

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0**

Tesi di Laurea Magistrale

Nanotubi di silice mesoporosa dopati con gallio e stagno: sintesi, caratterizzazione e applicazione catalitica nella valorizzazione del glicerolo



**Politecnico
di Torino**

Relatori

Prof. Marco Armandi
Prof.ssa Carmela Aprile

Candidata

Nicoletta Borrello

Luglio 2026

Sommario

1. Contesto	1
2. Introduzione	3
2.1 Principi generali della catalisi eterogenea	3
2.2 Materiali porosi per la catalisi eterogenea e sistemi a base di silice.....	4
2.2.1 Morfologie e architetture dei materiali mesoporosi a base di silice	5
2.2.2 Siti acidi di Brønsted e Lewis	6
2.3 Meccanismo della reazione di acetalizzazione	8
2.3.1 Condizioni operative e strategie per il controllo dell'equilibrio	9
2.4 Sintesi del sistema catalitico	11
2.4.1 Metodo <i>sol-gel</i>	11
2.4.2 <i>Single-micelle templating</i>	13
2.4.3 Meccanismi di interazione tra specie inorganiche e templante micellare	15
2.4.4 Nanotubi a 25 °C: una sintesi più <i>green</i>	17
2.5 Strategie di <i>doping</i> della silice: co-sintesi e post-sintesi	18
2.5.1 La strategia di co-sintesi.....	18
2.5.2 La strategia di post-sintesi.....	20
2.5.3 Strategie di co- e post-sintesi nella catalisi acida per la valorizzazione delle biomasse	21
3. Obiettivi e strategie	23
4. Materiali e metodi	25
4.1 Materiali.....	25
4.2 Sintesi	25
4.2.1 Sintesi di nanotubi di silice mesoporosa a 12°C	25
4.2.2 Sintesi di nanotubi di silice mesoporosa a 25°C	26
4.3 <i>Doping</i>	26
4.3.1 Impregnazione in etanolo/acido	28
4.3.2 Impregnazione in acido	28
4.3.3 Impregnazione in acido con aggiustamento del pH	29
4.4 Caratterizzazioni.....	29
4.4.1 Morfologia.....	29
4.4.2 Proprietà strutturali e superficiali	29
4.4.3 Ambiente chimico locale.....	29
4.4.4 Quantificazione del metallo	30
4.4.5 Acidità	30
4.5 Catalisi.....	30
5. Risultati e discussione.....	32
5.1 Sintesi e caratterizzazione dei nanotubi.....	32
5.2 Effetto delle differenti strategie di <i>doping</i>	35
5.2.1 Morfologia e proprietà superficiali.....	35

5.2.2 Contenuto di metallo, struttura locale e acidità superficiale	41
5.2.3 Attività catalitica	46
5.3 Effetto delle condizioni di impregnazione: pH e concentrazione acida	51
6. Conclusioni e prospettive future	56
7. Elenco delle abbreviazioni	58
8. Bibliografia	60
9. Appendice	67
A.1 Distribuzioni dei diametri interno ed esterno dei campioni dopati	67
A.2 Caratterizzazione del campione $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ come precursore alternativo	71
A.3 Parametri di deconvoluzione degli spettri ^{31}P MAS ssNMR	73

1. Contesto

Il modello economico lineare tradizionale, basato sulla sequenza estrazione-produzione-consumo-smaltimento, evidenzia oggi criticità legate sia alla disponibilità finita delle risorse naturali sia alla necessità di contenere l'impatto ambientale associato ai processi industriali. Negli ultimi 20 anni, la ricerca scientifica e l'industria chimica hanno rivolto un'attenzione crescente verso processi sostenibili, con l'obiettivo di ridurre la dipendenza dai combustibili fossili e rispettare le linee guida ambientali internazionali, come l'Accordo di Parigi.¹ In questo contesto, l'economia circolare propone un approccio sistemico alternativo, in cui i flussi di scarto di un processo vengono reinseriti in cicli produttivi come materie seconde, al fine di estendere il ciclo di vita delle risorse e ridurre la produzione complessiva di rifiuti.² La conversione della biomassa in composti chimici rappresenta quindi una strategia promettente, in grado di fornire materie prime rinnovabili e di ridurre i costi legati alla volatilità dei prezzi dei combustibili fossili.³

Tra i biocarburanti, il biodiesel ha acquisito un ruolo crescente grazie alla sua compatibilità con i motori diesel commerciali e alla normativa europea, che prevede un incremento progressivo della sua quota nei carburanti tradizionali.⁴ La produzione mondiale di biodiesel, ottenuto per transesterificazione di oli vegetali o grassi animali con metanolo, genera inevitabilmente glicerolo come principale sottoprodotto, in quantità pari a circa il 10% in peso del prodotto.^{5,6} La crescita esponenziale del mercato del biodiesel negli ultimi due decenni ha prodotto un surplus globale di glicerolo senza precedenti. Secondo i dati di *Our World in Data*, la produzione mondiale di *biofuel* (bioetanolo e biodiesel) espressa in contenuto energetico in terawattora, è aumentata di circa sette volte negli ultimi vent'anni, raggiungendo nel 2024 valori prossimi a 1400 TWh.⁷ Questo incremento ha causato un marcato calo del prezzo del glicerolo grezzo, trasformandolo da sottoprodotto di interesse commerciale a materia prima a basso valore economico.⁸ Il glicerolo è una molecola altamente funzionalizzata rispetto ad altri idrocarburi di origine petrolchimica, grazie alla presenza di tre gruppi ossidrilici, che ne rendono possibile la trasformazione in numerosi composti ad alto valore aggiunto. A questo scopo, sono stati dedicati notevoli sforzi allo studio della sua conversione catalitica attraverso diverse reazioni, tra cui ossidazione, disidratazione, esterificazione, eterificazione, idrogenolisi e acetalizzazione.⁹⁻¹³ Tra queste, la reazione di acetalizzazione con acetone per produrre solketal (mostrata in Figura 1) si distingue per l'elevata selettività, la semplicità del processo e le proprietà multifunzionali del prodotto, impiegabile come additivo per carburanti, solvente, plastificante o agente solubilizzante in ambito farmaceutico.⁵

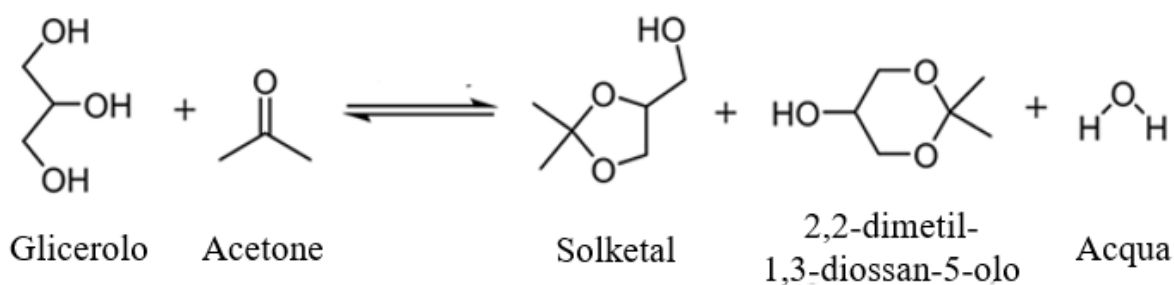


Figura 1. Illustrazione della reazione di conversione del glicerolo in solketal.

La reazione necessita di un catalizzatore acido. In generale, si usano acidi minerali omogenei come l'acido cloridrico e fosforico,⁶ ma questi presentano problemi pratici significativi: sono difficili da separare dai prodotti, non sono riciclabili e generano reflui acidi da smaltire. L'impiego di catalizzatori acidi eterogenei, invece, consente di semplificare le operazioni di separazione, favorire il riutilizzo del catalizzatore e ridurre la formazione di reflui acidi, in linea con i principi della *green chemistry*.⁵ La

scelta del catalizzatore non è una decisione secondaria, ma un vero e proprio problema di progettazione, in quanto deve conciliare molteplici requisiti, non sempre tra loro compatibili:

- deve possedere siti acidi adatti a guidare la reazione verso il prodotto desiderato, senza promuovere reazioni secondarie indesiderate;
- deve presentare una morfologia e una struttura porosa che garantiscano l'accessibilità dei siti acidi, minimizzando le limitazioni diffusionali;
- deve essere stabile, durevole, riciclabile e sintetizzabile anche in grande scala, in accordo con i principi di un processo sostenibile.

2. Introduzione

2.1 Principi generali della catalisi eterogenea

Un catalizzatore è una sostanza in grado di aumentare la velocità di una reazione chimica senza essere consumata nel processo.¹⁴ Esso partecipa alla reazione formando intermedi con i reagenti e viene rigenerato al termine del ciclo catalitico. Questa capacità del catalizzatore deriva dalla presenza di siti attivi, regioni in cui i reagenti possono interagire e formare intermedi stabilizzati, abbassando così l'energia di attivazione della reazione. Infatti, dal punto di vista termodinamico, il catalizzatore non modifica né l'entalpia di reazione né la posizione dell'equilibrio ma agisce esclusivamente sulla cinetica della reazione, abbassandone l'energia di attivazione necessaria per raggiungere lo stato di transizione.

