- SO_3H in metanolo (Figura 56, spettro blu). Queste circostanze sono in linea con la natura molto simile dei due materiali polimerici (sono resine stireniche solfoniche, a diverso grado di reticolazione) e alla loro minore robustezza rispetto a pDVB- SO_3H , dovuta al loro grado di reticolazione decisamente inferiore. Anche in questo caso si notano i segnali a circa 8 ppm, riconducibili a derivati di acidi carbossilici semplici, così come i deboli segnali a circa 9.7-9.8 ppm, attribuibili a derivati della formaldeide. Anche la resina di tipo gel e la resina macroporosa non danno prodotti aromatici. In Figura 59 si riporta il metanolo non purificato, il metanolo purificato su colonna di allumina neutra e il test con metanolo non purificato.

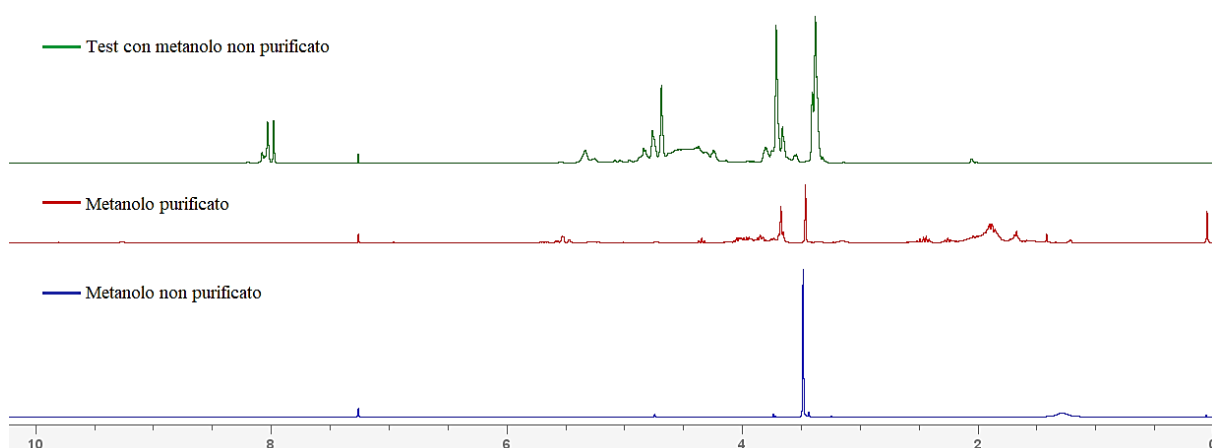


Figura 59 - In blu, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del metanolo non purificato. In rosso, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del metanolo purificato su colonna di allumina neutra. In verde, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test ex-situ con solo metanolo

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del metanolo tal quale non purificato (spettro rosso) è molto pulito: è presente il singoletto del CH_3 a 3.48 ppm e un singoletto a 1.28 ppm, verosimilmente

riconducibile a un gruppo alcolico. Invece, si nota che lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del metanolo purificato su colonna di allumina neutra è più complesso: questo risultato è piuttosto inatteso, in quanto indica che impurezze presenti nella colonna di allumina neutra hanno contaminato il solvente. Non sono presenti segnali a ~ 8 ppm riconducibili a derivati dell'acido formico. Il segnale a 0.06 ppm, presente anche nello spettro del metanolo non purificato (spettro blu), è un residuo di grasso siliconico (polidimetilsilossano). Ingrandendo lo spettro del metanolo purificato, si possono osservare segnali a 9.2-9.3 ppm e 9.8 ppm riconducibili a composti aldeidici, presenti anche nel residuo di degradazione dopo il test (spettro verde) e assenti nello spettro del metanolo non purificato (Figura 60).

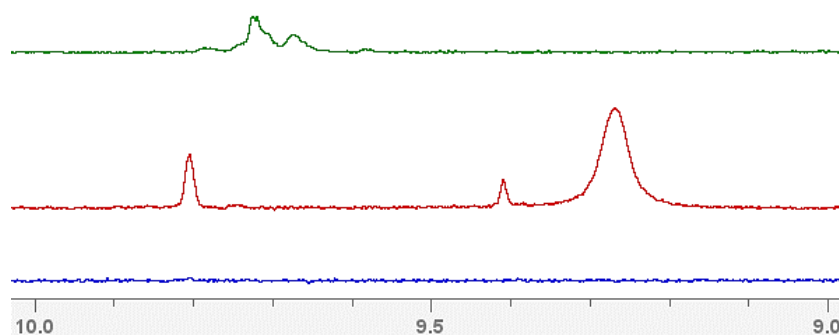


Figura 60 - Ingrandimento nella zona tra 9.0 ppm e 10.0 ppm degli spettri $^1\text{H-NMR}$ di Figura 59

Osservando invece lo spettro del residuo di degradazione dopo la reazione condotta in irraggiamento UV (spettro verde), si nota la comparsa di segnali a 8 ppm, dovuti ad acido formico e derivati, e non presenti nei due spettri precedenti (Figura 59). Inoltre, i numerosi segnali da 3 ppm a 5.7 ppm possono essere attribuiti a diverse specie, tra cui il glicole metilenico (OHCH_2OH) e l'emiacetale $\text{OHCH}_2\text{OCH}_3$, in accordo con la letteratura.¹²⁹

Per confermare la presenza di acidi carbossilici e derivati come prodotti di degradazione, sono state effettuate misure $^{13}\text{C-NMR}$. Infatti, i segnali di gruppi C=O di acidi carbossilici cadono nell'intervallo 150-185 ppm. In Figura 61 si riporta come esempio lo spettro $^{13}\text{C-NMR}$ di un test *ex-situ* con carbone attivo in una soluzione al 10% di acetonitrile in metanolo.

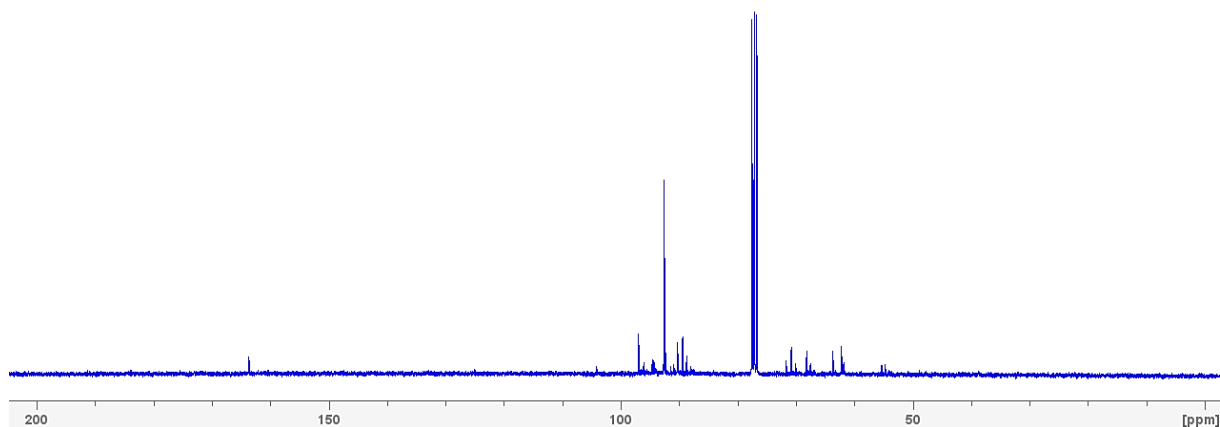


Figura 61 - Spettro ^{13}C -NMR del residuo di degradazione del test *ex-situ* con carbone attivo in una soluzione metanolica di acetonitrile al 10%

Si nota il segnale a 164 ppm, dovuto al gruppo C=O probabilmente di un composto estereo. Il segnale debole a 125 ppm è presumibilmente dovuto a un nitrile derivato dall'ACN (non si osserva il segnale dell'acetonitrile, che dovrebbe cadere a ~ 117 ppm). Non si osservano segnali dovuti ad atomi di carbonio di composti aromatici. Nell'intervallo 60-72 ppm si possono trovare i segnali di alcoli ed eteri, mentre tra 87 ppm e 98 ppm si hanno i segnali di derivati contenenti doppi legami. Infine, si nota il tripletto del cloroformio deuterato, centrato a 77.16 ppm.

Inoltre, alcuni campioni di miscele di reazione raccolte in esperimenti *ex-situ* sono stati caratterizzati tal quali (ovvero, senza evaporazione del solvente) mediante analisi ^1H -NMR utilizzando il lock esterno: tuttavia, a causa della concentrazione troppo elevata di metanolo rispetto ai prodotti di degradazione, non è stato possibile ottenere informazioni significative. Conseguentemente, gli spettri ottenuti non vengono presentati.

Si riportano ora gli spettri ^1H -NMR delle miscele di reazione ottenute nei test *in-situ* più significativi, in condizioni di irraggiamento UV:

8. test con pDVB-SO₃H in metanolo e test con Pd/pDVB-SO₃H in metanolo;
9. test con Pd/pDVB-SO₃H in metanolo e test con Pd/pDVB-SO₃H in soluzione metanolica di acetonitrile al 10%;
10. test in solo metanolo, test in una soluzione al 10% di acetonitrile in metanolo e test in metanolo senza flusso di H₂.

Si riporta il test con pDVB-SO₃H in metanolo e il test con Pd/pDVB-SO₃H in metanolo in Figura 62.

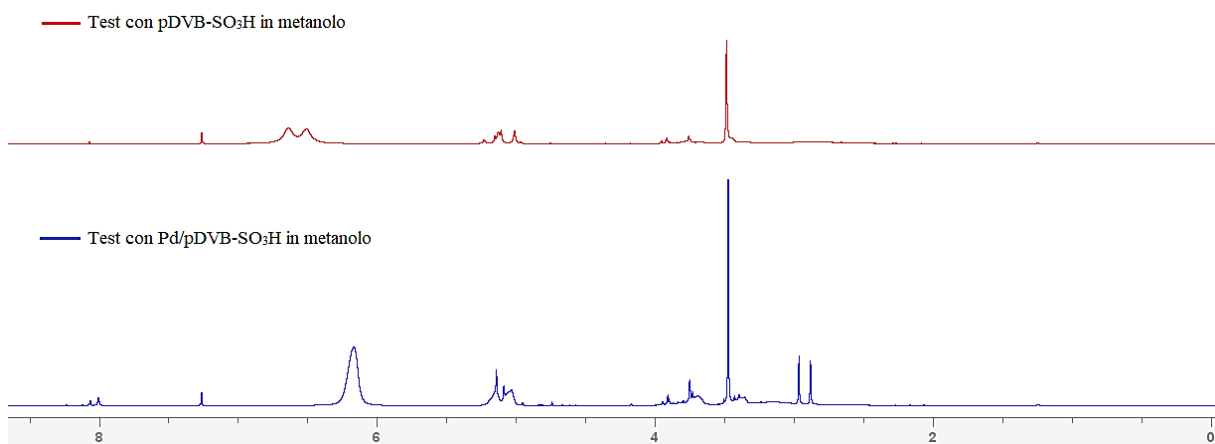


Figura 62 - In blu, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test *in-situ* con Pd/pDVB-SO₃H in metanolo. In rosso, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test *in-situ* con pDVB-SO₃H in metanolo

Sono sempre presenti segnali a circa 8 ppm, dovuti a derivati dell'acido formico. Il singoletto allargato a 6.17 ppm (spettro blu con Pd) e il probabile doppietto a 6.58 ppm (spettro rosso con la resina tal quale) potrebbero essere dovuti al gruppo OH di qualche alcol formato dalla reazione di sintesi diretta. A differenza dello spettro della miscela di reazione nel test *ex-situ* con pDVB-SO₃H (Figura 56), non sono presenti segnali relativi a derivati aldeidici a ~ 9.7-9.8 ppm. Anche nel prodotto *in-situ*, la moltitudine di segnali tra 2.0 ppm a 5.4 è difficile da attribuire, a causa della quantità elevata di specie differenti che si formano in presenza di luce UV.

Si riporta il test con Pd/pDVB-SO₃H in metanolo e il test con Pd/pDVB-SO₃H in soluzione metanolica di acetonitrile al 10% in Figura 63.

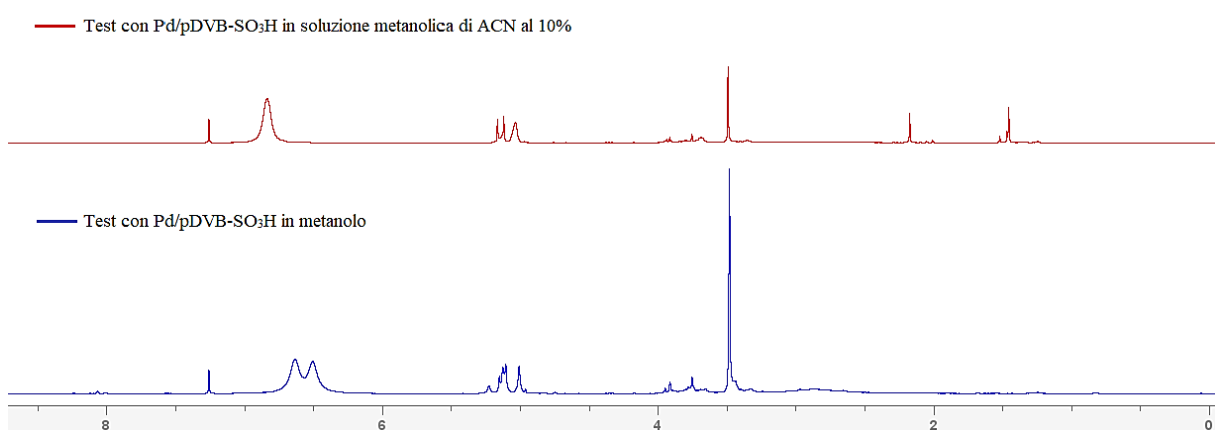


Figura 63 - In blu, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test *in-situ* con Pd/pDVB-SO₃H in metanolo. In rosso, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del residuo di degradazione del test *in-situ* con Pd/pDVB-SO₃H in soluzione metanolica di acetonitrile al 10%

I segnali relativi ai prodotti che si formano nei due test sono simili, tranne quelli a 2.18 ppm e a ~ 1.50 ppm, presenti solo nello spettro con acetonitrile (spettro rosso): ciò potrebbe indicare un maggior numero di prodotti non volatili formati in presenza di ACN, a indicare una più

marcata attività radicalica in presenza di irraggiamento UV, favorita da tale solvente e dal flusso di O₂ nel reattore. Anche in questo caso, nello spettro della miscela di reazione ottenuta dal test condotto in metanolo (spettro blu) sono presenti bande larghe a 6.57 ppm, mentre nello spettro del test con acetonitrile si osserva un singolo picco allargato a 6.84 ppm. A circa 8 ppm, si registrano segnali deboli nello spettro in assenza di promotore, mentre sono quasi assenti in presenza di ACN: ciò indica che utilizzando acetonitrile come promotore di selettività si ha una minor produzione di acido formico e derivati.

