



FABIO CARNIATO^A, GIORGIO GATTI^A, MATTEO GUIDOTTI^B,
RINALDO PSARO^B, LEONARDO MARCHESE^A, CHIARA BISIO^{A,B}
^ADIPARTIMENTO DI SCIENZE E INNOVAZIONE TECNOLOGICA,
UNIVERSITÀ DEL PIEMONTE ORIENTALE
^BCNR-SCITEC, MILANO
chiara.bisio@uniupo.it

ARGILLE SINTETICHE: SUPPORTI VERSATILI PER LA PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI INNOVATIVI

La progettazione di nuovi catalizzatori eterogenei selettivi richiede la definizione di procedure di preparazione mirate, affiancate da un approccio di caratterizzazione basato su più tecniche chimico-fisiche. In questo contributo, saranno presentati esempi relativi all'ottimizzazione di nuovi catalizzatori solidi contenenti centri metallici cataliticamente attivi ottenuti a partire da argille sintetiche, un supporto versatile che può essere modificato in modo razionale per introdurre nuove ed interessanti funzionalità.

Tra i materiali ossidici avanzati, i solidi lamellari occupano un posto importante grazie alle loro interessanti relazioni proprietà-struttura, oggetto di un numero sempre crescente di articoli e brevetti per diverse applicazioni scientifiche e tecnologiche. Tali solidi sono formati da lamelle di ossidi inorganici interagenti tra loro attraverso legami essenzialmente deboli, tipicamente di tipo van der Waals, o interazioni ioniche [1, 2].

Molti solidi lamellari sono di origine naturale (ad esempio i minerali argillosi) e nei secoli hanno conosciuto le applicazioni più svariate. Tuttavia, da qualche decennio i materiali lamellari di sintesi hanno destato grande attenzione, in particolare per la possibilità di modulare e ottimizzare le loro proprietà attraverso una modifica razionale e mirata della composizione chimica delle lamelle e/o dello spazio interstrato, dove possono essere ospitate diverse specie (da semplici ioni a molecole organiche complesse) [3].

L'inclusione reversibile di specie con composizione chimica variabile all'interno della matrice lamellare porta ai cosiddetti *composti di intercalazione*: questa strategia consente di ottenere nuovi materiali

funzionali in cui le specie intercalate sono inserite nello spazio interlamellare, e in molti casi, proprio le molecole inserite all'interno della matrice del solido ne risultano schermate e protette da reazioni di ossidazione o foto-degradazione [4]. I composti di intercalazione sono una classe di materiali estremamente flessibili perché la scelta appropriata delle specie ospitate e ospitanti comporta la possibilità di modularne le proprietà finali, estendendo così le loro potenzialità a vari campi di applicazione, quali la catalisi eterogenea, la scienza dei polimeri e la protezione dell'ambiente.

Attraverso reazioni di intercalazione è possibile preparare materiali catalitici ad elevate prestazioni contenenti specie metalliche attive. Ne sono un esempio le saponiti sintetiche, fillosilicati della famiglia delle smectiti, intercalate con un particolare complesso molecolare appartenente alla famiglia dei Silsesquiosani Poliedrici Oligomerici (POSS), recante in struttura due distinte funzionalità: un atomo di titanio(IV) posto ai vertici della gabbia silicea, che può essere sfruttato come centro catalitico, e un gruppo ammonio, necessario per promuovere l'intercalazione in solidi lamella-

La Divisione di Chimica Industriale ha assegnato a Chiara Bisio la Medaglia "Gian Paolo Chiusoli" 2019.