I catalizzatori si classificano in due categorie in base alla loro fase rispetto ai reagenti:¹⁴

- Omogenei: catalizzatore e reagenti si trovano nella stessa fase, tipicamente liquida. Garantisce un'elevata accessibilità delle specie reagenti e quindi un contatto efficace tra catalizzatore e substrati; tuttavia, la separazione del catalizzatore dai prodotti è costosa (es. distillazione, estrazione) e il riciclo è difficile.
- Eterogenei: il catalizzatore è in una fase diversa dai reagenti, tipicamente un solido in presenza di reagenti liquidi o gassosi. Si separa per semplice filtrazione, può essere riciclato e rigenerato più facilmente, e si presta all'utilizzo in flusso continuo. Per queste ragioni è la scelta preferita in chimica verde ed è impiegata in circa l'80% dei processi catalitici industriali.¹⁵

Quest'ultimo tipo di catalisi consiste in varie fasi che avvengono in serie:¹⁶ il processo inizia con il trasporto dei reagenti dalla fase fluida verso la superficie del catalizzatore, attraverso fenomeni di diffusione esterna. Successivamente, si ha la diffusione intraporosa in cui le specie reagenti diffondono all'interno della struttura porosa del solido catalitico fino a raggiungere i siti attivi disponibili. A questo punto avviene l'adsorbimento dei reagenti sulla superficie, seguito dalla reazione chimica e formazione dei prodotti. Il processo si conclude con il desorbimento dei prodotti formati e il loro successivo trasporto dalla superficie del catalizzatore verso la fase fluida.

Per cui, l'attività catalitica del catalizzatore dipende non solo dalla natura e quantità dei siti attivi, ma anche dalla loro accessibilità e dai fenomeni diffusionali. Per ricavare informazioni sulle prestazioni catalitiche di un catalizzatore si utilizzano una serie di parametri in grado di quantificare l'attività catalitica, e quindi di correlare le moli (n) di prodotto con il numero di siti catalitici. In particolare, la resa è definita come le moli di prodotto desiderato formatasi rispetto alle moli iniziali del reagente limitante (Eq. 1), la conversione che corrisponde alla frazione del reagente limitante che viene trasformata durante la reazione (Eq. 2) e la selettività, definita come le moli di prodotto desiderato ottenute rispetto alle moli di prodotti totali formati (Eq. 3). Pertanto, la resa può anche essere espressa come il prodotto della conversione e della selettività.¹⁵

Inoltre, per confrontare catalizzatori diversi si considerano il numero di *turnover* (TON), definito come le moli di prodotto desiderato formato per moli di siti attivi (Eq. 4), e la frequenza di *turnover* (TOF), ovvero il TON normalizzato per il tempo di reazione in ore (Eq. 5).¹⁷ Poiché il numero reale di siti attivi è raramente determinabile in modo diretto, dato che non tutti i siti presenti sulla superficie del catalizzatore sono necessariamente accessibili e cataliticamente attivi, il calcolo di TON e TOF viene di norma condotto ricorrendo a stime del numero di siti attivi (ad esempio sul numero totale di atomi esposti o sulla frazione di siti superficialmente disponibili).

$$Resa (\%) = \frac{n_{\text{prodotto desiderato}}}{n_{\text{reagente}}} \cdot 100 \quad (Eq. 1)$$

$$Conversione (\%) = \frac{n_{\text{prodotti}}}{n_{\text{reagente}}} \cdot 100 \quad (Eq. 2)$$

$$\text{Selettività (\%)} = \frac{n_{\text{prodotto desiderato}}}{n_{\text{prodotti}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{prodotto desiderato}}}{n_{\text{siti attivi}}} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{TON}}{t_{\text{reazione}}} \quad (\text{Eq. 5})$$

2.2 Materiali porosi per la catalisi eterogenea e sistemi a base di silice

In un catalizzatore eterogeneo, la velocità globale di reazione dipende non solo dall'attività intrinseca dei siti attivi, ma anche dalla facilità con cui i reagenti li raggiungono e i prodotti li abbandonano. Risulta quindi fondamentale favorire un rapido trasporto di massa all'interno del materiale, riducendo le limitazioni diffusionali e garantendo un'elevata accessibilità ai siti attivi. Per questo motivo, l'impiego di materiali porosi rappresenta una strategia chiave nella progettazione di catalizzatori eterogenei. La presenza di una struttura porosa consente infatti di aumentare significativamente l'area superficiale disponibile e di facilitare la diffusione delle specie reagenti all'interno del materiale.⁹

Esistono diverse tipologie di catalizzatori eterogenei porosi, classificati dalla IUPAC¹⁸ in base al diametro dei pori, come mostra la Figura 2. I microporosi sono caratterizzati da un diametro inferiore a 2 nm, elevata area superficiale e spesso una forte acidità intrinseca, come nel caso delle zeoliti, la cui struttura alluminosilicatica contiene eteroelementi nel reticolo cristallino in grado di generare siti acidi permanenti.¹⁹ Tuttavia, la ridotta dimensione dei pori può limitare la diffusione di molecole di dimensioni medio-grandi, introducendo significative resistenze diffusionali. Sono comunemente utilizzate come adsorbenti e scambiatori ionici per la depurazione dell'acqua e la rimozione dei metalli pesanti, nonché come catalizzatori nella raffinazione del petrolio e nei processi petrolchimici.²⁰ All'estremo opposto, con diametri superiori a 50 nm, i macroporosi consentono una diffusione molto efficiente grazie alle grandi dimensioni dei pori e una superficie specifica relativamente bassa. Esempi tipici includono schiume ceramiche o vetrose, silice macroporosa e polimeri reticolati che trovano applicazione in settori quali il trattamento delle acque e l'isolamento termico e acustico.²¹ I materiali mesoporosi, con diametri dei pori compresi tra 2 e 50 nm, si collocano tra queste due classi e possono essere caratterizzati da diverse architetture porose. Tra queste si includono strutture a pori ordinati (MCM-41 e SBA-15), reti tridimensionali interconnesse (MCM-48 e FDU-12) e sistemi costituiti da particelle porose con differenti morfologie, quali nanosfere, nanotubi o strutture dendritiche.²²⁻²⁶

I materiali porosi possono, inoltre, essere classificati in base alla forma dei loro pori e al comportamento di adsorbimento, come descritto dai tipi di isoterme IUPAC (da I a VI).¹⁸ Il fisisorbimento di azoto a 77 K rappresenta la tecnica standard e più utilizzata per caratterizzare le proprietà tessiturali dei materiali, quali l'area superficiale specifica (SSA), il volume totale dei pori e la distribuzione della loro dimensione. Tuttavia, questa tecnica trova un importante complemento nella Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM), che permette di validare direttamente la morfologia, l'omogeneità morfologica del campione e l'organizzazione strutturale dei pori.

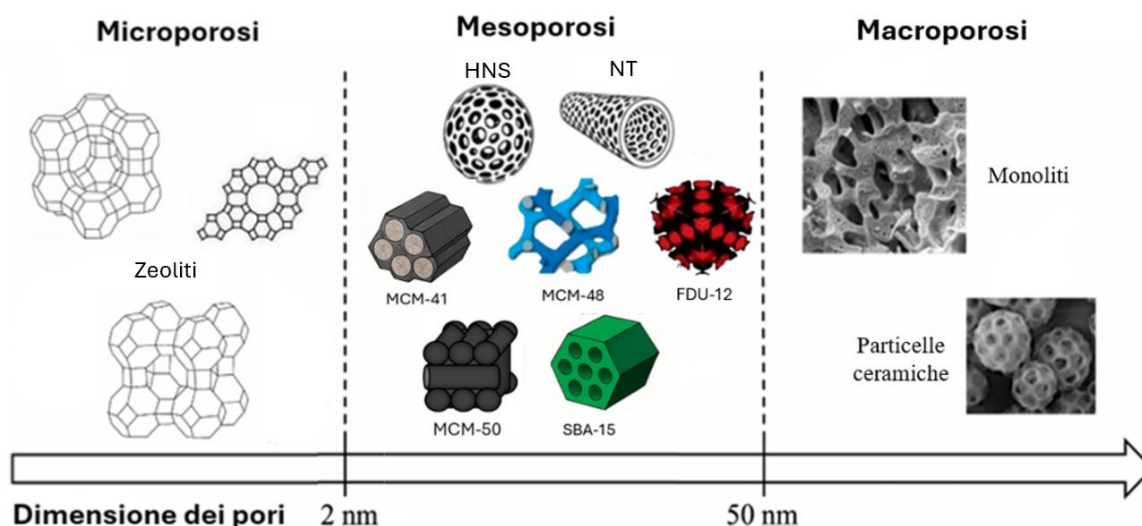


Figura 2. Rappresentazione di diverse morfologie secondo la classificazione IUPAC per dimensioni.^{19-24,26}

Tra le diverse tipologie di materiali mesoporosi, i sistemi a base di silice mesoporosa sono tra i più studiati in catalisi eterogenea.²⁷ Oltre a presentare un'elevata area superficiale e buona accessibilità ai siti attivi, la silice offre notevoli vantaggi in termini di stabilità chimica e termica, facilità di sintesi e possibilità di modulare in modo controllato sia la struttura porosa sia le proprietà superficiali.²⁷ Per questi motivi, nel presente lavoro è stata scelta come materiale di riferimento per la progettazione del supporto catalitico.