Per concludere, in Figura 64 si riporta il test in solo metanolo, il test in una soluzione al 10% di acetonitrile in metanolo e il test in metanolo senza flusso di H₂.

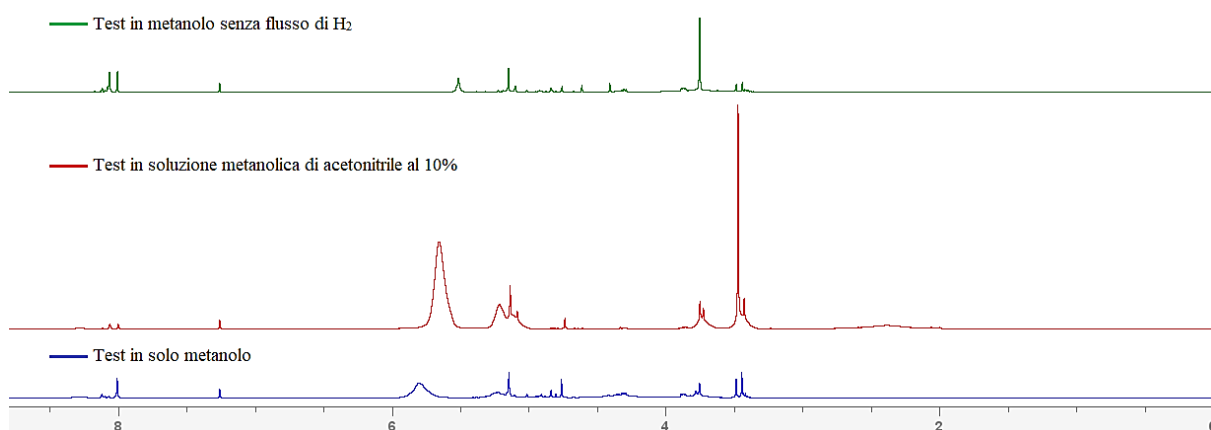


Figura 64 - In blu, lo spettro ¹H-NMR del residuo di degradazione del test in-situ con solo metanolo. In rosso, lo spettro ¹H-NMR del residuo di degradazione del test in-situ in una soluzione metanolica di acetonitrile al 10%. In verde, lo spettro ¹H-NMR del residuo di degradazione del test in-situ con solo metanolo in assenza di flusso di H₂

Rispetto al test *ex-situ* in solo metanolo (Figura 59, spettro verde), si nota che in presenza dei flussi di H₂ e O₂ si formano meno prodotti non volatili misurati con l'NMR. Anche i segnali a 8 ppm relativi a derivati dell'acido formico sono meno intensi rispetto al test *ex-situ*. Confrontando invece gli spettri di Figura 64, in presenza di acetonitrile non si osservano segnali deboli a circa 9.7-9.8 ppm, relativi a derivati della formaldeide. In Figura 65 si riporta un ingrandimento della zona 9.6-10.0 ppm, in modo da evidenziare la presenza di segnali deboli negli spettri del residuo di degradazione del solo metanolo (spettro blu) e del metanolo senza flusso di H₂ (spettro verde).

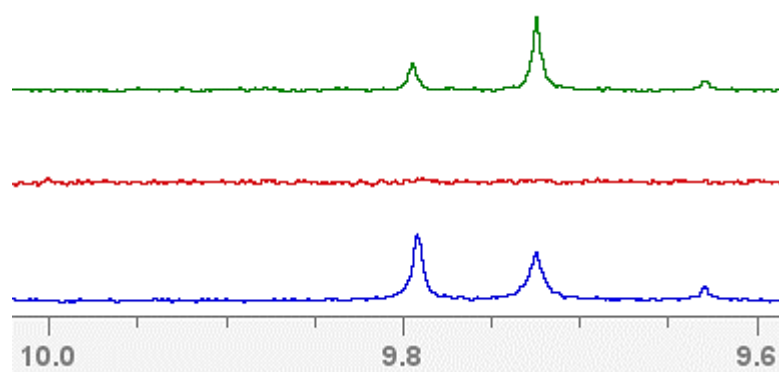


Figura 65 - Ingrandimento nella zona tra 9.6 ppm e 10.0 ppm degli spettri $^1\text{H-NMR}$ di Figura 64

Inoltre, sempre in presenza di ACN, i segnali a 8 ppm sono meno intensi: ciò indica una minor produzione di derivati carbossilici rispetto al test catalitico condotto in solo metanolo. In generale, lo spettro è più pulito anche nella regione centrale, tra 4.0 ppm e 5.4 ppm, e questo indica che l'acetonitrile è direttamente coinvolto nell'intercettare i radicali prodotti dalla fotolisi del metanolo. Questa circostanza è in accordo con la quantità più limitata di H_2 prodotto quando, in condizioni di irraggiamento UV, si aggiunge acetonitrile al metanolo (Paragrafo 3.12.1). Inoltre, si osserva un singoletto allargato a 5.80 ppm, 5.66 ppm e 5.52 ppm rispettivamente per il test in solo metanolo, in una soluzione al 10% di acetonitrile in metanolo e in solo metanolo senza flusso di H_2 ; questo segnale è dovuto probabilmente a un gruppo OH di un alcol terziario, oppure al protone di un gruppo NH di un prodotto di idrolisi dell'acetonitrile, nel caso del test condotto con il promotore. In acetonitrile si osserva anche la comparsa di un picco molto allargato a 2.39 ppm, verosimilmente riconducibile a un protone legato ad un atomo di azoto.

3.13.2 Analisi multivariata IR

I supporti polimerici e i relativi catalizzatori di palladio utilizzati in questo lavoro di Tesi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR prima e dopo reazione e gli spettri risultanti sono stati analizzati mediante analisi multivariata per studiare l'effetto delle diverse condizioni di reazione sui materiali e, di conseguenza, sul processo di produzione di H_2O_2 . La preparazione dei campioni per l'analisi IR è descritta al Paragrafo 5.8.3. Tutti i campioni sono stati analizzati allo stato solido in pastiglie di KBr.

In questo lavoro di Tesi, gli spettri IR vengono raccolti in assorbanza (A) (Equazione 43):

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (43)$$

dove la Trasmittanza, T , è il rapporto tra la potenza radiante trasmessa da un campione e la potenza radiante incidente sul campione.¹³⁰

Si riportano in Figura 66 gli spettri infrarossi dei supporti pDVB-SO₃H e pDVB tal quali, appartenenti al lotto 24.

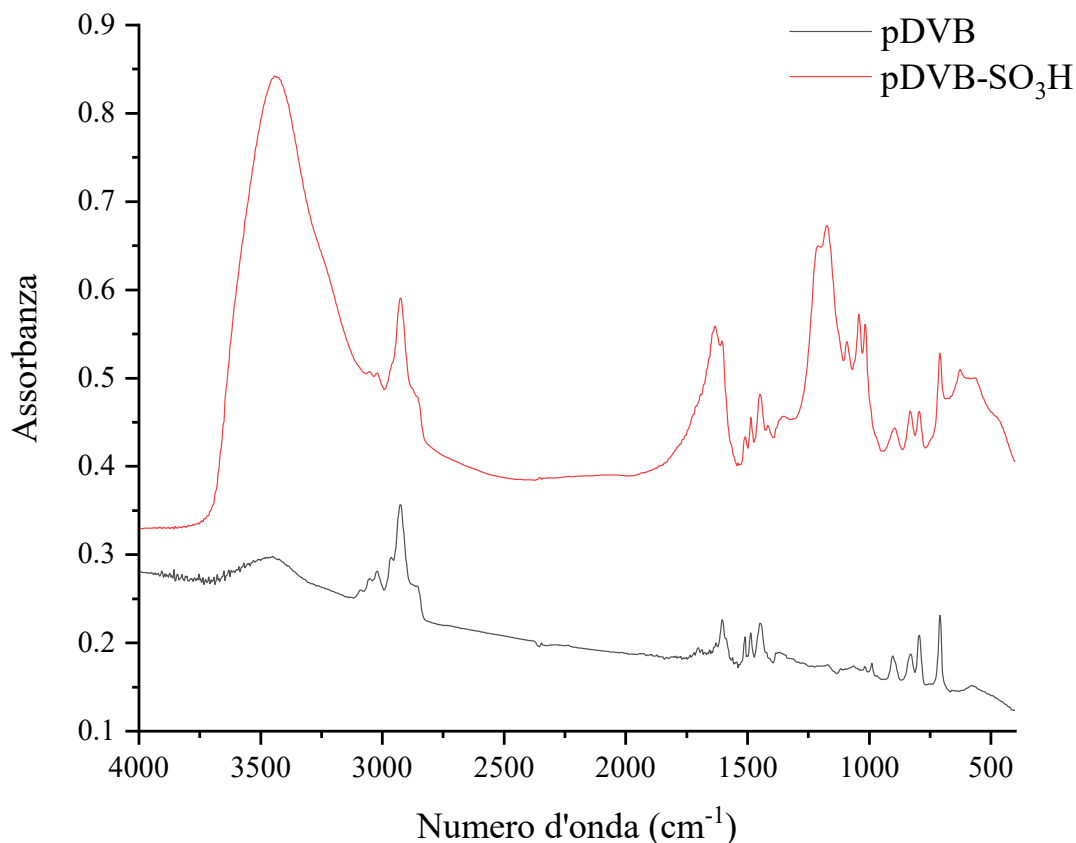


Figura 66 - Spettri IR di pDVB-SO₃H lotto 24.2 (linea rossa) e pDVB lotto 24 (linea nera)

Dagli spettri di Figura 66 si nota chiaramente la presenza di una banda molto intensa e allargata nella regione compresa tra 3600 cm⁻¹ e 3100 cm⁻¹, dovuta allo *stretching* OH del gruppo solfonico. Queste bande allargate potrebbero essere dovute anche alle vibrazioni di *stretching* dei gruppi OH dell'acqua, presente nei campioni a causa dell'umidità dell'aria. Tuttavia, l'eventuale presenza di acqua dev'essere molto limitata, in quanto è assente il segnale allargato di *bending* di H₂O a 1642 cm⁻¹. Un ulteriore segnale caratteristico del gruppo -SO₃H cade a 1220 cm⁻¹ (*stretching*), che si sovrappone agli assorbimenti dovuti ai modi vibrazionali di *bending* del CH aromatico. Il segnale dovuto allo *stretching* C-S cade a 715 cm⁻¹ ma non è identificabile nel caso in cui lo zolfo sia legato a un sistema aromatico. I modi vibrazionali del gruppo C-S accoppiano fortemente con i modi vibrazionali dell'anello benzenico, rendendo impossibile definire un segnale caratteristico. La banda centrata a 1600 cm⁻¹ è dovuta ai modi

vibrazionali della catena carboniosa dell'anello aromatico (*breathing*) e si allarga notevolmente a seguito della solfonazione.¹²⁸

Osservando lo spettro del pDVB (linea nera) si notano 2 segnali di media intensità centrati rispettivamente a 1600 cm⁻¹ e 1450 cm⁻¹ che potrebbero essere riconducibili alla presenza di gruppi carbonilici. Tuttavia, la natura di questi segnali potrebbe essere dovuta anche a fenomeni di combinazione e *overtone* dei modi vibrazionali di *bending* del CH aromatico fuori dal piano.^{127,131}

I principali segnali relativi ai modi vibrazionali e le rispettive assegnazioni sono riassunti in Tabella 18.

Tabella 18 - Segnali diagnostici dei materiali stirenici solfonici analizzati, con le relative assegnazioni

Picco/Banda [cm ⁻¹]	Assegnazione
3435	vibrazione di <i>stretching</i> del gruppo OH
3050, 3020	vibrazioni di <i>stretching</i> =C-H
2926, 2855	vibrazioni di <i>stretching</i> del gruppo CH ₂
1599, 1495, 1413	vibrazioni di <i>stretching</i> dello scheletro dell'anello benzenico
1451	vibrazione di <i>scissoring</i> del gruppo CH ₂
1348	vibrazione di <i>stretching</i> antisimmetrico dei legami S=O
1033	vibrazione di <i>stretching</i> simmetrico dello ione -SO ₃
1126, 1097	vibrazione nel piano dello scheletro dell'anello benzenico. Bande caratteristiche degli anelli benzenici disostituiti
1016	vibrazioni di <i>bending</i> nel piano dei gruppi CH dell'anello benzenico
836, 831	vibrazione fuori dal piano delle coppie di gruppi CH nell'anello benzenico p-sostituito (rispetto all'acido p-toluensolfonico, 817 cm ⁻¹)
772	vibrazione fuori dal piano dei quattro gruppi CH dell'anello benzenico o-sostituito (termine di paragone, 765 cm ⁻¹ per l'acido o-toluensolfonico)

Sono stati raccolti anche gli spettri IR dei catalizzatori ottenuti a seguito della riduzione con idrogeno. A titolo di esempio, si riportano gli spettri del supporto catalitico pDVB-SO₃H e del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H tal quali, appartenenti al lotto 24.2 (Figura 67).