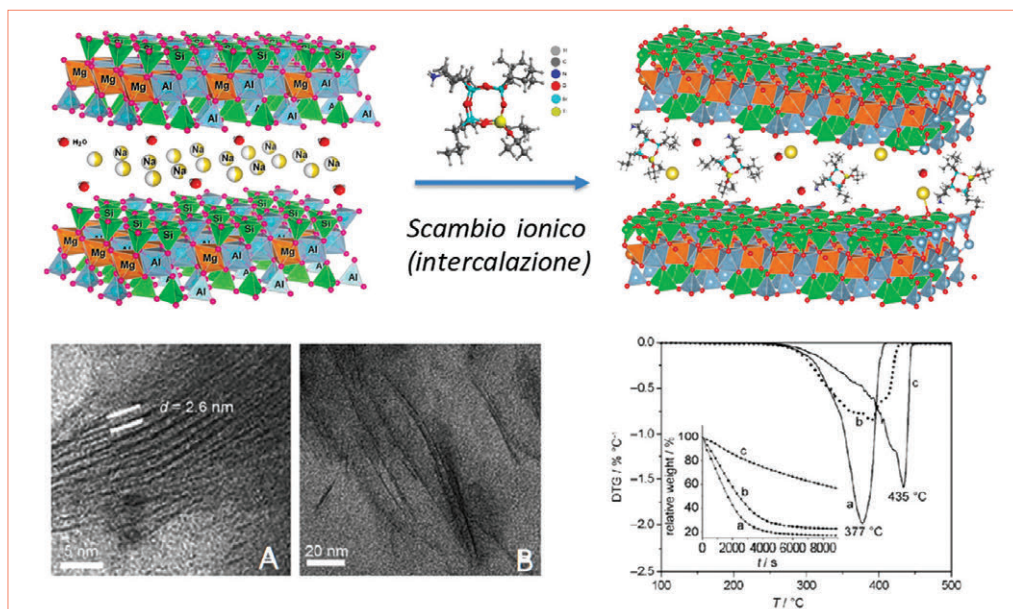


Fig. 1 - In alto: argilla sintetica (saponite) funzionalizzata, tramite scambio cationico, per ospitare specie di POSS contenenti centri di Ti(IV) e funzioni amminiche (Ti-NH₂POSS); in basso a sinistra: micrografie HR-TEM di campioni di argille contenenti Ti-POSS (A) e della medesima argilla funzionalizzata in una matrice di polistirene (B); in basso a destra: profilo termogravimetrico DTG di un campione di polistirene puro (a), di polistirene + saponite (b) e polistirene + Ti-POSS-saponite

ri con spazi interni carichi negativamente (Fig. 1). L'idea di preparare questi solidi è nata dalla necessità di trovare nuovi additivi nanostrutturati per impartire ai polimeri una maggiore resistenza termica e una accresciuta capacità autoestinguenta. In questo senso, il fatto di combinare le proprietà barriera di argille sintetiche con le proprietà catalitiche del Ti-NH₂POSS, attraverso una semplice reazione di scambio ionico condotta in condizioni acide, è risultata una strategia interessante. Il materiale ibrido derivato, denominato Ti-NHM-1 (NHM è un acronimo inglese derivato da Nano-SISTEMI Hybrid Materials, Università del Piemonte Orientale), è stato caratterizzato attraverso un approccio combinato multi-tecnica per poter avere informazioni sulle proprietà del solido prodotto. Le analisi XRD e SEM hanno così permesso di osservare come il processo di scambio abbia portato ad una modifica significativa della distanza interstrato, e questo ha suggerito l'effettiva presenza del complesso molecolare all'interno dello spazio interlamellare dell'argilla. La struttura inorganica dell'argilla ha inoltre permesso di stabilizzare il complesso Ti-NH₂POSS, come osservato combinando la spettroscopia IR con una analisi gas-cromatografica accoppiata a spettrometria di massa e

del polistirene, PS. Come risultato il materiale composito PS/Ti-NHM-1 è risultato avere una stabilità termica maggiore (di quasi 80 °C) rispetto al polistirene puro (Fig. 1) [5].

Un'altra possibile strategia per progettare e ottenere materiali lamellari d'interesse per scopi catalitici si concentra sulla modifica della composizione della lamella del solido per potervi inserire o depositare siti cataliticamente attivi. Qualora si volesse inserire il centro attivo direttamente nella struttura della lamella, è necessario modificare la strategia di sintesi dei materiali a strati. A titolo di esempio, seguendo questo approccio, è stata preparata una serie di saponiti sintetiche contenenti all'interno della struttura metalli di transizione attivi per l'ossidazione catalitica, come ad esempio i centri di niobio(V) [6].

Il materiale preparato, contenente ca. 1,3% p/p di Nb(V), possiede la classica morfologia dei campioni di saponite sintetica, come indicato dalla micrografia TEM (Fig. 2), ma, grazie all'inserimento dei siti di Nb(V) all'interno degli strati tetraedrici della struttura della saponite e alla compresenza di specie acide di Brønsted negli spazi interstrato, è stato ottenuto un catalizzatore solido bifunzionale con

analisi termica. Il materiale ibrido Ti-NHM-1 ha mostrato proprietà multifunzionali che agiscono in modo sinergico quando viene usato come additivo in una matrice di polistirene (Fig. 1). Le proprietà catalitiche dei centri di Ti(IV) sono apparse infatti rilevanti per la formazione di prodotti carboniosi attraverso reazioni di deidrogenazione ossidativa, che, in combinazione con gli effetti di barriera fisica delle lamelle dell'argilla, svolgono un ruolo fondamentale nel migliorare la stabilità termica