In particolare, la silice possiede una struttura di *bulk* che è costituita da un reticolo tridimensionale di ortosilicati tetraedrici $[\text{SiO}_4]^{4-}$, in cui ogni atomo di silicio è coordinato a quattro atomi di ossigeno. I tetraedri sono interconnessi tramite atomi di ossigeno condivisi, dando origine a una rete inorganica estesa, responsabile della notevole robustezza del materiale e della sua elevata stabilità chimica e termica.²⁸ A livello superficiale, si osserva un ambiente chimico differente, caratterizzato dalla presenza di gruppi silanologici terminali Si-OH di diverso tipo (isolati, geminali e vicinali), che mostrano un'acidità debole ma non trascurabile. Tale acidità intrinseca risulta generalmente insufficiente per promuovere in modo efficace reazioni di tipo acido-catalizzate.²⁸ Per questo motivo, essa viene modificata mediante funzionalizzazione superficiale o *doping*, al fine di introdurre siti più acidi e controllarne la natura e distribuzione. Questo approccio consente di ottenere catalizzatori eterogenei in cui le proprietà strutturali del supporto sono integrate con un'attività catalitica mirata.

2.2.1 Morfologie e architetture dei materiali mesoporosi a base di silice

Nell'ambito dei materiali mesoporosi a base di silice, un ruolo fondamentale è stato svolto dallo sviluppo delle fasi M41S, introdotte nei primi anni '90, poiché ha introdotto per la prima volta sistemi di canali regolari e uniformi in materiali mesoporosi, che fino ad allora erano limitati a solidi amorfi o con pori disordinati.²⁹ Queste fasi hanno permesso di estendere l'ordine strutturale tipico delle zeoliti all'intervallo dei mesopori, rendendo le dimensioni dei canali controllabili e ingegnerizzabili. Questa famiglia comprende materiali come MCM-41, caratterizzato da una disposizione esagonale dei mesopori, MCM-48 con struttura cubica e MCM-50 con morfologia lamellare. Tali materiali sono generalmente ottenuti mediante sintesi in cui tensioattivi cationici a basso peso molecolare vengono utilizzati come templanti per guidare la formazione di strutture mesopore ordinate attraverso processi di autoassemblaggio micellare, permettendo di ottenere un diametro dei pori tra 2 e 10 nm.²⁹ Successivamente, la famiglia SBA (*Santa Barbara Amorphous*), tra cui SBA-15, ha segnato un'evoluzione significativa dei materiali mesoporosi, introducendo sistemi con pori di dimensioni fino

a circa 30 nm, con una migliore stabilità termica. In questo caso, il template della sintesi è rappresentato da copolimeri a blocchi, i quali permettono la formazione di micelle di dimensioni maggiori e, di conseguenza, strutture con pori più ampi e pareti più robuste.²³ Tuttavia, questi materiali presentano strutture ordinate a canali paralleli e, pur garantendo una superficie specifica elevata e una porosità ben definita, sono generalmente accessibili attraverso percorsi unidimensionali. Questo costringe i reagenti a diffondere lungo l'intera lunghezza del poro per raggiungere i siti attivi interni, e i prodotti a percorrere il tragitto inverso per fuoriuscire dal canale e ritornare nella fase fluida. Questa geometria introduce resistenze diffusionali interne significative, che possono limitare la conversione complessiva, specialmente in presenza di molecole di dimensioni moderate o elevate.

Negli ultimi anni, per superare le limitazioni dei materiali mesoporosi a canali unidimensionali, sono state sviluppate nuove architetture, tra cui nanosfere cave e nanotubi di silice, entrambe caratterizzate da pori di dimensioni maggiori e maggiore accessibilità ai siti attivi. Le nanosfere cave possiedono cavità interne e pori di accesso con dimensioni regolabili, tipicamente compresi tra 16 e 44 nm.³⁰ I nanotubi di silice, con la loro struttura tubolare a estremità aperte e pori in media di 20 nm,³¹ combinano elevata area superficiale e percorsi diffusionali più brevi, riducendo le limitazioni legate al trasporto di massa. Per queste ragioni, i nanotubi sono stati scelti come morfologia di riferimento nel presente lavoro.

2.2.2 Siti acidi di Brønsted e Lewis

Come illustrato nel Capitolo 2.2, i solidi porosi costituiti da silice pura presentano applicazioni limitate in catalisi, poiché i siti attivi intrinseci sono debolmente acidi. Una strategia fondamentale per ottenere siti attivi ben definiti e isolati consiste nella sostituzione isomorfa di un atomo di silicio tetraedrico nella rete della silice con un eteroatomo (M), definito come un atomo diverso dal silicio inserito nella struttura, a condizione che presenti dimensioni e carica compatibili. La possibilità di effettuare la sostituzione isomorfa è infatti governata da un equilibrio tra fattori energetici: da un lato, è richiesta energia per compensare la deformazione del reticolo dovuta all'inserimento di un atomo con raggio o carica diversi dal silicio; dall'altro, soprattutto nelle zeoliti, l'aumento dell'entropia configurazionale può bilanciare parzialmente questo contributo. In generale, la sostituzione isomorfa risulta più favorevole quando gli atomi coinvolti presentano dimensioni ed elettronegatività simili, con differenze accettabili di circa il 15% nei raggi ionici e 0,4 unità nella scala di elettronegatività.²⁰

Quando l'eteroatomo, , tipicamente un catione metallico, viene incorporato correttamente, si genera un sito attivo isolato e ben definito (*single-site*), circondato da atomi di ossigeno del reticolo (M–O–Si), le cui proprietà chimiche e acide dipendono dalla natura del metallo. Questo principio è alla base dei catalizzatori eterogenei a sito singolo (SSHC),³² materiali in cui i centri attivi consistono in atomi metallici isolati, strutturalmente equivalenti e inseriti in un ambiente chimico ben definito e riproducibile. Questo approccio consente di combinare i vantaggi della catalisi omogenea, come siti ben definiti e alta selettività, con quelli della catalisi eterogenea, quali separabilità e riciclabilità. Quando i cationi non vengono incorporati nel reticolo, ma rimangono come ossidi separati (*extra-framework*), in forma amorfa, nanocristallina o particellare, i siti attivi risultano aggregati, meno definiti e più suscettibili a fenomeni di *leaching* e disattivazione. La distinzione tra sito attivo reticolare e ossido extra-reticolare è quindi cruciale, poiché determina direttamente attività, selettività e stabilità del catalizzatore.³³

I siti acidi presenti nei materiali solidi possono essere classificati secondo le definizioni di Brønsted e Lewis. Un sito acido di Brønsted è una specie in grado di donare un protone (H^+), mentre un sito acido di Lewis è una specie capace di accettare una coppia di elettroni grazie alla presenza di orbitali vuoti.³⁴ Nei materiali a base di silice, i siti di Brønsted sono generalmente associati a gruppi ossidrilici protonati, mentre i siti di Lewis derivano da centri metallici coordinativamente insaturi. La natura, la distribuzione e la forza di questi siti acidi dipendono fortemente dal tipo di eteroelemento introdotto nel reticolo siliceo e dal suo stato di coordinazione:³⁵

- Quando cationi trivalenti, come Al^{3+} , Ga^{3+} , B^{3+} o Fe^{3+} , sostituiscono un atomo di silicio tetraedrico, si generano principalmente siti acidi di Brønsted per la presenza dei protoni idrossilici presenti sui

ponti ossigeno che collegano il silicio al catione trivalente ($\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{M}^{3+}$). Si ha anche una componente minore di siti acidi di Lewis derivanti dalla coordinazione incompleta del catione, che lascia orbitali vuoti disponibili per interagire con basi esterne (Figura 3a–b). In particolare, nei materiali mesoporosi con pareti amorse, dove la distanza O–M è maggiore rispetto alle zeoliti cristalline, si osserva generalmente un aumento relativo dei siti di Lewis.²⁰

- L'introduzione di cationi tetraivalenti, come Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} o Zr^{4+} , porta invece alla formazione di una combinazione di siti di Lewis predominanti e, in misura minore, di siti di Brønsted, quest'ultima dovuta a possibili espansioni della coordinazione del catione (ad esempio da 4 a 6), formando ponti OH acidi (Figura 3c–d).

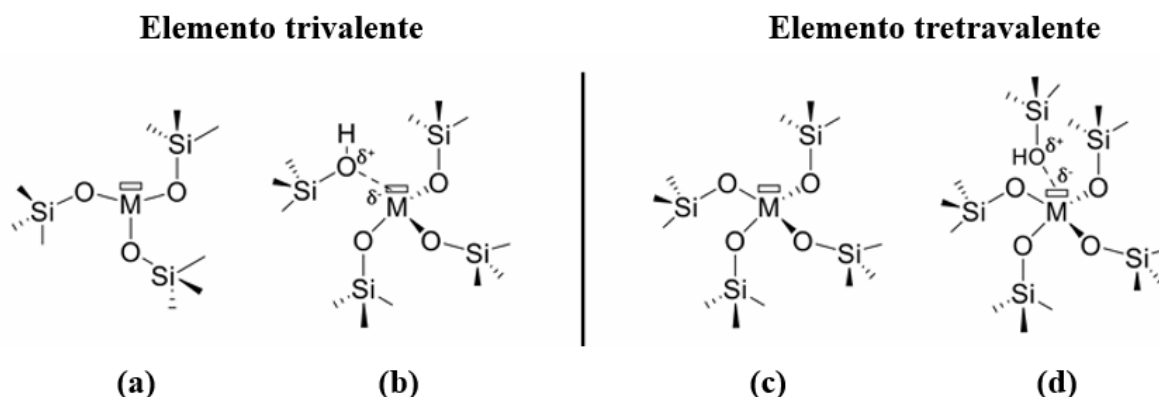


Figura 3. Rappresentazione dei siti acidi in un reticolo di silice: (a) sito acido di Lewis con un elemento trivalente, (b) sito acido di Brønsted con un elemento trivalente, (c) sito acido di Lewis con un elemento tetraivalente e (d) sito acido di Brønsted con un elemento tetraivalente.