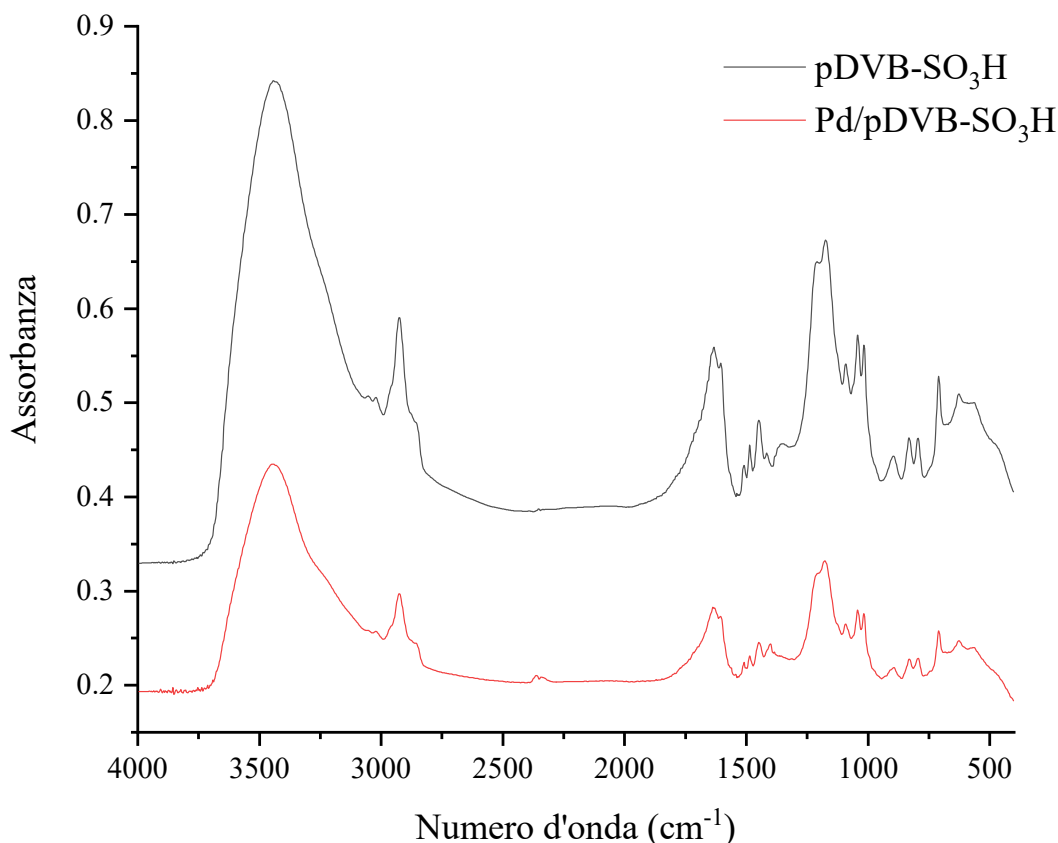


Figura 67 - Spettri IR di pDVB-SO₃H del lotto 24.2 (linea nera) e del corrispondente catalizzatore di palladio lotto 24.2.2 (linea rossa)

Come atteso, gli spettri del supporto polimerico e del catalizzatore di palladio corrispondente sono molto simili e non è facile descrivere le differenze tra i due campioni. Tuttavia, si nota che lo spettro IR del catalizzatore differisce da quello del supporto catalitico per la presenza di un segnale debole a 1400 cm⁻¹, che corrisponde al *bending* dello ione ammonio che si forma durante la metallazione del supporto catalitico. Infatti, il palladio tetramminosolfato utilizzato come precursore contiene 4 leganti NH₃ per ogni centro di Pd(II), che vengono liberati durante la riduzione e reagiscono con i gruppi solfonici per formare i corrispondenti sali di ammonio (Equazione 26). Sulla base della spettroscopia IR non si individuano ulteriori modifiche chimiche a carico dei catalizzatori, rispetto ai supporti.

Per analizzare nel dettaglio eventuali differenze presenti nei vari spettri, si procede con l'analisi multivariata degli spettri IR raccolti. In particolare, sono stati analizzati 20 spettri relativi a campioni di test effettuati in questo lavoro di Tesi e in lavori di Tesi precedenti. In Tabella 19 si riporta l'elenco dei campioni analizzati e il numero identificativo (da 1 a 20).

Tabella 19 - Campioni analizzati mediante analisi multivariata

Numero campione	Descrizione campione
1	Pd/pDVB-SO ₃ H dopo reazione (test <i>in-situ</i>) - decomposizione di H ₂ O ₂
2	Pd/pDVB-SO ₃ H dopo reazione (test <i>in-situ</i>)
3	Pd/pDVB-SO ₃ H dopo reazione (test <i>in-situ</i>) - decomposizione di H ₂ O ₂ in atmosfera di ossigeno
4	pDVB-SO ₃ H dopo reazione in MeOH (test <i>ex-situ</i>)
5	pDVB-SO ₃ H dopo reazione (test lungo <i>in-situ</i>)
6	Pd/pDVB-SO ₃ H dopo reazione in ACN10% (test <i>in-situ</i>)
7	pDVB-SO ₃ H dopo reazione in ACN10% (test <i>ex-situ</i>)
8	K2621 dopo reazione in MeOH (test <i>ex-situ</i>)
9	Pd/pDVB-SO ₃ H dopo reazione in DMF25% (test <i>in-situ</i>)
10	Pd/pDVB-SO ₃ Na dopo reazione in MeOH con Mg(NO ₃) ₂ (test <i>in-situ</i>)
11	Pd/pDVB-SO ₃ Na dopo reazione in ACN10% (test <i>in-situ</i>)
12	Pd/pDVB-SO ₃ H dopo reazione in DMF10% (test <i>in-situ</i>)
13	Pd/pDVB-SO ₃ H dopo reazione in DMF10% (test <i>in-situ</i> con UV)
14	Pd/pDVB-SO ₃ H dopo reazione in DMSO10% (test <i>in-situ</i>)
15	K1221/H ⁺ tal quale
16	K2621 tal quale
17	Pd/pDVB-SO ₃ H tal quale (lotto 24.2.2)
18	pDVB-SO ₃ H tal quale (lotto 24.2)
19	pDVB tal quale (lotto 24)
20	Pd/C dopo reazione in ACN10% (test <i>in-situ</i>) - decomposizione di H ₂ O ₂ in atmosfera di ossigeno

Al fine di ottimizzare il rapporto segnale/rumore degli spettri raccolti (si veda lo scattering degli spettri riportati nelle Figure 66-67), gli spettri sono stati pretrattati con SNV (Paragrafo 1.7.3). Tale funzione non modifica in modo sostanziale i dati grezzi originali, ma ha lo scopo di migliorare la qualità dei dati ottenuti. Il pretrattamento compatta gli spettri, eliminando quasi totalmente gli effetti di scattering. È inoltre interessante notare come gli spettri di campioni diversi siano apparentemente molto simili (Figura 67): le differenze tra gli spettri IR raccolti sono piccole ed è difficile coglierle analizzando gli spettri picco a picco. L'analisi multivariata permette di individuare proprio queste piccole variazioni e di estrarre informazioni circa la diversa natura dei materiali utilizzati.

In Figura 68 si riporta il *loading plot* in forma lineare, in cui sono visualizzati i coefficienti nella combinazione lineare per la creazione delle due componenti principali, PC1 e PC2.

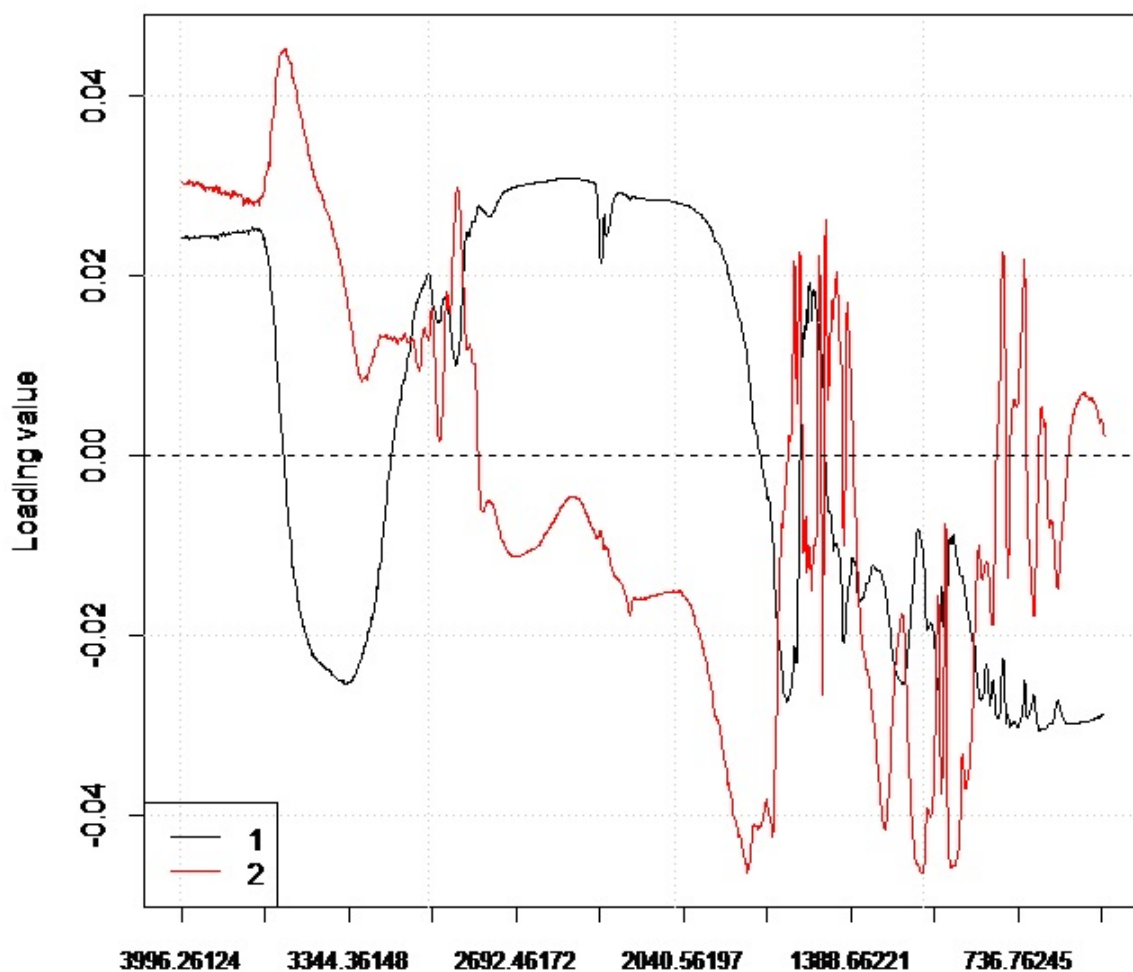


Figura 68 - Loading plot lineare per le prime due componenti principali

I risultati spettroscopici vengono processati tramite PCA con il software *Chemometric Agile Tool* (CAT), basato sul linguaggio di programmazione "R", reso disponibile da R. Leardi, C. Melzi e G. Polotti dell'Università degli Studi di Genova.¹³² In Figura 69 si riportano gli spettri IR processati tramite PCA: i risultati dell'analisi dei campioni contenenti nanoparticelle di Pd sono riportati in colore rosso, mentre quelli privi di Pd sono riportati in blu.

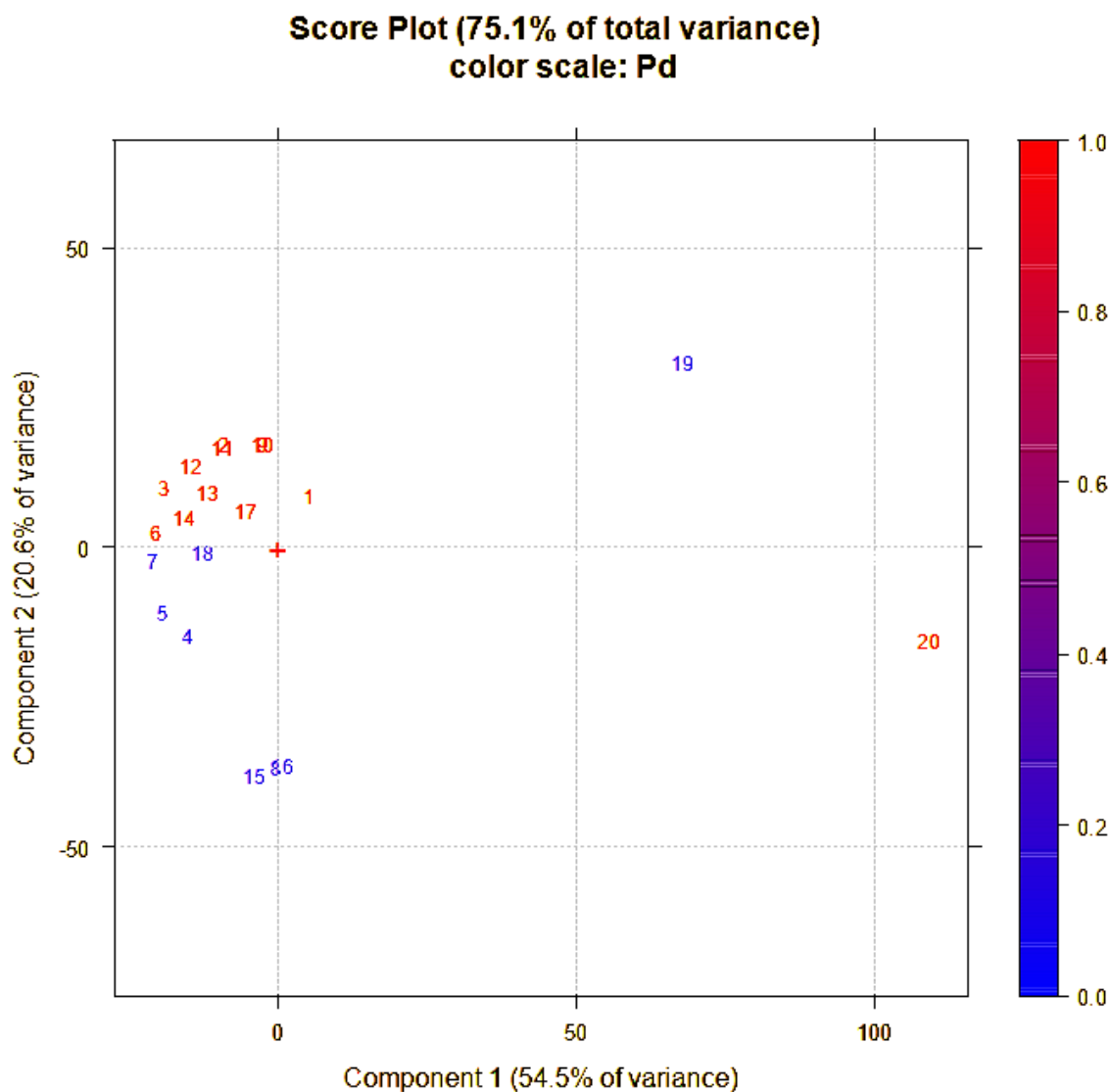


Figura 69 - Score plot applicando la PCA sui dati pretrattati con la trasformazione SNV. In rosso sono riportati i risultati dell'analisi dei catalizzatori contenenti Pd, mentre il colore blu si riferisce ai catalizzatori privi di Pd

È interessante osservare che gli spettri dei campioni di Pd/pDVB-SO₃H recuperati da diversi test catalitici e tal quale si trovano nello *score plot* a valori positivi di PC2, mentre i campioni di resine tal quali (privi di Pd), ovvero pDVB-SO₃H o altre resine solfoniche poli(stirene-divinilbenzene), si trovano a valori negativi di PC2. Tale risultato è sorprendente, in quanto osservando gli spettri dei materiali Pd/pDVB-SO₃H e del pDVB-SO₃H di Figura 67 non si notano differenze particolarmente evidenti (conclusioni analoghe possono essere ottenute considerando tutti gli spettri IR raccolti). Inoltre, nello *score plot* il campione 19, relativo al solo pDVB non solfonato, e il campione 20 di Pd/C cadono a valori di PC1 molto diversi rispetto agli spettri di tutti gli altri campioni, confermando che i loro spettri IR presentano segnali differenti rispetto a tutti gli altri campioni. Questo risultato è molto ragionevole, in quanto pDVB e Pd/C sono gli unici due campioni privi di gruppi solfonici. Poiché non sono

presenti nel medio IR modi vibrazionali riconducibili alle nanoparticelle di Pd, le principali differenze tra i campioni contenenti Pd e i supporti tal quali sono da attribuire a cambiamenti della matrice polimerica avvenuti durante i processi di metallazione e riduzione del precursore metallico. Tali processi (Paragrafo 5.3.3), che comprendono reazioni di scambio ionico sul polimero acido e riduzione del Pd(II) a Pd(0) con H₂, introducono piccole differenze negli spettri IR, difficilmente identificabili con un'analisi picco a picco, ma diagnosticabili mediante l'analisi multivariata.