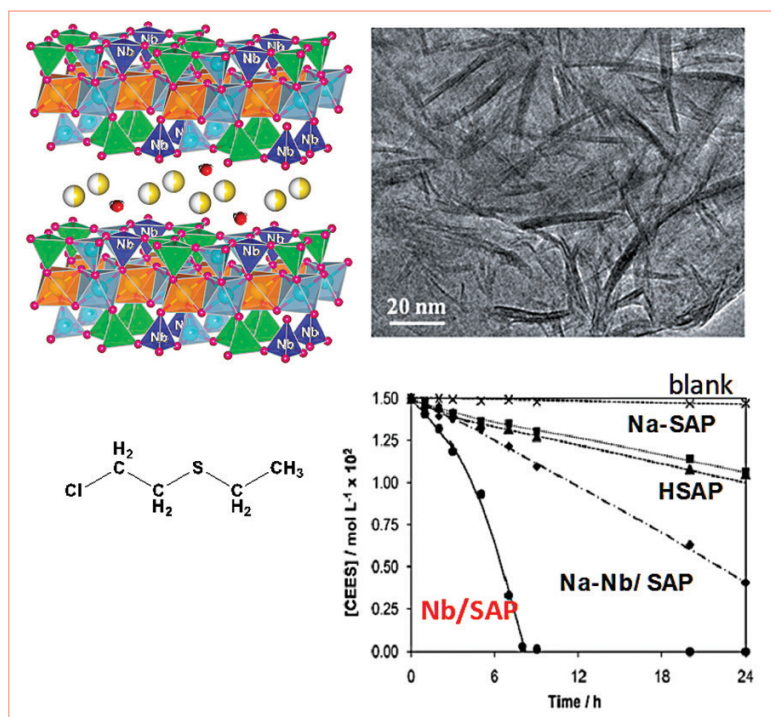


Fig. 2 - In alto: struttura della saponite contenente Nb(V) in posizione reticolare e immagine HR-TEM del campione di Nb-SAP. In basso: formula chimica del CEES e grafico relativo all'abbattimento ossidativo del CEES a temperatura ambiente e in presenza di H_2O_2 su diversi campioni di argille sintetiche

forti proprietà ossidanti (in presenza di ossidanti come perossido di idrogeno o perossidi organici) e un marcato carattere acido.

Il solido è stato impiegato in reazioni di abbattimento catalitico ossidativo di organosolfuri altamente tossici (della famiglia delle armi chimiche vescicanti) in prodotti non tossici o con ridotto impatto ambientale. In particolare, la reattività è stata studiata sul (2-cloroetil)etilsolfuro (CEES), un composto che simula le caratteristiche chimiche dell'iprite, aggressivo chimico bellico. La reazione catalitica è stata condotta in presenza di H_2O_2 come ossidante e a temperatura e pressione ambiente. L'effetto cooperativo dei centri di Nb(V) e dei siti acidi del catalizzatore è evidente confrontando le prestazioni in termini di abbattimento di CEES ottenute sul materiale innovativo bifunzionale e quelle di materiali preparati come riferimento, non contenenti metalli di transizione e/o i siti acidi di Brønsted. La buona dispersione dei siti Nb(V) nella matrice di argilla sintetica e la compresenza di siti protonici si sono rivelati essenziali per promuovere in modo efficiente ed altamente selettivo la degra-

dazione di specie tossiche (con conversioni complete in 8 h e con selettività a composti non tossici fino al 73%). Questi materiali hanno mostrato prestazioni decisamente migliori rispetto a una polvere di decontaminazione commerciale attualmente impiegata dalle Forze Armate italiane [6], suggerendo così che la progettazione razionale di nuovi solidi può trovare applicazioni promettenti anche nel campo della salvaguardia dell'ambiente.

Gli esempi descritti evidenziano l'importanza di un approccio di caratterizzazione multitecnica, anche eseguito in stadi successivi, come processo fondamentale per l'ottimizzazione di materiali funzionali ad alto valore aggiunto per nuove applicazioni specifiche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Yin and Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 4873.
- [2] U. Costantino, F. Costantino *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 13254.
- [3] Solid-state supramolecular chemistry: two- and three-dimensional inorganic networks, G. Alberti, J.-M. Lehn, J.L. Atwood (Eds.), Pergamon, Oxford, 1st Ed., 1996.
- [4] C. Bisio, M. Nocchetti, F. Leroux, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 2838.
- [5] F. Carniato, C. Bisio *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**(33), 6059.
- [6] F. Carniato, C. Bisio *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**(38), 10095.

Synthetic Clays: Versatile Substrates for Preparation of Innovative Catalysts

The design of innovative selective heterogeneous catalysts requires the definition of tailored synthesis procedures accompanied by a multi-technique physico-chemical characterization approach. In this contribution, some examples related to the optimization of new solid catalysts based on versatile supports (i.e. synthetic clays) that can be rationally modified to introduce new functionalities will be shown.