Figura adattata da Vivian (2020), tesi di dottorato, Università de Namur.³⁵

Sperimentalmente, la natura (Brønsted o Lewis), la forza e la densità dei siti acidi vengono investigate mediante l'adsorbimento di molecole sonda basiche, quali ammoniaca o piridina. La tecnica più comunemente impiegata è la spettroscopia FT-IR, che consente di distinguere i diversi tipi di siti acidi attraverso le bande di assorbimento generate dall'interazione della molecola sonda con i centri attivi. Tali indagini spettroscopiche possono essere integrate con il desorbimento a temperatura programmata (TPD), che permette di quantificare la densità totale dei siti e di valutarne la forza acida attraverso la misura della temperatura necessaria per desorbire la molecola sonda dal sito attivo.³⁶

Per ottenere informazioni più dettagliate sull'ambiente chimico dei siti attivi e sulla localizzazione degli eteroatomi all'interno della struttura, la ricerca più recente fa ampio ricorso alla spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare allo stato solido (ssNMR). Questa tecnica rappresenta uno strumento particolarmente versatile, poiché consente sia la caratterizzazione dell'acidità sia la verifica dell'effettiva incorporazione degli eteroatomi nel *framework* silicico.

Nel contesto dello studio dell'acidità, l'impiego di molecole sonda contenenti fosforo, quali la trimetilfosfina (TMP) e l'ossido di trimetilfosfina (TMPO), si è dimostrato particolarmente efficace. Grazie alla loro elevata sensibilità all'intorno elettronico dei siti acidi *intra-framework*, queste sonde permettono di discriminare con precisione la forza relativa dei diversi centri acidi presenti nel materiale. L'utilizzo combinato di FT-IR, TPD e ssNMR fornisce quindi una caratterizzazione completa delle proprietà acide del catalizzatore: la FT-IR consente l'identificazione qualitativa dei siti, la TPD ne valuta la forza complessiva e la densità totale, mentre la ssNMR offre una descrizione dettagliata a livello molecolare.³⁷

La ssNMR riveste inoltre un ruolo fondamentale nella determinazione della posizione e dello stato di coordinazione degli eteroatomi introdotti nel materiale.^{38,39} In particolare, essa consente di distinguere

tra specie *intra-framework*, derivanti da una sostituzione isomorfa del silicio nel reticolo, e specie *extra-framework*, presenti sotto forma di domini segregati di ossido metallico. Tale distinzione deriva dalla capacità della tecnica di fornire informazioni dirette sulla geometria di coordinazione del metallo attraverso l'analisi degli *shift* chimici caratteristici. Quando la sostituzione isomorfa avviene con successo, i centri metallici assumono prevalentemente una coordinazione tetraedrica, coerente con quella dei siti del silicio sostituiti. Al contrario, la presenza di specie *extra-framework* è generalmente associata a coordinazioni più elevate, spesso ottaedriche, tipiche degli ossidi metallici segregati.^{38,39} In linea generale, la ssNMR può essere applicata a tutti gli elementi che possiedono almeno un isotopo con *spin* nucleare diverso da zero. I nuclei osservabili possono essere suddivisi in due principali categorie:

- Nuclei con *spin* 1/2: sono i più semplici da analizzare poiché non presentano interazioni quadrupolari e gli accoppiamenti dipolari vengono efficacemente mediati dalla rotazione all'angolo magico (MAS).³⁸ Infatti, la rapida rotazione ad un angolo di 54,74° rispetto al campo magnetico esterno permette di ridurre le interazioni anisotrope e migliorare la risoluzione spettrale. A questa categoria appartengono nuclei quali l'idrogeno (¹H), il carbonio (¹³C), il silicio (²⁹Si) e il fosforo (³¹P). Quest'ultimo rappresenta il nucleo di riferimento per la caratterizzazione dell'acidità mediante sonde TMP o TMPO, grazie alla sua abbondanza isotopica naturale del 100% e all'ampia finestra di *shift* chimico disponibile.^{40,41} Anche lo stagno (¹¹⁹Sn) appartiene alla categoria dei nuclei a *spin* 1/2 e la sua analisi risulta particolarmente utile per confermare l'incorporazione nel *framework*.⁴⁰
- Nuclei quadrupolari (*spin* > 1/2): molti eteroelementi di interesse catalitico, tra cui il gallio (⁷¹Ga), l'alluminio (²⁷Al) e il boro (¹¹B), appartengono a questa categoria. La loro caratterizzazione è più complessa a causa della presenza di un momento di quadrupolo nucleare, associato a una distribuzione non sferica della carica. Tale proprietà determina un'interazione con il gradiente di campo elettrico (EFG) locale che può provocare un marcato allargamento dei segnali e una riduzione della sensibilità spettrale, soprattutto nei materiali amorfi, dove l'ambiente chimico è meno simmetrico e presenta una maggiore eterogeneità degli ambienti di coordinazione locale.^{38,39}

Nel complesso, l'ssNMR rappresenta una delle tecniche più potenti per la caratterizzazione degli eteroatomi nei materiali silicici contenenti eteroatomi. La sua capacità di fornire informazioni dettagliate sull'ambiente di coordinazione e sulla localizzazione delle specie metalliche permette di valutare l'efficacia dell'incorporazione nel *framework* e di comprendere il ruolo dei diversi siti attivi nelle proprietà acide e catalitiche del materiale.

2.3 Meccanismo della reazione di acetalizzazione

La reazione di acetalizzazione del glicerolo con acetone avviene in presenza di catalizzatori acidi, la cui natura influenza in modo significativo il percorso reattivo e la selettività del processo, in funzione della tipologia e della distribuzione dei siti acidi di Brønsted e Lewis. Dal punto di vista del meccanismo di reazione, la formazione del solketal procede tipicamente tramite un percorso catalizzato da siti di Brønsted. Come mostra la Figura 4, il primo stadio della reazione comporta la protonazione del carbonile dell'acetone, che aumenta l'elettrofilicità del carbonio e facilita l'attacco nucleofilo da parte del gruppo ossidrilico primario del glicerolo, portando alla formazione di un intermedio emiacetalico. Successivamente, si verifica una fase di disidratazione con eliminazione di una molecola d'acqua, che genera un carbocatione transitorio stabilizzato per risonanza. Infine, il gruppo ossidrilico secondario del glicerolo attacca intramolecolarmente il carbocatione, determinando la ciclizzazione e la formazione del solketal, con rigenerazione del sito catalitico.^{5,35}

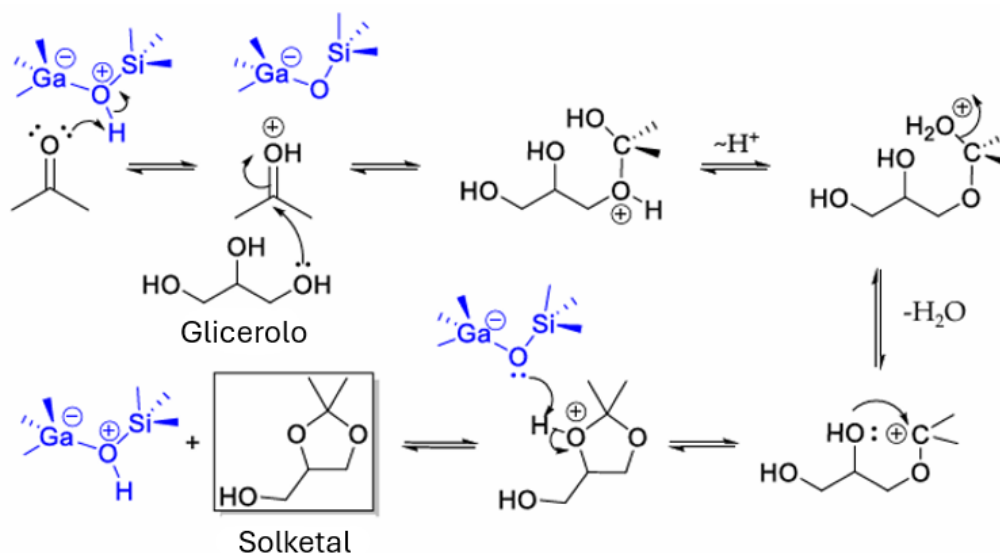


Figura 4. Schema del meccanismo di reazione per la condensazione del glicerolo con acetone in solketal su un catalizzatore a base di silicato di gallio contenente siti acidi di Brønsted.

Figura adattata da Vivian (2020), tesi di dottorato, Università de Namur.³⁵

In particolare, il primo passaggio di attivazione dell'acetone può avvenire tramite protonazione dell'ossigeno carbonilico in presenza di siti acidi di Brønsted, oppure tramite coordinazione al centro metallico nel caso di siti di Lewis. In entrambi i casi, si ottiene un aumento dell'elettrofilicità del carbonio carbonilico, che facilita l'attacco nucleofilo da parte del glicerolo e porta alla formazione dell'addotto emiacetalico. Tuttavia, l'efficacia dei due tipi di siti differisce nelle fasi successive della reazione. I siti di Lewis risultano particolarmente utili nell'attivazione iniziale del carbonile, mentre i siti di Brønsted si dimostrano molto più efficienti nel guidare la trasformazione dell'addotto nel solketal ciclico finale. Di conseguenza, la reattività complessiva del catalizzatore non dipende soltanto dall'acidità totale, ma anche dal rapporto tra siti di Brønsted e Lewis (B/L). Studi sperimentali hanno evidenziato che un rapporto B/L più elevato, e cioè una prevalenza di siti di Brønsted, favorisce una conversione più rapida e completa del glicerolo, poiché i siti di Brønsted sono più attivi di oltre un ordine di grandezza rispetto ai siti di Lewis nella fase di ciclizzazione.⁴² Questo spiega perché catalizzatori con predominanza di siti Brønsted siano generalmente più selettivi verso il solketal.