La PCA è stata ottenuta anche su dataset dei catalizzatori prima e dopo reazione, così come sui test in cui sono stati utilizzati co-solventi (ACN, DMF e DMSO). Gli esiti dell'analisi non hanno però consentito di ottenere risultati interessanti, verosimilmente a causa del numero limitato di campioni da analizzare.

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro di Tesi sono stati studiati catalizzatori a base di nanoparticelle di palladio supportati su carbone attivo e su una resina a scambio ionico mesoporosa, per la sintesi diretta del perossido di idrogeno. Sono stati condotti test *ex-situ*, all'interno di tubi di Schlenk in condizioni aerobiche a temperatura e pressione ambiente e test *in-situ* di lunga durata (fino a 4 giorni), utilizzando un reattore semi-batch, con flussi di H₂ e O₂. Nei test sono stati valutati nel tempo il consumo di idrogeno e la quantità di acqua ossigenata prodotta.

Parte importante del lavoro di Tesi ha riguardato lo studio dell'effetto dell'irraggiamento UV sulla reazione di sintesi diretta. Inoltre, sono stati studiati promotori innovativi della selettività per la reazione, sia in assenza di luce UV che in condizioni di irraggiamento UV. Questi promotori, acetonitrile, N,N-dimetilformammide e dimetilsolfossido, sono interessanti dal punto di vista tecnologico poiché aumentano le prestazioni della reazione di interesse, non corrodono le pareti di acciaio dei reattori industriali (a differenza dei bromuri), sono economici, inerti verso molti substrati organici ossidabili e loro prodotti di ossidazione, come le olefine e i corrispondenti epossidi.

In generale, gli esperimenti condotti hanno evidenziato chiaramente che il supporto catalitico ha un ruolo fondamentale nella sintesi del perossido di idrogeno. In particolare, i test *ex-situ* senza luce UV hanno mostrato una produzione piccola ma misurabile di H₂O₂ in metanolo, soprattutto utilizzando carbone attivo o pDVB-SO₃H. Tale risultato è stato confermato nel reattore semi-batch. Rispetto ad altre tipologie di resine, il polidivinilbenzene solfonato produce maggiori quantità di perossido di idrogeno: ciò può essere attribuito al grado di reticolazione estremamente elevato, che rende maggiormente tensionate le catene e ne aumenta la reattività. Si può quindi affermare che il supporto tal quale partecipa attivamente alla produzione di acqua ossigenata. Inoltre, la presenza di promotori della selettività in soluzione, come acetonitrile o acido bromidrico, favorisce una maggiore produzione di H₂O₂ rispetto al solo metanolo.

I risultati dei test *ex-situ* in condizioni di irraggiamento UV hanno mostrato un aumento nella produzione di H₂O₂ di circa un ordine di grandezza rispetto a quella ottenuta negli stessi test *ex-situ* senza irraggiamento UV. Anche in questo caso, il materiale pDVB-SO₃H ha confermato le sue migliori prestazioni. Utilizzando promotori della selettività, in particolare acetonitrile (10% v/v), la quantità di acqua ossigenata prodotta è di due ordini di grandezza superiore rispetto ai test senza luce UV.

Per quanto riguarda i test *in-situ* con il supporto pDVB-SO₃H tal quale in metanolo, i risultati hanno confermato le evidenze dei test *ex-situ*, ovvero una produzione significativa di H₂O₂ in

condizioni di irraggiamento UV. Inoltre, nel reattore semi-batch sono stati condotti test anche in assenza di supporto e catalizzatore, in condizioni di irraggiamento UV, al fine di valutare il ruolo del solvente nella reazione di sintesi di H₂O₂: è stato osservato che dal solo metanolo si ottiene una quantità apprezzabile di H₂O₂ (3.16 mmol) e una produzione di H₂ di 17.9 mmol. Il miglior co-solvente è risultato essere l'acetonitrile, utilizzato in soluzione metanolica con una concentrazione del 10% v/v: infatti, si è osservato un incremento nella produzione di H₂O₂ di circa 1 mmol rispetto al test condotto in solo metanolo. Questo risultato indica che l'acetonitrile aumenta la selettività del processo. N,N-dimetilformammide e dimetilsolfossido, nelle stesse condizioni, hanno prodotto rispettivamente 1.35 mmol e 0.61 mmol. Inoltre, ad eccezione dei test in DMF, in tutti gli esperimenti *in-situ* condotti in presenza di irraggiamento UV, anche in presenza di Pd/pDVB-SO₃H, è stata osservata una produzione netta di H₂, anziché un consumo. Ulteriori studi hanno dimostrato che l'idrogeno prodotto deriva dalla rottura del legame C-H del metanolo causata dall'irraggiamento UV.

Infine, sono stati effettuati test *in-situ* utilizzando il catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H sia in condizioni di irraggiamento UV sia senza UV. Gli studi hanno dimostrato una maggiore produzione di H₂O₂ in irraggiamento UV, confermando che il miglior promotore di selettività per il catalizzatore è l'acetonitrile, utilizzato in soluzione metanolica in concentrazione del 10% v/v. Invece, in presenza di luce UV, l'utilizzo di DMSO come promotore della selettività peggiora sia l'attività del catalizzatore (conversione e TOF) sia, complessivamente, la produttività e la selettività verso il perossido di idrogeno.

I risultati degli esperimenti condotti in presenza di acetonitrile e la caratterizzazione del catalizzatore Pd/pDVB-SO₃H eseguita prima e dopo tali esperimenti suggeriscono che tale co-solvente promuova la selettività del catalizzatore mediante un meccanismo di "rilascio e cattura" della fase di palladio. Tale meccanismo si basa sulle proprietà leganti dei solventi coordinanti verso il Pd(II), che possono formare complessi cationici del tipo [PdL₄]²⁺, con L = ACN, DMF e DMSO (in particolare [Pd(CH₃CN)₄]²⁺ con acetonitrile). Tali complessi rimangono all'interno del supporto catalitico grazie alle proprietà scambiatrici del pDVB-SO₃H e il Pd(II) può essere ridotto nuovamente a Pd(0) dall'idrogeno presente in soluzione. Questo meccanismo avviene continuamente durante la reazione e porta alla ricostruzione della fase metallica rimuovendo i siti più attivi, responsabili dell'idrogenazione del perossido di idrogeno ad acqua.

È interessante notare che la maggior produttività e selettività dei catalizzatori supportati su pDVB-SO₃H può essere associata, oltre alla sua struttura mesoporosa, anche alla reattività del

polimero stesso, il quale favorisce la formazione di perossidi in soluzione soprattutto in condizioni di irraggiamento UV. Lo sviluppo di specie ossidate è stata confermata mediante analisi spettrometrica $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ dei residui di degradazione: la maggior parte dei campioni analizzati presenta segnali relativi a derivati di acidi carbossilici semplici, come formiati, nonché residui aldeidici, alcoli complessi e composti ossidati contenenti ossigeno.

Inoltre, le evidenze sperimentali finora raccolte con i sistemi catalitici basati su pDVB-SO₃H sono in accordo con i meccanismi di reazione riportati per la sintesi del cumene idroperossido (processo Hock). Tuttavia, non è semplice identificare con certezza la natura e il ruolo delle specie chimiche coinvolte, le quali potrebbero influenzare direttamente la sintesi del perossido di idrogeno in base alle condizioni di reazione. L'analisi degli spettri NMR dei catalizzatori e dei supporti polimerici utilizzati hanno ulteriormente confermato la reattività del pDVB-SO₃H nelle condizioni di DS, come indicato dalla formazione di nuovi picchi negli spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ in seguito a un test catalitico.

L'analisi multivariata ha permesso di riconoscere la natura del catalizzatore utilizzato, in quanto con l'utilizzo della tecnica PCA è stata ottenuta una netta separazione dei catalizzatori contenenti palladio rispetto a quelli privi di nanoparticelle metalliche. Per ottenere informazioni più dettagliate anche sull'effetto dei solventi coordinanti, questa metodologia di analisi degli spettri dovrà essere applicata a un numero più elevato di campioni.

In conclusione, le evidenze sperimentali raccolte in questo lavoro di Tesi sono utili per lo sviluppo di nuovi catalizzatori supportati su pDVB-SO₃H, per la sintesi del perossido di idrogeno, grazie all'ottimizzazione della natura del materiale e all'incremento dell'attività radicalica promossa dall'irraggiamento UV. L'evidente reattività del supporto polimerico pone le basi per studi futuri, focalizzati sia sull'ottimizzazione delle prestazioni catalitiche, che sulla razionalizzazione della natura delle specie e dei meccanismi che portano alla formazione di H₂O₂. Lo sviluppo di impianti per la sintesi diretta del perossido di idrogeno su piccola scala richiede sistemi catalitici altamente selettivi e può, perciò, essere notevolmente incentivato dalla disponibilità di nuovi catalizzatori che sfruttano la reattività sia delle nanoparticelle di palladio che del supporto polimerico.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti

In Tabella 20 sono riportati i reagenti e i solventi utilizzati in questo lavoro di Tesi.

Tabella 20 - Reagenti e solventi utilizzati nel lavoro di Tesi

Reagente	Formula	Densità [g/mL]	PM [g/mol]	Produttore
Tetraidrofurano per HPLC ($\geq 99.9\%$)	C ₄ H ₈ O	0.888	72.11	Sigma-Aldrich
Metanolo per HPLC ($\geq 99.9\%$)	CH ₃ OH	0.792	32.04	Carlo Erba
Acetonitrile per HPLC ($\geq 99.5\%$)	CH ₃ CN	0.786	41.05	Carlo Erba
Acetone tecnico	CH ₂ COCH ₃	0.79	58.08	VWR Chemicals
2-propanolo per HPLC (99.5%)	CH ₃ CH(OH)CH ₃	0.786	60.10	VWR Chemicals
1,2-dicloroetano ($\geq 99.5\%$)	C ₂ H ₄ Cl ₂	1.256	98.9	Aldrich
Divinilbenzene (80%)	C ₁₀ H ₁₀	0.954	130.19	Sigma-Aldrich
Acido solforico (96-98%)	H ₂ SO ₄	1.84	98.08	Sigma-Aldrich
Acido cloridrico ($\geq 37\%$)	HCl	1.2	36.46	Sigma-Aldrich
Acido nitrico ($\geq 65\%$)	HNO ₃	1.840	63.01	Sigma-Aldrich
Acido cloridrico (Normex, 0.1 M)	HCl	-	36.46	Titolchimica
Acido bromidrico (48%)	HBr	1.49	80.92	Fluka
Solfato di titanile (~5%) in soluzione di acido solforico (27-31%)	TiOSO ₄ /H ₂ SO ₄	1.32	159.94/98.08	Sigma-Aldrich
N,N-dimetilformammide per HPLC ($\geq 99.9\%$)	(CH ₃) ₂ NOCH	0.95	73.09	Carlo Erba
Dimetilsolfossido per GC ($\geq 99.9\%$)	(CH ₃) ₂ OS	1.10	78.13	Sigma-Aldrich
Perossido di idrogeno (30%)	H ₂ O ₂	1.11	34.01	Merck

Idrossido di sodio	NaOH	-	40.00	AlanaR NORMAPUR
Fenolftaleina 1% in etanolo	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	0.85	318.33	Merck
Glicole etilenico (>89% w/w)	HOCH ₂ CH ₂ OH	1.11	62.07	-
Allumina neutra	Al ₂ O ₃	-	101.96	Merck
Molibdato di sodio	Na ₂ MoO ₄	-	205.92	Sigma-Aldrich
Ioduro di potassio	KI	-	166.00	Sigma-Aldrich
Azobisisobutirronitrile (98%)	[(CH ₃ CN) ₂]N ₂	-	40.00	Sigma-Aldrich
Palladio tetramminosolfato (99.9%)	[Pd(NH ₃) ₄]SO ₄	-	270.65	Alfa Aesar
Palladio, 1% m/m, su carbone attivo eggshell, ridotto	Pd/C	-	-	Alfa Aesar
Nitrato di magnesio esaidrato	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	256.41	Sigma-Aldrich
Cloroformio deuterato (99.8%)	CDCl ₃	1.500	120.38	Sigma-Aldrich
Tetrametilsilano (≥99.9%)	C ₄ H ₁₂ Si	0.64	88.23	VWR Chemicals
Bromuro di potassio (FT-IR grade)	KBr	2.750	119.01	Aldrich
Idrogeno	H ₂	-	2.02	Air Liquide
Ossigeno	O ₂	-	32.00	Air Liquide

5.2 Strumentazione

In Tabella 21 è elencata la strumentazione utilizzata in questo lavoro di Tesi.

Tabella 21 - Strumentazione utilizzata nel lavoro di Tesi

Strumento	Modello
Micro-gascromatografo	Agilent 3000A
Mass-flow controller	Bronkhorst EI-flow select
ICP-OES	Ametek Spectro Genesis
Spettrofotometro UV-Visibile	Varian Cary 100 Bio
NMR	Bruker Avance 300 MHz
Spettrofotometro FT-IR	Bruker Tensor 27
Lampada a mercurio	11SC-1 (numero di serie 90-0012-01)
Titolatore automatico	Brand Tritette

5.3 Sintesi del supporto mesoporoso

In un contenitore di Teflon dal volume di circa 70 mL sono stati inseriti 6 g di divinilbenzene tecnico (purezza 80%), pesati su bilancia tecnica, e un'ancoretta magnetica. A questi, sono stati aggiunti 60 mL di THF purificato da perossidi (Paragrafo 5.3.5), 6 g di acqua deionizzata e 165 mg di AIBN. La soluzione è stata poi lasciata sotto agitazione magnetica per 4 ore. Successivamente, il contenitore di Teflon è stato chiuso e sigillato in un'autoclave di alluminio, la quale è stata scaldata in stufa a 110°C per 3 giorni (72 ore). Il polimero, sotto forma di monolite bianco, è stato estratto dal contenitore, spezzettato in pezzi grossolani con una spatola e lasciato ad asciugare sotto cappa per 15 giorni, al termine dei quali è stata notata una notevole riduzione di volume per l'evaporazione del solvente.

Nel presente lavoro di Tesi sono stati preparati due lotti di polimero, denominati con numerazione progressiva rispetto alle Tesi precedenti. In Tabella 22 sono riportate le quantità di reagenti utilizzati per ciascuna sintesi dei lotti di polimero.

Tabella 22 - Quantità di reagenti utilizzate per le sintesi dei lotti di polidivinilbenzene

Lotto	DVB [g]	THF [mL]	H₂O [g]	AIBN [mg]
23	6.008	60	6.012	167.0
24	6.004	60	6.007	165.2

5.3.1 Solfonazione del polidivinilbenzene

In un reattore di vetro incamiciato, del volume di circa 150 mL, sono stati inseriti circa 2 g di polidivinilbenzene e un'ancoretta magnetica. Con una pipetta Pasteur sono stati aggiunti goccia a goccia 30 mL di 1,2-dicloroetano, in modo da bagnare completamente il polimero. Il reattore è stato chiuso e il polimero è stato lasciato rigonfiare per due ore sotto agitazione magnetica. Successivamente, sono stati aggiunti 100 mL di acido solforico concentrato ed è stato posizionato un refrigerante a bolle sul reattore. Il reattore è stato termostato a 80°C con un bagno riscaldante ad olio diatermico, mantenendo la miscela sotto agitazione magnetica per 3 ore. Durante la solfonazione, il polimero ha assunto una colorazione rosa, che con il procedere della reazione è virata verso il viola scuro. Il reattore è stato lasciato raffreddare a temperatura ambiente e in seguito è stata rimossa la frazione organica surnatante di 1,2-dicloroetano con una pipetta Pasteur. Il polimero solfonato è stato recuperato mediante filtrazione a vuoto su gooch G3 e successivamente è stato lavato con 6 aliquote da 20 mL di H₂SO₄ a concentrazione decrescente (10 M, 5 M, 2.5 M, 1.25 M, 0.625 M e 0.315 M). Infine, il solido è stato lavato con

abbondante acqua deionizzata fino a neutralità delle acque di lavaggio, controllando di tanto in tanto il pH con una cartina tornasole. Completato il lavaggio con acqua, il solido ha assunto un colore marrone chiaro. La resina è stata infine lavata con 100 mL di metanolo e seccata in stufa a 110°C per una notte.

Il prodotto secco ottenuto (pDVB-SO₃H) è stato macinato in un mortaio e setacciato su setacci in acciaio per recuperare la frazione granulometrica compresa tra 180 µm e 400 µm e con dimensioni inferiori a 180 µm. La frazione del polimero con granulometria compresa tra 180 µm e 400 µm è stata trasferita in un ditale di cellulosa e inserita all'interno di un estrattore Soxhlet, in modo tale da essere lavata in continuo con metanolo.

L'apparato è costituito da un pallone di 500 mL riempito a metà con metanolo, che è stato inserito in un isomantello impostato alla potenza minima di riscaldamento. Nel collo del pallone è stato inserito l'estrattore Soxhlet contenente il ditale con la resina, su cui è stato applicato un refrigerante a bolle. Il materiale è stato lavato per una notte e successivamente è stato trasferito dal ditale in un cristallizzatore per essere seccato in stufa a 110°C una notte.

In Tabella 23 sono riportati i dettagli delle solfonazioni effettuate in questo lavoro di Tesi.

Tabella 23 - Dettagli delle reazioni di solfonazione svolte in questo lavoro di Tesi. Tutte le sintesi sono state condotte utilizzando 30 mL di DCE e 100 mL di acido solforico concentrato

Lotto	Solfonazione	pDVB [g]
23	1	2.0012
23	2	2.0740
24	1	2.1680
24	2	2.0102
24	3	2.0188

5.3.2 Determinazione della carica acida del polidivinilbenzene solfonato

La carica acida del polidivinilbenzene solfonato è stata determinata mediante titolazione di ritorno, utilizzando la frazione di resina con particelle di dimensione inferiore a 180 µm.

Circa 100 mg di resina solfonica, pesati esattamente, sono stati trasferiti in una beuta da 50 mL con collo smerigliato. È stata preparata una soluzione 0.1 M di NaOH in un matraccio da 100 mL e sono stati trasferiti 10 mL di questa soluzione nella beuta contenente la resina pesata; altri 10 mL sono stati trasferiti in una beuta da 50 mL vuota. Le beute sono state chiuse con tappi di vetro ingrassati con grasso siliconico e parafilm e mantenute sotto agitazione orbitalica per una notte. Successivamente, sono stati preparati 100 mL di una soluzione di HCl 0.1 M a partire da una soluzione 1 M di HCl Normex. Entrambe le soluzioni basiche sono state titolate con la

soluzione di HCl 0.1 M mediante titolazione di ritorno, utilizzando come indicatore cinque gocce di una soluzione di fenolftaleina 1% in alcol etilico.

Dalla titolazione della soluzione di NaOH è stata ottenuta la sua concentrazione, con cui è stato poi possibile ricavare la capacità di scambio del supporto polimerico tramite il volume di HCl necessario per titolare la soluzione basica in cui è stata sospesa la resina. La capacità di scambio è stata determinata con l'Equazione 44:

$$Capacità\ di\ scambio = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{m_{pDVB-SO_3H}} \quad (44)$$

dove C_{NaOH} e C_{HCl} sono, rispettivamente, le concentrazioni delle soluzioni di NaOH e HCl espresse in mol/L utilizzate nelle titolazioni; V_{NaOH} e V_{HCl} sono, rispettivamente, il volume della soluzione di NaOH inserito nella beuta e il volume della soluzione di HCl titolante utilizzato per raggiungere il punto di viraggio; $m_{pDVB-SO_3H}$ è la massa della resina solfonica pesata per la titolazione.

In Tabella 24 sono riportati i valori di capacità di scambio ottenuti dalle titolazioni effettuate in questo lavoro di Tesi.

Tabella 24 - Dati ottenuti dalle titolazioni acido-base delle resine. Il lotto di resina indicato con "*" non è stato utilizzato nei test catalitici, pertanto non è stata calcolata la sua carica acida mediante titolazione acido-base

Lotto	Massa resina [mg]	C_{NaOH} [mol/L]	V_{HCl} [mL]
23.1	100.4	0.103	7.6
23.2	100.6	0.0988	7.68
24.1*	/	/	/
24.2	100.3	0.108	8.8
24.3	100.0	0.108	8.7

5.3.3 Metallazione e riduzione del polidivinilbenzene solfonato

La resina da metallare, tipicamente circa 0.4 g, è stata fatta rigonfiare in circa 10 mL di acqua deionizzata all'interno di una beuta, in modo tale da bagnarla completamente. La beuta è stata quindi posta sotto agitazione orbitalica per due ore. In seguito, è stata pesata la quantità di $[Pd(NH_3)_4]SO_4$ necessaria per ottenere un catalizzatore all'1% w/w di Pd rispetto al peso del polimero. La quantità di complesso di Pd da pesare è stata calcolata secondo l'Equazione 45:

$$m_{complesso} = \frac{m_{resina} \cdot MM_{complesso}}{100 \cdot MM_{Pd}} \quad (45)$$

dove m_{resina} è la massa pesata di polimero solfonato, $MM_{\text{complesso}}$ è la massa molare del complesso metallico e MM_{Pd} è la massa molare del palladio elementare.

Il complesso metallico è stato sciolto in circa 2 mL di acqua deionizzata e aggiunto alla resina sospesa in acqua nella beuta. La sospensione di resina ottenuta è stata lasciata in agitazione orbitalica per una notte.

Il giorno successivo, la sospensione è stata filtrata a vuoto su filtro gooch G4 e il solido è stato lavato con tre aliquote da 50 mL di acqua deionizzata.

In Tabella 25 sono riportate le quantità di pDVB-SO₃H e di complesso utilizzate per ogni metallazione.

Tabella 25 - Quantità utilizzate per la metallazione di sei lotti di resina, al fine di ottenere catalizzatori con un tenore di Pd dell'1% in peso. Con "" è indicato il lotto di catalizzatore non utilizzato nei test catalitici, in quanto la reazione di riduzione è avvenuta a temperatura ambiente anziché a 65°C per un malfunzionamento della termocoppia*

Lotto	Massa resina [mg]	Massa [Pd(NH₃)₄]SO₄ [mg]
23.1.1	493.2	12.5
23.2.1	397.0	10.2
23.2.2*	451.7	10.6
23.2.3	450.5	11.4
24.2.1	448.5	11.5
24.2.2	435.3	12.0
24.3.1	460.1	12.0

Il materiale ottenuto è stata lavato su filtro gooch G4 con 50 mL di THF precedentemente purificato da perossidi (Paragrafo 5.3.5). Il solido lavato è stato trasferito in un'autoclave di vetro con 50 mL di THF purificato da perossidi e un'ancoretta magnetica. L'autoclave è stata chiusa e l'aria presente all'interno è stata espulsa pressurizzando la camera di reazione a 1.5 bar con H₂ e rilasciando il gas, per tre volte. Dopo aver "lavato" lo spazio di testa, il reattore è stato portato a una pressione di 5 bar e la temperatura è stata impostata a 65°C mediante bagno ad acqua. La reazione di riduzione è stata condotta alla pressione finale di 5 bar a 65°C per 5 ore sotto agitazione magnetica. Al termine della reazione, il reattore è stato sfiatato e lasciato raffreddare. Il solido è stato recuperato mediante filtrazione a vuoto su gooch G4, lavato con 50 mL di THF purificato da perossidi e seccato in stufa a 70°C per una notte. Infine, il catalizzatore, di colore grigio/verde in seguito alla riduzione, è stato trasferito in una Falcon e conservato in essiccatore fino al momento del suo utilizzo nei test catalitici.

5.3.4 Preparazione dei campioni per l'analisi ICP

Le tre aliquote da 50 mL di acqua deionizzata utilizzate per lavare il solido dopo filtrazione a vuoto su filtro gooch G4 sono state recuperate e inserite in un matraccio da 250 mL nel quale sono stati aggiunti circa 6 mL di HCl concentrato e circa 2 mL di HNO₃ concentrato, al fine di formare acqua regia *in-situ*. Il matraccio è stato lasciato aperto senza tappo fino al giorno successivo, per permettere l'allontanamento dei gas prodotti. In seguito, il matraccio è stato portato a volume con acqua deionizzata: la soluzione così ottenuta è pronta per le analisi ICP, dalle quali è possibile calcolare la quantità di palladio presente nella resina per differenza rispetto alla quantità di Pd utilizzata per la metallazione e la quantità di Pd misurata nelle analisi ICP.

In Tabella 26 sono riportati i risultati delle analisi ICP delle acque di metallazione con il relativo valore effettivo di Pd.

Tabella 26 - Risultati delle analisi ICP delle acque di metallazione e relativo valore effettivo del tenore di Pd. Con "" è indicato il lotto di catalizzatore non utilizzato nei test catalitici, in quanto la reazione di riduzione è avvenuta a temperatura ambiente anziché a 65°C per un malfunzionamento della termocoppia*

Lotto	% w/w Pd attesa	Volume soluzione campione [mL]	Pd non scambiato (ICP-OES) [ppb]	% w/w Pd reale
23.1.1	0.987	250	386.3	0.967
23.2.1	1.000	250	n.d.	n.d.
23.2.2*	/	/	/	/
23.2.3	0.972	250	n.d.	n.d.
24.2.1	0.985	250	n.d.	n.d.
24.2.2	1.059	250	n.d.	n.d.
24.3.1	1.002	250	n.d.	n.d.

5.3.5 Purificazione del THF da perossidi

Per rimuovere eventuali perossidi all'interno del THF, è stata utilizzata una colonna per cromatografia alta circa 30 cm di allumina neutra. Piccole aliquote di THF da purificare sono state fatte scorrere lentamente attraverso la colonna e il THF purificato è stato raccolto in un cilindro per essere utilizzato subito dopo la purificazione, in modo da evitare nuovamente la formazione di perossidi.

Prima di ogni utilizzo, è stata verificata l'assenza di perossidi nel THF purificato svolgendo un test colorimetrico. In un becher da 50 mL, sono stati raccolti circa 10 mL di THF purificato, ai quali sono stati aggiunti 2 mL di una soluzione acquosa di Na₂MoO₄ 0.13 g/L e 3 mL di una

soluzione acquosa di KI 10 g/L: in caso di presenza di perossidi, il colore della soluzione vira da incolore a giallo.

5.4 Reattore per i test catalitici *in-situ*

In Figura 70 è riportato lo schema del setup sperimentale utilizzato per i test di sintesi diretta di H_2O_2 .

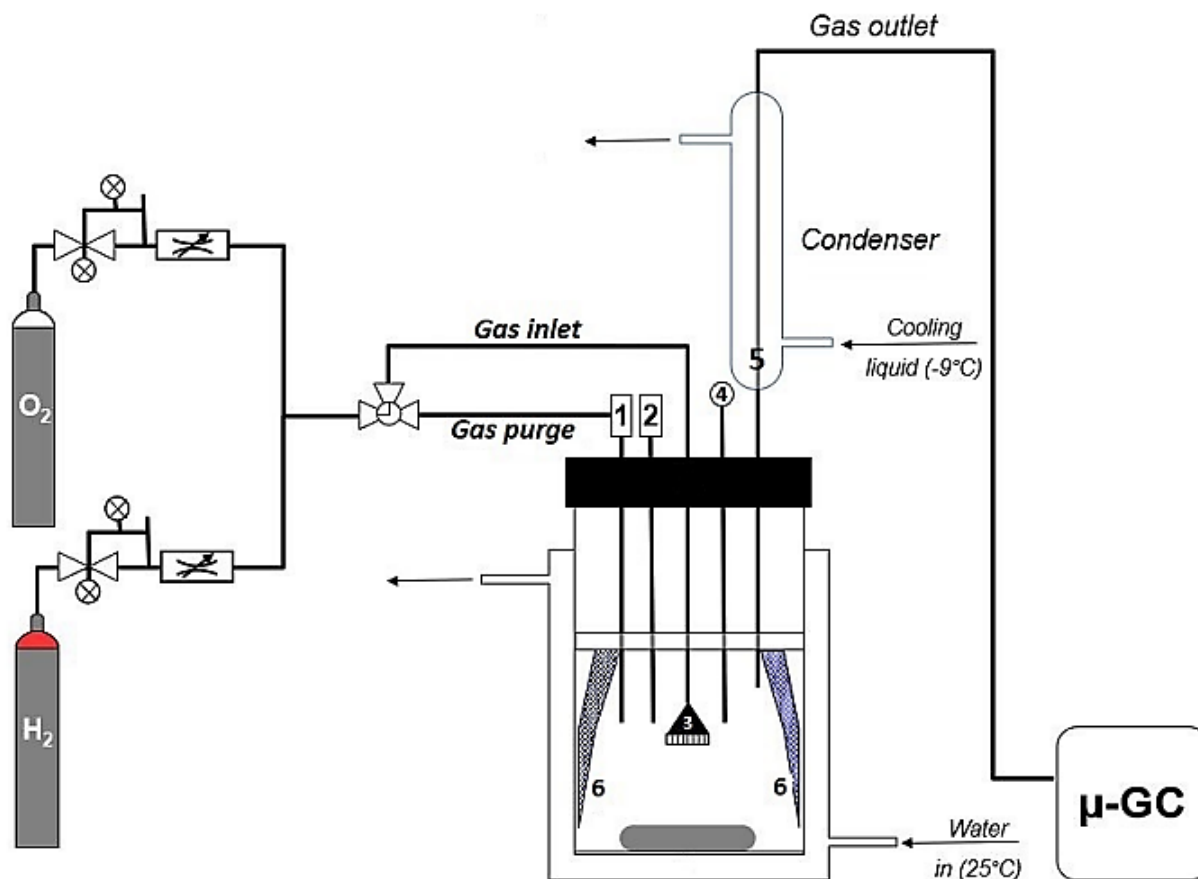


Figura 70 - Schema del setup sperimentale per la sintesi diretta del perossido di idrogeno

Il reattore per la sintesi diretta di H_2O_2 consiste in una bottiglia di vetro incamiciata, dal volume di 500 mL, con tappo a vite al quale è avvitata la testa in Teflon del reattore. Il tappo del reattore presenta cinque fori grazie ai quali è possibile inserire altrettanti elementi all'interno del reattore. La testa in Teflon del reattore utilizzato nei test catalitici condotti con irraggiamento UV presenta un sesto foro (non riportato nello schema di Figura 70), oltre ai cinque citati, adibito all'alloggiamento del tubo di quarzo in cui viene inserita la lampada UV.