È importante sottolineare che, in base alla posizione di attacco dei gruppi ossidrilici, possono formarsi due isomeri ciclici: un anello a cinque termini (solketal) e un anello a sei termini (2,2-dimetil-1,3-diossan-5-olo). Sebbene il composto a sei termini sia termodinamicamente più stabile, la reazione è dominata dalla cinetica: il carbocatione ha una vita talmente breve da favorire la chiusura più rapida, quella dell'anello a 5 termini, portando quindi alla formazione di solketal con valori di selettività generalmente superiori all'80%.⁴³

2.3.1 Condizioni operative e strategie per il controllo dell'equilibrio

La condensazione del glicerolo con acetone può essere condotta senza l'impiego di solventi aggiuntivi, poiché l'acetone stesso svolge simultaneamente il ruolo di reagente e solvente.^{5,37} Questo approccio è particolarmente vantaggioso rispetto ai principi della *green chemistry*, in quanto riduce l'uso di sostanze potenzialmente tossiche e semplifica la gestione dei rifiuti. A temperatura ambiente e pressione atmosferica, la miscibilità tra glicerolo e acetone è limitata (circa il 5% in peso di glicerolo in acetone), rappresentando uno dei principali ostacoli iniziali alla reazione.⁵ Tuttavia, la solubilità aumenta sensibilmente con la temperatura; tipicamente, il processo viene eseguito tra 30 °C e 50 °C (e generalmente sotto gli 80 °C) per ottimizzare l'interazione tra i reagenti. Un aspetto interessante è che

lo stesso solketal, man mano che si forma, agisce da co-solvente, migliorando progressivamente la reciproca solubilità tra le fasi.^{43,44}

Dal punto di vista termodinamico, la reazione è esotermica e presenta una costante di equilibrio relativamente bassa. Ciò significa che, sebbene l'aumento della temperatura favorisca la cinetica e la solubilità, valori troppo elevati riducono la costante di equilibrio e limitano la conversione del glicerolo.^{5,43} Inoltre, la produzione di acqua come sottoprodotto crea una barriera termodinamica e cinetica che promuove la reazione inversa di idrolisi, portando alla decomposizione del solketal in glicerolo, rappresentando quindi un ulteriore ostacolo alla conversione.^{5,45}

Per superare queste limitazioni, vengono adottate due strategie principali:

1. Eccesso di acetone: L'impiego di un rapporto molare acetone/glicerolo superiore a 1 (tipicamente da 4:1 fino a 20:1) ha un duplice effetto. Da un lato, migliora la solubilità del glicerolo, assicurando un contatto efficace con i siti catalitici; dall'altro, sposta l'equilibrio chimico verso i prodotti secondo il principio di Le Châtelier, contrastando l'effetto dell'acqua prodotta.^{5,43}
2. Rimozione continua dell'acqua: L'eliminazione costante dell'acqua generata permette di superare le barriere termodinamiche favorendo la conversione del glicerolo. Ciò può essere ottenuto mediante setacci molecolari o sali anidri, distillazione reattiva o reattori a membrana in grado di selezionare il passaggio del vapore acqueo.⁵

Il monitoraggio della conversione del glicerolo in solketal può essere effettuato attraverso diverse metodologie analitiche, tra cui la cromatografia su strato sottile (TLC) per un riscontro rapido dell'andamento, e confermato mediante l'uso della gascromatografia ad alta risoluzione (GC-HRMS) e della risonanza magnetica nucleare (NMR), definita come la più semplice da interpretare tra le tecniche NMR.⁴⁶ Nello specifico, la conferma della struttura del prodotto può essere ottenuta tramite la spettroscopia ¹H NMR in fase liquida, in grado di determinare l'ambiente chimico dei protoni all'interno delle molecole. L'analisi viene condotta utilizzando un solvente deuterato, come il DMSO-d₆, che permette di stabilizzare i segnali protonici e osservarne la molteplicità derivante dall'accoppiamento spin-spin tra protoni vicini, regolato dalla regola n+1.⁴⁷ Nello specifico, i segnali di interesse nell'analisi riguardano i protoni di glicerolo, solketal e sottoprodotto, come evidenziato in Figura 5:

- Solketal: il protone ossidrilico appare come un tripletto, a causa dell'accoppiamento con i due protoni del gruppo -CH adiacente.
- Sottoprodotto (1,3-diossano): il segnale dell'ossidrile si manifesta come un doppietto, coerentemente con la presenza di un solo protone sul carbonio vicinale.
- Glicerolo residuo: identificabile attraverso il proprio segnale caratteristico (H), tipicamente un doppietto.

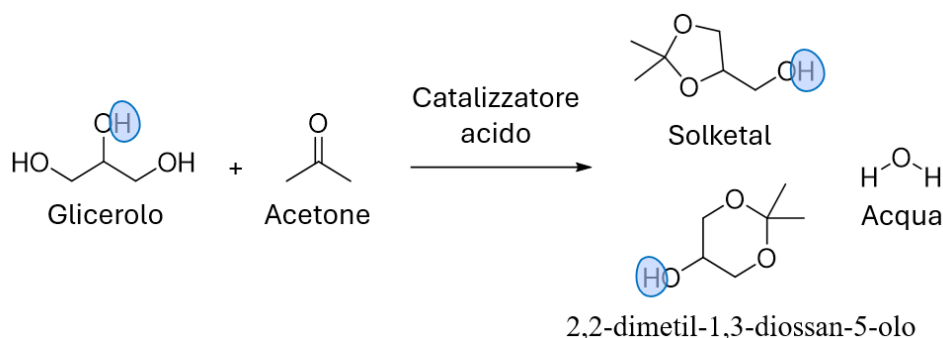


Figura 5. Reazione di acetalizzazione del glicerolo a solketal e indicazione dei protoni considerati per l'assegnazione dei segnali in spettroscopia ¹H NMR.

La quantificazione delle prestazioni catalitiche può essere ottenuta attraverso l'integrazione delle aree sottese a tali picchi. Questo metodo analitico permette di ricavare i dati necessari per il calcolo della conversione, della resa e della selettività, utilizzando le equazioni (Eq. 1), (Eq. 2) ed (Eq. 3) precedentemente introdotte nella sezione 2.1. Tali parametri sono infine essenziali per determinare l'attività specifica del catalizzatore espressa in TON e la TOF, utilizzando le equazioni (Eq. 4) e (Eq. 5). In particolare, per il calcolo del TON è necessario conoscere le moli di siti attivi presenti sul catalizzatore, ricavabili a partire da una valutazione del contenuto totale di metallo presente mediante la spettroscopia di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES), ideale per quantificare analiti in concentrazioni di parti per milione (ppm).⁴⁸

2.4 Sintesi del sistema catalitico

2.4.1 Metodo *sol-gel*

Come introdotto nel Capitolo 2.2, numerosi materiali inorganici porosi a base di silice possono essere sintetizzati mediante processo *sol-gel*. Si tratta di un metodo di sintesi *bottom-up* che consente di costruire una rete solida a partire da precursori molecolari, tipicamente alcossidi metallici della formula generale $M(OR)_4$, dove M è un metallo e R un gruppo alchilico.

Il processo si articola in due stadi principali: la formazione di un *sol* e la sua successiva trasformazione in *gel*. Il *sol* è una dispersione colloidale di particelle solide (dimensioni tipicamente comprese tra 1 e 100 nm) in un liquido, mentre il *gel* è una rete tridimensionale interconnessa che si estende in tutto il volume del sistema, intrappolando una fase liquida.⁴⁹

Il processo *sol-gel* prevede due fasi principali: l'idrolisi del precursore di silice, seguita dalla condensazione delle specie idrolizzate. Nel caso della silice, uno dei precursori più utilizzati è il tetraetossisilano (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$), in cui il silicio è legato a quattro gruppi etossilici.¹⁹ L'ambiente chimico, in particolare il pH, influenza significativamente il meccanismo di queste reazioni,⁴⁹ come illustrato nella Figura 6:

- In condizioni acide, l'idrolisi inizia con la protonazione dei gruppi alcossilici (-OR) del precursore. A questo punto, i gruppi etossilici del TEOS vengono sostituiti da gruppi silanolici (-OH) a seguito dell'attacco di una molecola d'acqua sul Si, con rilascio di etanolo come sottoprodotto. In particolare, la reazione procede un meccanismo di sostituzione nucleofila bimolecolare (SN_2) che passa attraverso la formazione di un intermedio pentacoordinato transitorio. Contemporaneamente all'idrolisi, ha luogo la condensazione, in cui i gruppi silanolici neutrali attaccano quelli protonati portando alla formazione di ponti silossanici (Si-O-Si).
- In condizioni basiche, l'idrolisi è promossa dagli ioni idrossido (OH^-) che, agendo come nucleofili molto reattivi, sostituiscono i gruppi alcossilici con silanoli. La condensazione in condizioni basiche coinvolge invece gruppi silanolici deprotonati ($Si-O^-$), che reagiscono con altre specie idrolizzate o direttamente con i precursori alcossidici, formando anch'essi la rete Si-O-Si.