I fori permettono l'inserimento di:

1. un tubo in rilsan, equipaggiato all'estremità superiore con un rubinetto di vetro a tre vie e all'estremità inferiore con un setto poroso tramite il quale, utilizzando una siringa di vetro, vengono effettuati i prelievi della miscela di reazione;

2. un secondo tubo in rilsan collegato all'estremità superiore a un rubinetto di vetro che permette l'inserimento del catalizzatore nella miscela di reazione all'inizio del test;
3. un tubo di vetro con un setto poroso in silice all'estremità inferiore, attraverso il quale i gas vengono fluiti nella miscela di reazione;
4. un tubo in rilsan chiuso all'estremità inferiore, che non permette quindi il contatto diretto con la miscela di reazione, utilizzato per misurare la temperatura all'interno del reattore con una termocoppia;
5. un raccordo in vetro, collegato a un refrigerante a serpentina, nella quale scorre una soluzione di glicole etilenico (>89% w/w) mantenuta alla temperatura di -9°C da un criostato esterno;
6. un tubo di quarzo chiuso all'estremità all'interno del quale viene inserita la lampada UV utilizzata per irraggiare la miscela di reazione nei test catalitici condotti con irraggiamento UV (non presente nello schema di Figura 70).

Tutti gli elementi all'interno del reattore sono fissati sulla testa di Teflon con o-ring in viton. Sui tubi all'interno del reattore è fissato un disco in Teflon al quale sono collegati quattro frangiflutti (baffle, Figura 70, 6), necessari a mantenere un moto turbolento all'interno del reattore, impedendo la formazione del vortice che sarebbe causato dalla rotazione dell'ancoretta magnetica alla velocità di 1500 rpm (Figura 70, 7). Nella camicia esterna del reattore viene mandata acqua in continuo, mantenuta a 25°C con un bagno termostatico, al fine di condurre i test catalitici a temperatura controllata.

I gas vengono erogati nel reattore con linee dedicate di H₂ e O₂ (in Figura 70 rispettivamente A e B) e il flusso viene regolato con due mass-flow controller (Figura 70, C), posizionati tra le bombole e il reattore. I gas erogati dai mass-flow controller vengono miscelati e inviati a un rubinetto a tre vie, che permette di direzionarli verso i due setti porosi precedentemente descritti. I gas in uscita dal reattore attraversano un raccordo a T, posto in testa al condensatore a serpentina, e vengono scaricati sotto cappa. Al raccordo è collegato un tubo di acciaio dal diametro di un sedicesimo di pollice, connesso a un micro-gascromatografo (Figura 70, D), che permette l'analisi dei gas in uscita dal reattore.

5.4.1 Test catalitico senza irraggiamento UV

Prima di ogni test catalitico, ogni elemento del reattore è stato lavato con metanolo e lasciato ad asciugare all'aria. Sono stati inseriti i baffle sul tappo in Teflon, che sono stati fissati con un nastro in Teflon, opportunamente reso più sottile ripiegandolo su sé stesso più volte a formare

una spirale. È stata inserita l'ancoretta magnetica al neodimio nel suo alloggiamento circolare e, successivamente, nel reattore. Sono stati misurati 300 mL di solvente per il test catalitico (solitamente metanolo per HPLC) in un matraccio tarato da 300 mL, che sono stati poi inseriti all'interno del reattore, tenendo però da parte una piccola aliquota di solvente (circa 10 mL) per completare l'inserimento del catalizzatore (*vide infra*). Nel caso di test condotti in presenza di solo solvente, senza l'utilizzo di supporti solidi tal quali o di catalizzatore, tutto il volume di solvente è stato inserito all'interno del reattore. Il reattore è stato chiuso, avvitando la testa in senso orario, ed è stato posto sopra un agitatore magnetico, impostato a 1500 rpm. Sono stati collegati i due tubi di alimentazione dei gas ed è stato attivato il bagno ad acqua passante per la camicia esterna del reattore, collegata al bagno termostatico da due tubi in silicone, per termostatare la temperatura di reazione a 25°C. La temperatura viene misurata con una termocoppia, che può essere inserita nella linea 4 (Figura 70). Il criostato che raffredda il gas in uscita dal reattore viene acceso e impostato a -9°C. I gas vengono erogati dai mass-flow controller con un flusso di 1 mL/min di H₂ e 24 mL/min di O₂, in modo da realizzare un rapporto molare tra i due reagenti di 4:96: queste condizioni operative permettono di eseguire i test catalitici in condizioni di non esplosività della miscela gassosa. Il μ -GC è stato impostato in modo tale da campionare la miscela gassosa in uscita dal reattore ogni tre minuti. Prima dell'inizio di ogni test, il reattore è stato lasciato condizionare nelle condizioni descritte per due ore. Nel frattempo, il catalizzatore (100 mg pesati esattamente), preventivamente seccato a 110°C la notte prima di condurre il test, è stato rigonfiato nell'imbuto sopra il rubinetto di vetro per due ore (Figura 70, 2), utilizzando 1-2 mL di solvente tenuti da parte in precedenza.

Dopo aver atteso per circa due ore la stabilizzazione delle aree cromatografiche e la rimozione di ogni traccia di azoto presente nel reattore, il catalizzatore viene inserito nella miscela di reazione all'interno del reattore, lavando il condotto con il metanolo residuo tenuto da parte: l'ora di inserimento costituisce il "tempo zero" del test, ovvero il suo inizio. Il test procede con prelievi della miscela di reazione a intervalli regolari, che variano a seconda della lunghezza del test stesso. Tipicamente, un test catalitico si prolunga per 48 ore, suddivise in tre giorni.

Vengono effettuati:

- dodici prelievi, uno ogni 20 minuti, per le prime 4 ore di test;
- un prelievo ogni 2 ore il secondo giorno di test;
- due prelievi, distanziati di 30 minuti l'uno dall'altro, il terzo giorno.

Prima di ogni prelievo il flusso di gas reagente è stato deviato, per circa due/tre minuti, attraverso il setto poroso (Figura 70, 1), in modo tale da rimuovere la miscela di reazione in esso contenuta dal prelievo precedente.

Al termine del test catalitico, l'apparato sperimentale è stato smontato, il catalizzatore è stato recuperato mediante filtrazione su carta della miscela di reazione e tutti i componenti del reattore sono stati lavati prima con metanolo, poi con acqua deionizzata, ponendoli in bagno a ultrasuoni per circa 45 minuti. Il catalizzatore recuperato su carta da filtro è stato seccato e conservato sotto cappa per ulteriori caratterizzazioni.

5.4.2 Test catalitico con irraggiamento UV

La procedura sperimentale per la preparazione del reattore per i test con irraggiamento UV è stata la medesima di quella descritta nel Paragrafo 5.4.1. È stata però utilizzata una testa in Teflon con sei fori, in modo da poter inserire anche il tubo di quarzo nel quale è stata poi collocata la lampada UV. Dopo aver montato l'apparato sperimentale necessario per svolgere il test, anche negli esperimenti con luce UV il reattore è stato lasciato condizionare per due ore con la lampada UV spenta, nelle medesime condizioni descritte nel Paragrafo 5.4.1.

Solo dopo aver atteso per circa due ore la stabilizzazione delle aree, è stata accesa la lampada UV nello stesso momento in cui è stato inserito il catalizzatore nella miscela di reazione dopo il rigonfiamento: l'ora di inserimento del catalizzatore, concomitante con l'accensione della lampada UV, costituisce il "tempo zero" del test.

Il test procede allo stesso modo di quello descritto senza irraggiamento UV e la lampada è stata mantenuta accesa per tutta la durata del test.

5.5 Apparato strumentale per i test *ex-situ*

In due tubi di Schlenk perfettamente uguali sono stati trasferiti 10 mg di carbone attivo, pDVB-SO₃H o resine solfoniche stirene-divinilbenzene non metallate, e 30 mL di metanolo o di un'opportuna miscela da testare. In questo modo, il rapporto supporto/solvente rimane lo stesso dei test *in-situ* condotti nel reattore (100 mg in 300 mL di solvente). All'interno dei due tubi di Schlenk è stata introdotta un'ancoretta magnetica che ruota a 500 rpm. Nel test condotto con luce UV, è stata inserita la lampada UV all'interno di un tubo di quarzo collocato nel tubo di Schlenk, in modo che possa essere immersa nella miscela di reazione.

La reazione viene condotta all'aria a temperatura e pressione ambiente: poiché non vengono erogati flussi di H₂ e O₂, non è necessario condizionare i reattori prima di inserire il solido nella

soluzione. Per entrambi i test, con e senza irraggiamento UV, l'inizio è dato dall'orario di inserimento del supporto all'interno dei tubi di Schlenk, e, contemporaneamente, di accensione della lampada UV nel tubo di Schlenk in cui si conduce la reazione con irraggiamento UV. Il test senza luce UV procede per circa 24 ore, alla fine delle quali si effettua un unico prelievo della miscela di reazione, con le stesse modalità descritte nel Paragrafo 5.6 (*vide infra*). Invece, il test con luce UV, sempre della durata di un giorno salvo studi particolari, è condotto con prelievi a intervalli più o meno regolari, al fine di studiare la cinetica della reazione. Il primo prelievo è stato effettuato dopo 30 minuti dall'inizio del test, il secondo dopo 90 minuti, il terzo dopo 150 minuti, il quarto dopo 270 minuti, il quinto dopo 390 minuti. L'ultimo campione di miscela di reazione è stato prelevato circa alla stessa ora di quello del test senza irraggiamento UV. Tutti i campioni prelevati sono stati sottoposti ad analisi spettrofotometrica per determinare la quantità di acqua ossigenata prodotta (Paragrafo 5.6).

Al termine degli esperimenti, gli apparati sperimentali sono stati smontati, il catalizzatore è stato recuperato su un filtro mediante filtrazione su carta della miscela di reazione, e tutti i componenti (tubi di Schlenk, ancorette magnetiche, tubo di quarzo) sono stati lavati abbondantemente con acetone e metanolo. Il catalizzatore recuperato dalla filtrazione è stato seccato e conservato sotto cappa per ulteriori caratterizzazioni.

5.5.1 Test con bromuri

Per effettuare i test *ex-situ* in presenza di bromuri come promotori della selettività, è stata preparata una soluzione metanolica di HBr diluendo 5 mL di HBr concentrato al 48% in metanolo in un matraccio da 250 mL. Diluendo 0.1 mL di questa soluzione nei 30 mL di metanolo utilizzati nei test *ex-situ*, si ottiene una soluzione a 60.2 ppm (0.589 mM) di HBr, utilizzata come miscela di reazione per il test. Nell'ambito di questo lavoro di Tesi, HBr è stato inserito nei due tubi di Schlenk immediatamente prima dell'aggiunta del pDVB-SO₃H o del carbone attivo.

5.6 Determinazione quantitativa di H₂O₂ mediante spettrofotometria UV-Vis

Per la determinazione della quantità di H₂O₂ prodotta durante il test catalitico, sia *in-situ* che *ex-situ*, ogni aliquota di miscela di reazione prelevata dal reattore con una siringa di vetro (circa 1 mL) è stata filtrata con un filtro in politetrafluoroetilene (PTFE) con pori da 0.20 µm (tranne nei test condotti con solo solvente, in assenza di resine solfoniche o catalizzatore, in cui non è stata necessaria la filtrazione) ed è stata trasferita quantitativamente in una fiala in vetro

precedentemente pesata (tara). L'aliquota pesata è stata trasferita quantitativamente, mediante lavaggio della fiala con acqua deionizzata, in un matraccio da 10 mL, nel quale sono stati aggiunti 0.5 mL di una soluzione di $\text{TiOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (5% w/w di Ti in 30% w/w di H_2SO_4). Il matraccio è stato portato a volume con acqua deionizzata e la soluzione ottenuta è stata trasferita in una fiala da conservare in frigorifero, alla temperatura di 5°C, fino alle analisi spettrofotometriche. Le soluzioni, all'aggiunta del solfato di titanile in acido solforico, hanno assunto una colorazione che può variare dal giallo tenue all'arancione, a seconda della quantità di H_2O_2 presente.

La misura spettrofotometrica è stata registrata nella finestra spettrale 355-800 nm, con una velocità di scansione di 200 nm/min. Poiché il solfato di titanile presenta un forte assorbimento nell'ultravioletto, si osserva la saturazione del segnale nella regione compresa tra 200 nm e 350 nm circa: perciò, è stato deciso di registrare gli spettri in un intervallo più ristretto. Successivamente, dopo aver impostato le condizioni di misura, è stata acquisita la linea di base misurando lo spettro di un campione (bianco di misura) preparato con 1 mL di metanolo per HPLC, 0.5 mL di $\text{TiOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ e portato a volume con acqua deionizzata in un matraccio tarato da 10 mL. Le misure sono state effettuate utilizzando due cuvette di quarzo, dal cammino ottico di 1 cm. Gli spettri acquisiti sono stati elaborati con un apposito programma, chiamato "Scan", che gestisce lo spettrofotometro UV-Vis.

La concentrazione di H_2O_2 nel campione è stata determinata sulla base del valore di assorbanza misurato a 409 nm, utilizzando la retta di calibrazione ottenuta in un lavoro precedente di Tesi (Figura 71).

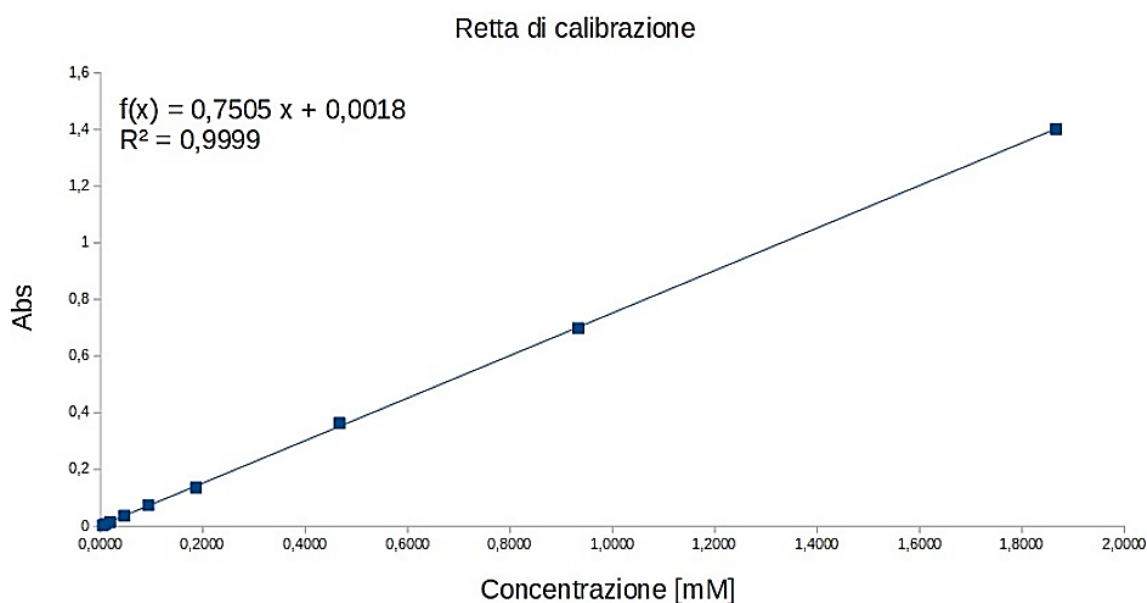


Figura 71 - Retta di calibrazione utilizzata per la determinazione spettrofotometrica di H_2O_2 nei campioni di reazione

La concentrazione di H₂O₂ nel reattore è stata determinata considerando il rapporto di diluizione (Equazione 46):

$$C_{H_2O_2,reattore} = \frac{C_{H_2O_2,matraccio(10mL)} \cdot V_{matraccio(10mL)}}{V_{prelevato}} \quad (46)$$

dove il volume del prelievo può essere calcolato mediante l'Equazione 47, approssimando la densità della soluzione a quella del metanolo (0.792 g/mL), tranne quando si utilizzano promotori della selettività.

$$V_{prelievo} = \frac{m_{soluzione\ prelevata}}{\rho_{soluzione\ prelevata}} \quad (47)$$

Le moli di H₂O₂ sono state infine calcolate moltiplicando la concentrazione di perossido di idrogeno nel reattore per il volume della miscela di reazione, 300 mL (Equazione 48):

$$n_{H_2O_2,totale} = C_{H_2O_2,reattore} \cdot V_{miscela\ reazione(0.3L)} \quad (48)$$

È possibile anche calcolare le moli di H₂O₂ prodotte rispetto alla massa di catalizzatore utilizzato, espressa in mg (Equazione 49):

$$\frac{moli_{H_2O_2}}{mg_{Pd-pDVBSO_3H}} = \frac{n_{H_2O_2,totale}}{m_{Pd-pDVBSO_3H}} \quad (49)$$

5.7 Determinazione gascromatografica del consumo di idrogeno

La miscela di gas in uscita dal reattore è stata analizzata con il micro-gascromatografo, al fine di misurare la quantità di H₂ non consumato dalla reazione e, conseguentemente, per determinare la quantità di idrogeno consumata e la conversione, noto il flusso in entrata. Lo strumento è costituito da due colonne, una di polifenilsulfone (PPU) e una a setacci molecolari (MS5A): quest'ultima è in grado di separare i gas incondensabili (H₂, O₂ e N₂). In Tabella 27 sono riportate le condizioni operative con cui vengono eseguite le analisi.

Tabella 27 - Condizioni operative per l'analisi gascromatografica dei gas in uscita dal reattore da parte del μ -GC

Colonna	MS5A	PPU
T iniettore [°C]	60	60
T colonna [°C]	100	90
t di campionamento [ms]	5	5
t iniezione [ms]	300	300
t scarico [ms]	20	-
t corsa [s]	90	90
P colonna [psi]	30	28
Sensibilità	Standard	Standard
Rilevatore	TCD	TCD
Carrier	He	He

Per associare il valore dell'area del picco cromatografico dell'idrogeno presente nella miscela gassosa in uscita dal reattore in percentuale di volume che compone la miscela di gas in uscita, e quindi la frazione molare dei due gas, è stata utilizzata la retta di calibrazione costruita nel precedente lavoro di Tesi (Figura 72).

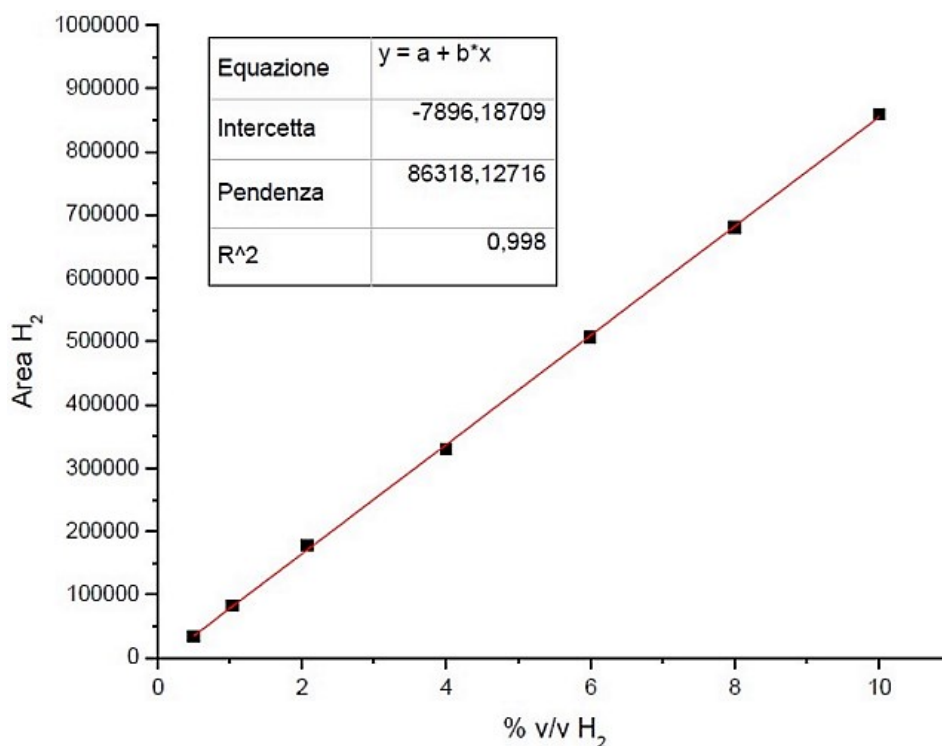


Figura 72 - Retta di calibrazione utilizzata per convertire l'area cromatografica di H₂ nella sua percentuale volumetrica

Come descritto nel Paragrafo 5.4.1, durante i test catalitici vengono svolte analisi in continuo dei gas con il μ -GC, tipicamente ogni 3 minuti. Dai cromatogrammi registrati è possibile calcolare la frazione molare dell'idrogeno non consumato e ricavare quindi il consumo di

idrogeno istantaneo e cumulativo. Il volume molare del gas a 25°C è stato calcolato con la legge di Gay-Lussac (Equazione 50):

$$V_{M(298.15K)} = \frac{V_{M(273.15K)} \cdot 298.15K}{273.15K} \quad (50)$$

dove $V_{M(298.15K)}$ è il volume molare di H₂ a 298.15 K (25°C) e $V_{M(273.15K)}$ è il volume molare di H₂ a 273.15 K (0°C), che vale 22.414 L/mol.

Noto il flusso di H₂ alimentato, $\Phi_{H_2,entrata}$, è stato possibile ricavare il flusso di H₂ in uscita con l'Equazione 51:

$$\Phi_{H_2,uscita} = \frac{A_{H_2,uscita} - b}{a} \cdot \Phi_{H_2,entrata} \quad (51)$$

dove $A_{H_2,uscita}$ è l'area del picco cromatografico, mentre "a" e "b" sono rispettivamente la pendenza e l'intercetta della retta di calibrazione.

Determinato il flusso di H₂ in uscita, è stato possibile ricavare il consumo istantaneo di idrogeno, sottraendo il valore di flusso di H₂ in uscita al flusso di H₂ in entrata. Successivamente, questo valore è stato normalizzato rispetto al consumo iniziale a tempo zero, al fine di considerare le piccole variazioni dell'area di idrogeno rispetto al valore presente nella retta di taratura. Per ottenere i consumi in millimoli, è stato sufficiente dividere il consumo istantaneo di H₂ per il volume molare del gas.

Il consumo cumulativo di idrogeno è stato calcolato come sommatoria dei consumi istantanei, moltiplicati per l'intervallo di tempo a cui sono riferiti, in accordo con l'Equazione 52:

$$Consumo\ cumulativo\ H_2(mmol) = \sum_{i=0}^n C_{istantaneo}(t) \cdot \Delta t_i \quad (52)$$

Si noti che il flusso calcolato secondo l'Equazione 51 è un valore approssimato in quanto, a rigore, anziché il flusso totale in entrata, si sarebbe dovuto considerare il flusso totale in uscita. Tuttavia, assumendo che il consumo di H₂ e O₂ sia trascurabile rispetto alla quantità totale di gas alimentato, ovvero 25 mL/min, la trattazione matematica risulta notevolmente semplificata. In questa ipotesi, l'errore commesso è maggiore nel caso in cui il catalizzatore presenti conversione e selettività prossime al 100%. In un lavoro di Tesi precedente, è stata verificata la bontà della semplificazione, calcolando i flussi di H₂ in uscita dal reattore (Equazione 51) nell'approssimazione proposta e tenendo conto dell'effettivo consumo di H₂ e O₂ in ipotetici test catalitici con diverse conversioni e selettività.¹¹⁷ I risultati hanno dimostrato che, nel peggiore dei casi (conversione = 90% e selettività = 100%), l'errore commesso, assumendo che

il consumo di H₂ e O₂ sia trascurabile rispetto alla quantità alimentata, è inferiore al 10%: di conseguenza, l'Equazione 51 è stata considerata accettabile per lo scopo di questo lavoro di ricerca e quindi è stata utilizzata per il trattamento dei risultati sperimentali in questa Tesi.

5.8 Caratterizzazione dei supporti catalitici prima e dopo reazione

5.8.1 Spettroscopia di risonanza magnetica protonica (¹H-NMR)

La miscela di reazione, dopo essere stata filtrata per rimuovere l'eventuale catalizzatore utilizzato, è stata trasferita quantitativamente in un pallone da 250 mL o da 500 mL nel caso di test *ex-situ* e *in-situ*, rispettivamente, ed è stata tirata a secco con rotavapor.

Per poter eseguire misure NMR, una o due gocce di campione residuo all'interno del pallone (circa 5-10 mg) e circa 0.5 mL di cloroformio deuterato sono stati inseriti all'interno di un tubo NMR di vetro di 5 mm di diametro esterno.

Il campione è stato analizzato con un tempo di acquisizione di circa 5 minuti. I software utilizzati per l'analisi degli spettri sono stati "MestRec-C 2.3a" e "TopSpin 4.3.0".

5.8.2 Spettroscopia di risonanza magnetica del carbonio 13 (¹³C-NMR)

La preparazione dei campioni per l'analisi mediante spettroscopia ¹³C-NMR, così come lo strumento e i software utilizzati, è stata la medesima di quella descritta nel Paragrafo 5.8.1 per la preparazione dei tubi per l'analisi ¹H-NMR. L'unica differenza è il tempo di acquisizione di uno spettro: nel caso della spettroscopia del carbonio 13, i nuclei ¹³C sono molto meno abbondanti e molto meno sensibili rispetto ai protoni e pertanto, al fine di acquisire spettri dotati di un sufficiente rapporto segnale/rumore, è stato necessario adottare tempi di acquisizione più lunghi (circa 14 ore).

5.8.3 Spettroscopia FT-IR

È stata miscelata una punta di spatola di campione con una quantità di KBr sufficiente per riempire in modo omogeneo il fondo dello stampo per formare le pastiglie di KBr (circa 100 mg). Il solido è stato macinato finemente su un mortaio di agata in modo da evitare contaminazioni e trasferito nella pastigliatrice. Tramite una pressa idraulica, è stata applicata una pressione di circa 7.5 tonnellate. Dopo aver atteso circa due minuti, è stata fatta scendere la pressione lentamente per evitare la formazione di crepe sulla pastiglia. La pastiglia di KBr è stata posizionata sull'apposito portacampioni dello strumento. Prima di condurre qualsiasi analisi spettroscopica del solido, è stato registrato lo spettro dell'aria. Il portacampioni è stato

posizionato all'interno dello strumento "Bruker Tensor 27" ed è stata eseguita l'analisi impostando un intervallo spettrale da 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e una risoluzione di 2 cm^{-1} . Gli spettri ottenuti sono stati aperti con il programma "OPUS" e analizzati utilizzando "OriginPro 2018".