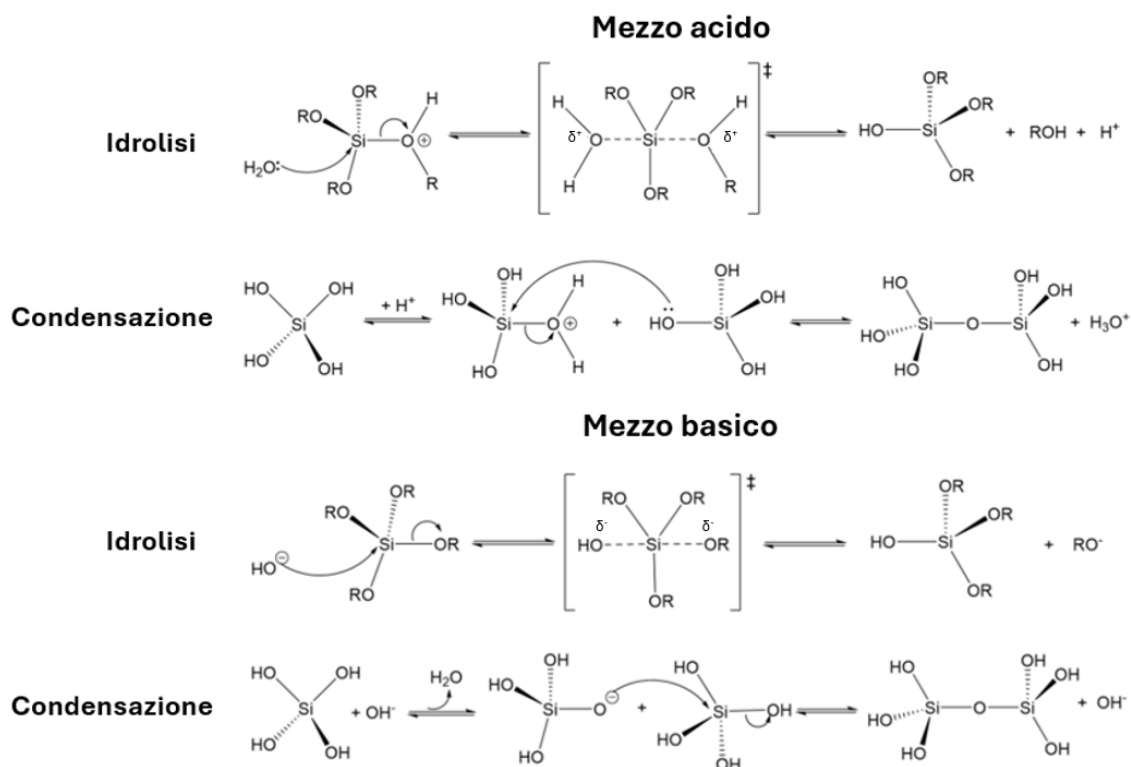


Figura 6. Meccanismo di idrolisi e condensazione acida e basica di un alcossisilano.

Il pH della soluzione di sintesi non influenza solo come idrolisi e condensazione avvengono, ma anche la loro velocità relativa, come mostra la Figura 7. Si osserva che, la velocità di idrolisi è massima a pH acidi e basici mentre raggiunge un minimo intorno a pH 7. La velocità di condensazione, invece, risulta essere maggiore di quella di idrolisi in condizioni moderatamente basiche mentre in condizioni acide e fortemente basiche è minore.⁵⁰

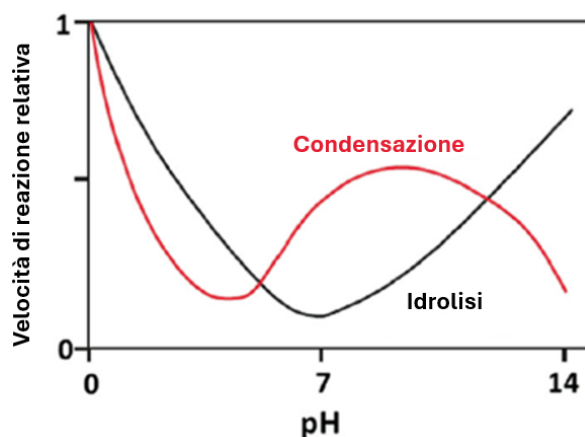


Figura 7. Andamento della velocità relativa di idrolisi e condensazione di un alcossisilano in funzione del pH.⁵¹

Come conseguenza della differente velocità relativa tra le fasi di idrolisi e condensazione, la sintesi in ambiente acido porta alla formazione di una struttura reticolare differente rispetto a quella ottenuta in condizioni basiche. In particolare, in ambiente acido si formano prevalentemente specie di silice lineari o debolmente ramificate, che si aggregano progressivamente dando origine a una rete continua attraverso meccanismi di interconnessione tra catene. In condizioni basiche, invece, la gelificazione avviene attraverso la formazione di *cluster* colloidali di silice, più densi e compatti, che successivamente si aggregano e si connettono formando una rete tridimensionale. Le differenze strutturali tra i due percorsi sintetici sono già presenti allo stato di *gel*, ma diventano particolarmente evidenti durante le successive fasi di *aging* ed essiccazione, in cui avvengono ulteriori processi di condensazione e riorganizzazione della rete. In generale, le condizioni acide portano alla formazione di materiali più compatti e densi, mentre la sintesi in ambiente basico conduce a strutture più aperte e porose, caratterizzate da un maggiore volume libero tra le particelle.^{19,51}

Va comunque sottolineato che le proprietà del materiale ottenuto sono influenzate da altri parametri di sintesi oltre il pH, quali la temperatura, la natura del precursore, i rapporti tra i reagenti, la presenza di additivi e la scelta del solvente.⁵⁰

2.4.2 Single-micelle templating

Per ottenere una morfologia mesoporosa tubolare controllata si ricorre alla strategia sol-gel assistita da templating a singola micella (*single-micelle templating*). A differenza dei classici processi sol-gel utilizzati per produrre MCM-41 o SBA-15, in cui un insieme di micelle guida la formazione di una struttura mesostrutturata continua, in questo approccio ogni singola particella inorganica è generata attorno a una singola micella. In altre parole, la micella agisce come unità templante discreta e autonoma, determinando direttamente la morfologia della singola entità inorganica. La crescita della rete inorganica avviene quindi per idrolisi e condensazione del precursore silicico all'interfaccia micellare, che funge da stampo molecolare locale.

Le condizioni di sintesi si basano sugli studi di Kruk,^{30,31,52,53} in cui la preparazione di nanotubi e nanosfere viene effettuata mediante un processo *sol-gel* assistito da un *soft-template* in soluzione acida ($\text{pH} < 0$) a bassa temperatura (circa 12 °C), utilizzando copolimeri a blocchi anfifilici della famiglia Pluronic come agenti direzionanti della struttura. Queste molecole triblocco, come mostra la Figura 8, sono costituite da una porzione centrale idrofobica (poli(ossipropilene), PPO) e da due catene terminali idrofile (poli(ossietilene), PEO), che conferiscono loro la capacità di auto-organizzarsi in soluzione acquosa.⁵⁴ Tra i tensioattivi appartenenti a questa famiglia, il Pluronic F127 è uno dei più utilizzati per la sintesi di materiali mesoporosi con architettura sferica.²⁴ Si tratta di un copolimero triblocco non ionico di composizione $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$, costituito da circa il 70% in peso di PEO idrofilo e dal 30% in peso di PPO idrofobico.

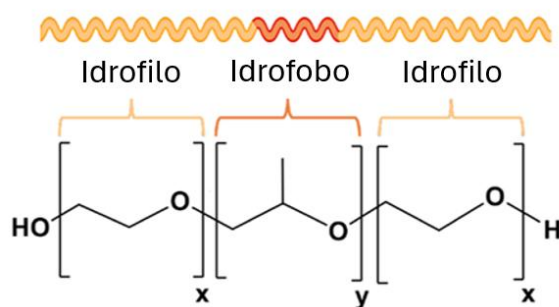


Figura 8. Rappresentazione di un unimero del copolimero a tre blocchi Pluronic (x = lunghezza dei blocchi idrofili, y = lunghezza dei blocchi idrofobici).⁵⁴

A livello termodinamico, la formazione delle micelle in soluzione si verifica quando la concentrazione del tensioattivo a una data temperatura supera una soglia critica, ossia la concentrazione micellare critica (CMC), o analogamente, se a concentrazione fissata la temperatura della soluzione supera la temperatura critica di micellizzazione (CMT). Al di sopra di queste soglie, le regioni idrofobiche dei copolimeri PPO minimizzano il contatto con l'acqua, aggregandosi a formare il core della micella, mentre le catene idrofile PEO costituiscono la corona esposta al solvente. Al di sotto di tali soglie critiche, i copolimeri triblocco esistono principalmente come catene singole, chiamate unimeri.^{55,56}

La presenza di un agente rigonfiante (*swelling agent*) idrofobico in soluzione può indurre la micellizzazione anche in condizioni in cui essa non sarebbe termodinamicamente spontanea. Molecole idrofobiche si incorporano selettivamente nel blocco PPO, aumentando la sua idrofobicità effettiva e riducendo la solubilità degli unimeri. Questo fenomeno comporta una diminuzione dell'energia libera del core micellare e una riduzione tensione interfacciale PPO/acqua, abbassando la CMT e stabilizzando le micelle.^{56,57} La possibilità di modulare la dimensione e la stabilità delle micelle mediante l'impiego di *swelling agent* rappresenta uno degli aspetti chiave per la sintesi di materiali mesoporosi caratterizzati da pori di grandi dimensioni e morfologie controllate. In questo contesto, un importante avanzamento è derivato dall'osservazione di un marcato incremento della dimensione dei pori nelle silici FDU-12 al diminuire della temperatura di sintesi. Tali materiali presentano una struttura cubica a facce centrate costituita da pori sferici interconnessi, templati da micelle di Pluronic F127 rigonfiate mediante 1,3,5-trimetilbenzene (TMB). È stato osservato che l'aumento delle dimensioni dei pori si verifica anche a temperature inferiori alla temperatura micellare critica del tensioattivo in acqua, condizione nella quale la micellizzazione non sarebbe normalmente favorita.⁵⁷ Inoltre, sistemi a base di Pluronic F127 in presenza di toluene sono stati utilizzati con successo per ottenere silici mesoporose con strutture ordinarie e parametri reticolari molto grandi come SBA-15 o materiali nanostrutturati come nanotubi e nanosfere cave.^{30,31,52,53}

Una volta formate le micelle rigonfiate, il precursore della silice, immerso in una soluzione fortemente acida, subisce una rapida idrolisi seguita da una condensazione più lenta. In queste condizioni si accumulano specie siliciche prevalentemente lineari e poco reticolate, che si depositano progressivamente e in modo uniforme all'interfaccia tra il template micellare e la soluzione acquosa. In questo modo si forma una struttura inorganica che replica fedelmente la geometria della micella. La sintesi si conclude con uno step di consolidamento strutturale in cui il materiale viene sottoposto a un trattamento idrotermale a 100-130 °C, che consente di aumentare il tasso di condensazione accelerando la formazione di ponti Si-O-Si. Al termine della sintesi, il template organico viene rimosso, generalmente mediante calcinazione, lasciando una struttura solida caratterizzata da cavità interne e porosità accessibile. In questo modo si ottengono nanostrutture cave con elevata area superficiale e proprietà morfologiche altamente controllabili. Infatti, l'aspetto più interessante di tale processo è la possibilità di modulare finemente la struttura finale agendo sui parametri che governano l'autoassemblaggio micellare. Le interazioni responsabili della formazione delle micelle includono effetti idrofobici, legami a idrogeno, interazioni elettrostatiche e contributi sterici. La competizione tra questi fattori, insieme alle condizioni operative (temperatura, concentrazione, presenza di *swelling agent*), determina la stabilità e la forma delle micelle, e quindi la morfologia del materiale finale.

Gli studi condotti da Kruk hanno dimostrato come una stessa metodologia di sintesi basata su micelle rigonfiate possa portare sia alla formazione di strutture mesoporose ordinate (come SBA-15 o FDU-12), sia a nanostrutture discrete, quali nanosfere cave o nanotubi, modellate su singole micelle.^{52,53} In particolare, il passaggio da strutture *bulk* a particelle è governato principalmente dal rapporto tra precursore silicico e tensioattivo. Una riduzione di tale rapporto comporta una minore quantità di specie siliciche disponibili per la reticolazione tra micelle adiacenti, impedendo la formazione di una struttura continua e favorendo invece la formazione di strutture isolate che replicano la geometria della singola micella (*single-micelle templating*).

Inizialmente, è stato evidenziato che la morfologia finale dipende principalmente dalla natura del tensioattivo e dello *swelling agent* utilizzati.^{52,53} In particolare, i nanotubi si ottengono impiegando il copolimero Pluronic P123, caratterizzato da una minore frazione di blocchi idrofili PEO e da un blocco idrofobico PPO più lungo, che favorisce la formazione di micelle cilindriche a bassa curvatura. In questo caso, *swelling agent* come cicloesano o TIPB promuovono ulteriormente tale struttura, che funge da template per i nanotubi. Al contrario, per ottenere nanosfere cave, si utilizzano tensioattivi con una maggiore frazione di blocchi idrofili PEO, come Pluronic F127 o F108, che favoriscono la formazione di micelle sferiche ad alta curvatura. In questi sistemi, *swelling agent* come toluene, xilene o TMB risultano particolarmente efficaci nel modulare la dimensione delle micelle e quindi delle particelle finali.

Successivamente, uno studio più recente³¹ ha evidenziato che la morfologia finale non è determinata esclusivamente da fattori termodinamici, ma anche dalla cinetica del processo e dalla procedura di miscelazione. In particolare, l'effetto combinato del tempo di attesa tra l'aggiunta dello *swelling agent* e quella del precursore silicico e la velocità di agitazione giocherebbe un ruolo cruciale. Quando il precursore della silice viene aggiunto immediatamente dopo lo *swelling agent* e l'agitazione è mantenuta a velocità relativamente basse (circa 250 rpm), la condensazione della silice avverrebbe rapidamente su una struttura micellare cilindrica. In queste condizioni, le micelle cilindriche non verrebbero significativamente perturbate dalle forze di taglio, generate dai gradienti di velocità indotti dal moto di agitazione del fluido, portando alla formazione di nanotubi. Al contrario, l'introduzione di un tempo di attesa in agitazione dopo l'aggiunta dello *swelling agent*, combinata a velocità di rotazione più elevate (circa 550 rpm), favorirebbe la frammentazione delle micelle cilindriche per effetto delle forze di taglio (ipotesi del *budding*,⁵⁸ originariamente proposta in ambito biologico per descrivere i processi di gemmazione delle membrane cellulari). In questo caso, la successiva aggiunta del precursore silicico porterebbe alla condensazione attorno a micelle già riorganizzate in strutture sferiche, determinando la formazione di nanosfere cave.

Tuttavia, uno studio approfondito effettuato da Soumoy *et al.* ha confutato l'ipotesi del *budding* e dimostrato che il parametro chiave che dirige la morfologia finale è la distribuzione fisica del toluene ottenuta tramite il controllo dell'agitazione e del tempo di contatto.⁵⁹ L'uso della microscopia elettronica a trasmissione in fase liquida (LP-TEM) ha permesso di osservare la morfologia delle specie idratate coinvolte nelle primissime fasi della sintesi, mostrando che le gocce di toluene stabilizzate dal tensioattivo, agiscono come stampo già prima della polimerizzazione della silice. Inoltre, attraverso esperimenti di risonanza magnetica nucleare (¹H NMR allo stato liquido), è stato dimostrato che la velocità di idrolisi del precursore della silice TEOS è identica sia per i nanotubi che per le nanosfere.⁵⁹ Questo conferma che il cambiamento morfologico della nanoforme prodotte non è guidato da differenze nella reattività della silice, ma esclusivamente da fattori fisici. Per cui, il vero parametro chiave è la quantità di gocce di toluene disperse nella fase acquosa:

- Se la forza di taglio è intensa o prolungata, si crea un'elevata concentrazione di piccole gocce sferiche attorno alle quali la silice condensa direttamente, portando alla forma sferica;
- Se la forza di taglio è minore e si ha l'aggiunta immediata del TEOS, la quantità di gocce di *swelling agent* stabilizzato è minore e i prodotti dell'idrolisi della silice formano inizialmente un *network* filamentoso che evolve gradualmente in strutture cilindriche separate ed, infine, in nanotubi ben definiti.

2.4.3 Meccanismi di interazione tra specie inorganiche e template micellare

Nel processo *sol-gel* assistito da templanti micellari, la capacità di ottenere nanostrutture discrete, come nanotubi o nanosfere cave, è strettamente legata al modo in cui le interazioni tra tensioattivo e specie siliciche guidano la deposizione e l'organizzazione della silice attorno alle singole micelle, evitando fenomeni di aggregazione o separazione di fase.⁶⁰

È possibile descrivere diversi meccanismi di interazione che dipendono principalmente dal pH del mezzo di sintesi. Infatti, quest'ultimo controlla lo stato di protonazione delle specie siliciche e, di conseguenza, la natura delle interazioni che si instaurano con il tensioattivo. Per spiegare con chiarezza

questo fenomeno, illustrato in Figura 9, sarà indicato con S il tensioattivo (S^+ nel caso cationico, S^- nel caso anionico) e con I le specie inorganiche derivate dal precursore silicico.