6. BIBLIOGRAFIA

1. Ciriminna, R.; Albanese, L.; Meneguzzo, F.; Pagliaro, M. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 3374–3381
2. Goor, G.; Glenneberg, J.; Jacobi, S. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd (2007)
3. Oxtoby, D.W.; Gillis, H. P.; Butler, L. J. *Chimica Moderna*; EdiSES s.r.l., Napoli (2018)
4. Appunti di lezione del corso di Chimica Industriale 1 per Chimica Industriale, **2020**
5. U. E. N. C. for E. Assessment, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th edition* (2009)
6. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*; Pearson Education (2008)
7. PubChem, “Hydrogen peroxide,” can be found under <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/784>, **2022**
8. Appunti di lezione del corso di Chimica Inorganica per Chimica Industriale, **2020**
9. Jain, B.; Singh, A. K.; Kim, H.; Lichtfouse, E.; Sharma, V. K. *Environ. Chem. Lett.* **2018**, *16*, 947–967
10. Sandri, F.; Danieli, M.; Zecca, M.; Centomo, P. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 2653–2663
11. Anastas, P.; Warner, J. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press Inc, Oxford (2000)
12. Appunti di lezione del corso di Chimica Organica Industriale per Chimica Industriale, **2022**
13. Bajpai, P. *Biermanns Handb. Pulp Pap. Third Ed.*; Elsevier, Kanpur (2018)
14. Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6962–6984
15. Appunti di lezione del corso di Recupero Sistemi Contaminati per Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali, **2022**
16. Jennings, S. R.; Dollhopf, D. J.; Inskeep, W. P. *Applied Geochemistry* **2000**, *9*
17. Samanta, C. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *350*, 133–149
18. Guseinov, Sh. L.; Fedorov, S. G.; Kosykh, V. A.; Storozhenko, P. A. *Russ. J. Appl. Chem.* **2020**, *93*, 467–487
19. Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B. *Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides* **1983**, US4410501A
20. Roffia, P.; Padovan, M.; Moretti, E.; Alberti, G. D. *Catalytic Process for Preparing Cyclohexanone-Oxime* **1991**, EP0208311B1
21. Clerici, M.; *J. Catal.* **1991**, *129*, 159–167

22. van der Pol, A. J. H. P.; van Hooff, J. H. C. *Appl. Catal. Gen.* **1993**, *106*, 97–113
23. Thangaraj, A.; Kumar, R.; Ratnasamy, P. *Appl. Catal.* **1990**, *57*, L1–L3
24. Huybrechts, D. R. C.; De Bruycker, L.; Jacobs, P. A. *Nature* **1990**, *345*
25. Sato, K.; Aoki, M.; Noyori, R. *Science* **1998**, *281*, 1646–1647
26. Leyshon, D. W.; Jones, R. J.; Cochran, R. N. *Production of Hydrogen Peroxide* **1993**
27. “HYDROGEN PEROXIDE MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID19 IMPACT, AND FORECASTS (2022 - 2027),” can be found under <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/hydrogen-peroxide-market>, **2022**
28. Edvinsson, R. A.; Nyström, M.; Siverström, M.; Sellin, A.; Dellve, A.-C.; Andersson, U.; Herrmann, W.; Berglin, Th. *Catal. Today* **2001**, *69*, 247–252
29. Vandenberg, D.; Ganhy, J.-P.; VANLAUTEM, N. *Process for the Manufacture of Hydrogen Peroxide* **1999**, WO1999040024A1
30. Liu, B.; Qiao, M.; Wang, J.; Fan, K. *Chem. Commun.* **2002**, 1236–1237
31. Turunen, I. *Process for the Preparation of Hydrogen Peroxide*, **1998**, US5725837A
32. Lü, S.; Mi, Z.; Wang, Y.; Wang, L. *Chemical Engineering & Technology* **2004**, *27*, 903–908
33. Kadri, I.; Browning, P. *Present. Invest.*, Solvay, **2022**
34. Yi, Y.; Wang, L.; Li, G.; Guo, H. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 1593–1610
35. Yamanaka, I.; Onizawa, T.; Takenaka, S.; Otsuka, K. *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 3781–3783
36. Foller, P.C.; Bombard, R.T. *Journal of Applied Electrochemistry* **1995**, *25*
37. Morinaga, K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1962**, *35*, 345–348
38. Zhou, J.; Guo, H.; Wang, X.; Guo, M.; Zhao, J.; Chen, L.; Gong, W. *Chemical Communications* **2005**, 1631
39. Henkel, H.; Weber, W. *Manufacture of Hydrogen Peroxid*, **1914**, US1108752A
40. Bonne, U.; *Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1962**, *66*, 456–457
41. Flaherty, D.W. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1520–1527
42. Li, G.; Edwards, J.; Carley, A. F.; Hutchings, G.J. *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 247–250
43. Gaikwad, A. G.; Sansare, S.D.; Choudhary, V. R. *J. Mol. Catal. Chem.* **2002**, *181*, 143–149
44. Wilson, N.M.; Flaherty, D. W. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 574–586
45. Choudhary, V. R.; Samanta, C. *J. Catal.* **2006**, *238*, 28–38

46. Centomo, P.; Meneghini, C.; Sterchele, S.; Trapananti, A.; Aquilanti, G.; Zecca, M. *Catal. Today* **2015**, *248*, 138–141
47. Centomo, P.; Meneghini, C.; Sterchele, S.; Trapananti, A.; Aquilanti, G.; Zecca, M. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3712–3718
48. Dissanayake, D. P.; Lunsford, J. H. *J. Catal.* **2002**, *206*, 173–176
49. Dissanayake, D. P.; Lunsford, J. H. *J. Catal.* **2003**, *214*, 113–120
50. Chinta, S.; Lunsford, J. H. *Journal of Catalysis* **2004**, *225*, 249–255
51. Han, Y.; Lunsford, J. *Journal of Catalysis* **2005**, *230*, 313–316
52. Paunovic, V.; Ordonsky, V.; Fernanda Neira D'Angelo, M.; Schouten, J. C.; Nijhuis, T. A. *Journal of Catalysis* **2014**, *309*, 325–332
53. Fogg, P. G. T.; Gerrard, W. *Solubility of Gases in Liquids*; John Wiley, New York (1990)
54. Escrig, P. D. F.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G.; Serrano, E. C.; Brieva, G. B. *Catalyst and Process to Obtain Hydrogen Peroxide*, **2003**, EP1344747A1
55. Devic, M.; Delais, L. *Method for Preparing an Aqueous Hydrogen Peroxide Solution Directly from Hydrogen and Oxygen*, **2002**, US6447743B1
56. Jr, A. I. D.; Skinner, R. W. *Synthesis of Hydrogen Peroxide*, **1982**, US4335092A
57. Edwards, J. K.; Thomas, A.; Solsona, B. E.; Landon, P.; Carley, A. F.; Hutchings, G. J. *Catal. Today* **2007**, *122*, 397–402
58. Park, S.; Jung, J. C.; Seo, J. G.; Kim, T. J.; Chung, Y.-M.; Oh, S.-H.; Song, I. K. *Catal. Lett.* **2009**, *130*, 604–607
59. Menegazzo, F.; Manzoli, M.; Signoretto, M.; Pinna, F.; Strukul, G. *Catal. Today* **2015**, *248*, 18–27
60. Stakheev, A. Y.; Kustov, L. M. *Appl. Catal. Gen.* **1999**, *188*, 3–35
61. Blanco-Brieva, G.; Cano-Serrano, E.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. *Chem. Commun.* **2004**, 1184
62. Aglietto, M.; Bongiovanni, R.; Mariani, A. *Caratterizzazione di materiali polimerici. Tecniche per polimeri in soluzione*; Edizioni Nuova Cultura (2014)
63. Sherrington, D. C. *Chem. Commun.* **1998**, 2275–2286
64. Králik, M.; Corain, B.; Zecca, M. *Chemical Papers* **2000**, 11
65. Irving M. Abrams *Chemical process Co.* **1956**, *48*, 1469-1472
66. Hanková, L.; Holub, L.; Jeřábek, K. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, *53*, 774–781
67. Okay, O. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 711–779
68. Corain, B.; Centomo, P.; Lora, S.; Kralik, M. *J. Mol. Catal. Chem.* **2003**, *204-205*, 755–762

69. Sherrington, D. C.; Hodge, P. *Syntheses and separations using functional polymers*; J. Wiley & Sons, Chichester (1988)
70. Lee, J. D. *Chimica Inorganica*, Piccin-Nuova Libreria (2000)
71. Corain, B.; Kralik, M. *J. Mol. Catal. Chem.* **2001**, *173*, 99–115
72. Chakrabarti, A.; Sharma, M. M. *React. Polym.* **1993**, *20*, 1–45
73. Wentzheimer, W. W.; Melpolder, F. W. Production of Tertiary Butyl Methyl Ether **1980**, US4198530A
74. Jerabek, K. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1598–1602
75. Corain, B.; Jerabek, K.; Centomo, P.; Canton, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 959–962
76. Corain, B.; Schmid, G.; Toshima, N. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*; Elsevier, (2011)
77. Corain, B.; Zecca, M.; Canton, P.; Centomo, P. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2010**, *368*, 1495–1507
78. Corain, B.; Jerabek, K.; Centomo, P.; Canton, P. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 977–980
79. Biffis, A.; Orlandi, N.; Corain, B. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1551-1555
80. Haber, J. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1227–1246
81. Zhang, Y.; Wei, S.; Liu, F.; Du, Y.; Liu, S.; Ji, Y.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; Xiao, F.-S. *Nano Today* **2009**, *4*, 135–142
82. Sterchele, S.; Centomo, P.; Zecca, M.; Hanková, L.; Jeřábek, K. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *185*, 26–29
83. Hanková, L.; Holub, L.; Meng, X.; Xiao, F.-S.; Jeřábek, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*
84. Liu, F.; Meng, X.; Zhang, Y.; Ren, L.; Nawaz, F.; Xiao, F.-S. *J. Catal.* **2010**, *271*, 52–58
85. de Aguiar, V. M.; de Souza, A. L. F.; Galdino, F. S.; da Silva, M. M. C.; Teixeira, V. G.; Lachter, E.R. *Renew. Energy* **2017**, *114*, 725–732
86. Liu, F.; Li, W.; Sun, Q.; Zhu, L.; Meng, X.; Guo, Y.-H.; Xiao, F.-S. *ChemSusChem.* **2011**, *4*, 1059–1062
87. Xia, P.; Liu, F.; Wang, C.; Zuo, S.; Qi, C. *Catal. Commun.* **2012**, *26*, 140–143
88. Liu, F.; Wang, L.; Sun, Q.; Zhu, L.; Meng, X.; Xiao, F.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16948–16950
89. Frison, F.; Dalla Valle, C.; Evangelisti, C.; Centomo, P.; Zecca, M. *Catalysts* **2019**, *9*, 124
90. Massart, D. L.; Hoogewijs, G. *Pure & Appl. Chem.* **1983**, *55*(12), 1861-1868
91. Karoui, R.; Downey, G.; Blecker, C. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6144–6168

92. Todeschini, R. *Introduzione alla chemiometria*, Milano Chemometrics and QSAR Research Group; Edises, Milano, (1998), 395-399
93. Davies, A.M.C.; Fearn, T. *Spectrosc. Eur.* **2004**, *16*, 20-23
94. Miller, J. N.; Miller, J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*; Pearson Education, London, (2005)
95. Wei, S.; Lu, D.-X.; Sun, j.; He, Y.; Zhu, L.; Zhang, Y.-L.; Xiao, F.-S. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *414*, 327–332
96. Grimshaw, R. W.; Harland, C. E. *Ion-Exchange: Introduction to Theory and Practice*; The Chemical Society, London (1975)
97. Eisenberg, G. *Industrial and Engineering Chemistry* **1943**, *15*, 5
98. Sandri, F.; De Boni, F.; Marelli, M.; Sedona, F.; Causin, V.; Centomo, P.; Zecca, M. *Catal. Commun.* **2023**, *174*, 106585
99. Brunner, E. *J. Chem. Eng. Data* **1985**, *30*, 269–273
100. Baranenko, V. I.; Kirov, V. S. *Sov. At. Energy* **1989**, *66*, 30–34
101. <https://www.chimicaindustrialeessenziale.org/prodotti-chimici-di-base/etanolo/>, **2020**
102. Dröner, J.; Hausoul, P.; Palkovits, R.; Eisenacher, M. *Catalysts* **2022**, *12*, 91
103. Smith, M. R.; Chattopadhyay, B. *Compr. Org. Synth. Second Ed.*; Elsevier, Amsterdam (2014), pp. 347–372
104. Danieli, M. Ruolo del supporto catalitico, dei promotori di selettività e delle procedure sperimentali nella sintesi diretta del perossido di idrogeno, Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Padova, **2019**
105. Bruice, P. Y. *Chimica Organica - III edizione*; EdiSES s.r.l., Napoli (2017)
106. Paglia, E. Studio di promotori della selettività innovativi per la reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno, Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Padova, **2022**
107. Di Lorenzo, M. Effetto di promotori di selettività innovativi su catalizzatori di palladio per la reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno, Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Padova, **2023**
108. Neve, F. *Chimica Di Coordinazione. Dalla Teoria Alla Pratica*; Piccin-Nuova Libreria, (2013)
109. Paunovic, V.; Ordonsky, V. V.; Sushkevich, V. L.; Schouten, J. C.; Nijhuis, T. A. *ChemCatChem.* **2015**, *7*, 1161–1176
110. Wayland, B. B.; Schramm, R. F. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 971–976

111. Faza, R. Á. O. N.; de Lera, A. R.; Cárdenas, D. J. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 887–906
112. Diao, T.; White, P.; Guzei, I.; Stahl, S. S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11898–11909
113. Truong, M.; Chi, N. T. T. *Vietnam J. Sci. Technol.* **2019**, *57*, 468
114. Fabris, A. Effetto dell'acetonitrile come promotore della selettività sulla reazione di sintesi diretta del perossido di idrogeno, Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Padova, **2022**
115. Frison, F. Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Padova, **2016**
116. Sansonetti, C. J.; Salit, M. L.; Reader, J. *Applied Optics* **1996**, *35*(1), 74-77
117. Sandri, F. Ruolo del supporto catalitico e di promotori della selettività in test catalitici di lunga durata, Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Padova, **2019**
118. Lee, Y.; Lee, C.; Yoon, J. *Water Research* **2004**, *38*, 2579–2588
119. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**; *17*(2), 513–886
120. Flyunt, R.; Makogon, O.; Schuchmann, MN.; Asmus, K.-D.; von Sonntag, C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **2001**, *2*, 787–92
121. McArdle, J. V.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*(26), 5425–9
122. Highfield, J. G.; Chen, M. H.; Nguyen, P. T; Chen, Z. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 991–1002
123. Kandiel, T. A.; Ivanova, I.; Bahnemann, D. W. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1420–1425
124. Fontelles-Carceller, O.; Muñoz-Batista, M. J.; Conesa, J. C.; Kubacka, A. Fernández-García, M. *Molecular Catalysis* **2018**, *446*, 88–97
125. Chiarello, G. L.; Aguirre, M. H.; Selli, E. *Journal of Catalysis* **2010**, *273*, 182–190
126. "Spectral Database for Organic Compounds SDBS", https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi, **2023**
127. Dalla Valle, C.; Zecca, M.; Rastrelli, F.; Tubaro, C.; Centomo, P. *Polymers* **2020**, *12*, 600
128. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; Bryce, D. L. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; John Wiley & Sons, Inc., New York (2015)
129. Zhang, R.; Ye, M.; Yang, Y. N.; Hiang, R.; Wang X. L.; Yao, Y.-W. *Journal of Catalysis* **2020**, *382*, 173–180
130. Atkins, P; de Paula, J. *Chimica fisica*; Zanichelli editore S.p.A., Bologna (2012)

131. Bellamy, L. J. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*; Springer Netherlands: Dordrecht (1975)
132. Leardi, R.; Melzi, C.; Polotti, G. CAT (Chemometric Agile Tool), freely downloadable from <http://gruppochemiometria.it/index.php/software>