In condizioni acide, le specie siliciche risultano protonate (I^+) e possono interagire elettrostaticamente con tensioattivi anionici secondo il meccanismo S^+I^- (Figura 9a). Al contrario, in ambiente basico, le specie siliciche sono deprotonate (I^-) e interagiscono con tensioattivi cationici attraverso il meccanismo S^-I^+ (Figura 9b). In entrambi i casi, l'autoassemblaggio è guidato da attrazioni elettrostatiche tra specie di carica opposta, che favoriscono la deposizione della silice attorno al template micellare. Sono possibili anche interazioni tra specie con la stessa carica, purché sia presente un mediatore ionico in grado di compensare la repulsione elettrostatica. In ambiente acido, specie siliciche protonate (I^+) possono interagire con tensioattivi cationici (S^+) tramite un anione controione (X^- , tipicamente alogenuri), secondo il meccanismo $S^+X^-I^+$ (Figura 9c). Analogamente, in ambiente basico, specie siliciche deprotonate (I^-) possono interagire con tensioattivi anionici (S^-) attraverso interazioni mediate dalla presenza di cationi alcalini (M^+), secondo il meccanismo $S^-M^+I^-$ (Figura 9d). Oltre ai tensioattivi ionici, è possibile utilizzare templanti non ionici (S^0), come i copolimeri a blocchi della famiglia Pluronic. In questi sistemi, le interazioni con le specie siliciche avvengono prevalentemente tramite legami a idrogeno piuttosto che per via elettrostatica. Tali interazioni possono essere dirette (S^0I^0 , Figura 9e) oppure mediate da specie ioniche presenti in soluzione ($S^0(XI)^0$, Figura 9f).⁶⁰

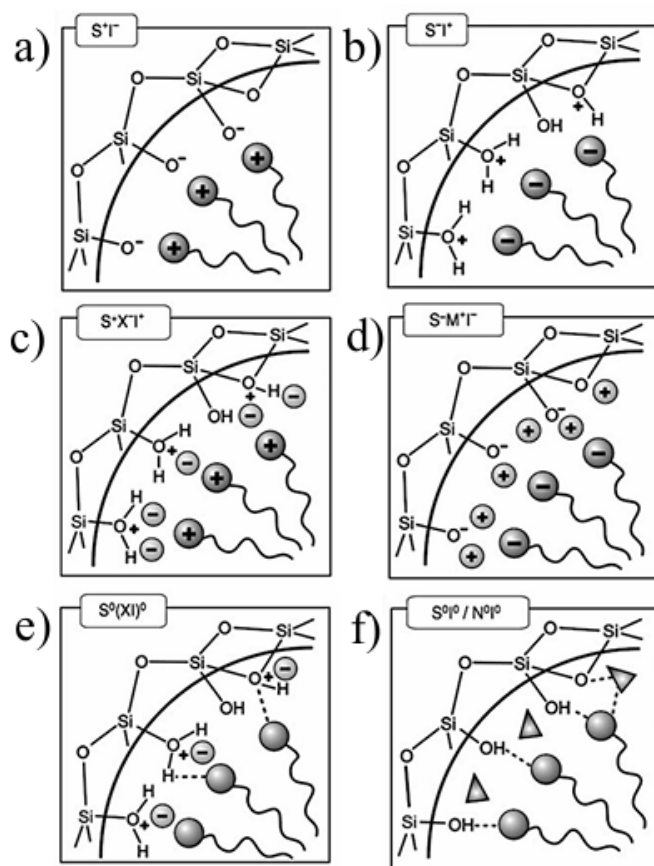


Figura 9. Interazione tra le specie inorganiche e il tensioattivo in mezzo acido, basico o neutro. I triangoli rappresentano le molecole di solvente.⁶⁰

Nel caso specifico della sintesi di nanotubi e nanosfere cave mediante *single-micelle templating*, il processo viene condotto in condizioni fortemente acide ($pH < 0$), tipicamente in presenza di acido cloridrico concentrato. In tale contesto, le interazioni tra tensioattivo e specie siliciche non avvengono

per attrazione elettrostatica diretta, ma attraverso un meccanismo mediato. Le catene PEO del Pluronic si associano per legame a idrogeno agli ioni idronio (H_3O^+) presenti in soluzione, acquisendo una parziale carica positiva locale (S^0H^+). Gli anioni cloruro (Cl^-) derivanti dall'HCl fungono da controioni che mediano l'interazione tra il tensioattivo così attivato e le specie siliciche protonate (I^+), secondo il meccanismo $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}\cdot\text{I}^+)$.⁶¹

Un aspetto cruciale nella definizione della morfologia micellare riguarda il ruolo dei sottoprodotti della reazione di idrolisi, in particolare dell'etanolo generato dalla trasformazione del TEOS. Secondo gli studi di Denkova *et al.*,⁶² condotti su micelle di P123 in presenza di KCl, l'etanolo agisce come agente di rigonfiamento selettivo del *core* idrofobico costituito dai blocchi PPO, mostrando una maggiore affinità per questa regione rispetto alle catene idrofile PEO della corona micellare. Parallelamente, la dissociazione del sale libera ioni Cl^- che, secondo la serie di Hofmeister, esercitano un effetto di *salting-out*. Tali ioni modificano la struttura dell'acqua e riducono la disponibilità di molecole d'acqua per l'idratazione delle catene di polietilene ossido, provocando la progressiva disidratazione della corona micellare. Questo fenomeno è considerato la principale forza trainante della transizione morfologica da micelle sferiche a strutture cilindriche. In modo analogo, nelle sintesi condotte in ambiente acido mediante HCl, gli ioni Cl^- svolgono la stessa funzione disidratante, favorendo la diminuzione della solubilità del copolimero nel mezzo acquoso e inducendo la trasformazione delle micelle sferiche in aggregati cilindrici allungati. La combinazione tra la disidratazione della corona PEO indotta dagli ioni cloruro e il rigonfiamento del *core* PPO causato dall'etanolo costituisce un meccanismo sinergico che promuove la crescita anisotropa delle micelle e la conversione delle strutture sferiche residue in aggregati allungati, contribuendo a una maggiore uniformità morfologica del materiale finale. È interessante osservare che la massima estensione delle strutture cilindriche viene raggiunta per concentrazioni di etanolo comprese tra l'8 e il 10% in volume, intervallo che coincide con la quantità teoricamente prodotta dalla completa idrolisi del TEOS nelle condizioni di sintesi convenzionali.

Nel complesso, il controllo delle interazioni tra tensioattivo e specie inorganiche rappresenta un elemento chiave nella progettazione di sintesi *sol-gel templated*. La possibilità di modulare tali interazioni attraverso parametri chimico-fisici consente di ottenere strutture mesoporose con morfologia e proprietà altamente controllate, risultando particolarmente rilevante nel caso di approcci basati su *single-micelle templating*. Tuttavia, il protocollo di sintesi descritto è estremamente sensibile alle condizioni operative: parametri come temperatura, velocità di agitazione e modalità di aggiunta dei reagenti agiscono in modo interdipendente, influenzando l'evoluzione del sistema micellare. Anche la modifica dello *swelling agent* o la variazione del suo rapporto con il tensioattivo, possono alterare profondamente il percorso di autoassemblaggio portando alla perdita della morfologia voluta.⁵⁹

2.4.4 Nanotubi a 25 °C: una sintesi più green

Oltre alla sintesi a 12 °C descritta nei paragrafi precedenti, è possibile ottenere nanotubi di silice anche a 25 °C, adottando un approccio più *green* che consente di ridurre il consumo energetico mantenendo invariati i principi chimici del metodo sol-gel e del *single-micelle templating*.

Zhang e Kruk⁶³ hanno dimostrato come sia possibile regolare le dimensioni dei nanotubi di organosilice semplicemente variando la temperatura di sintesi, a parità di tensioattivi e *swelling agent* utilizzati. Mentre in passato il controllo del diametro richiedeva la modifica delle proporzioni dei componenti (come la quantità di agente rigonfiante), questo metodo sfrutta la dipendenza termica delle micelle miste. I ricercatori hanno impiegato una miscela di Pluronic F108 e P104 (rapporto in massa 62,5:37,5) in soluzione di HCl 2M con toluene come *swelling agent*. Operando a 25 °C, hanno ottenuto nanotubi con diametro interno di circa 11 nm, dimostrando che abbassando la temperatura fino a circa 8 °C è possibile espandere tale diametro fino a 40 nm. Tale studio è stato preso in considerazione per la sintesi di nanotubi di silice pura, seguendo il protocollo ottimizzato da Heydari.⁶⁴ Questo adattamento conserva i tre parametri fondamentali del sistema micellare di Kruk, ovvero la coppia di tensioattivi F108/P104, la temperatura di 25 °C e l'agitazione a 200 rpm. La differenza principale risiede nel precursore: mentre Kruk utilizza organosilani a ponte (come BTEE o BTEM) per ottenere organosilici, il protocollo di Heydari impiega il TEOS (tetraetilortosilicato). Inoltre, il rapporto tra i tensioattivi è stato ottimizzato

a 65,8:34,2 per modulare con maggiore precisione la curvatura micellare e favorire la formazione di strutture cilindriche ben definite.

Nonostante il vantaggio energetico della sintesi a 25 °C, il processo risulta intrinsecamente più sensibile alle variabili operative rispetto al protocollo a 12 °C. Come evidenziato da Zhang e Kruk,⁶³ la stabilità e l'interazione delle micelle in sistemi a doppio tensioattivo possono essere influenzate da minime variazioni nella velocità di agitazione o nei tempi di contatto. Ciò conferma che, anche in condizioni termiche più miti, il controllo rigoroso di ogni parametro resta il requisito essenziale per garantire l'uniformità morfologica dei nanotubi.

2.5 Strategie di *doping* della silice: co-sintesi e post-sintesi

Come discusso nelle sezioni precedenti, la silice pura presenta un'acidità intrinseca modesta, generalmente insufficiente a promuovere in modo efficace reazioni acido-catalizzate. Per incrementare la funzionalità acida del supporto siliceo è possibile seguire due approcci generali: la funzionalizzazione superficiale con molecole organiche, ad esempio mediante ancoraggio di gruppi solfonici o carbossilici,^{65,66} oppure l'introduzione di eteroelementi nella struttura o sulla superficie del materiale, comunemente denominata *doping*. Quest'ultima può essere realizzata attraverso due strategie distinte e tra loro complementari: la co-sintesi, in cui il precursore metallico viene introdotto direttamente durante la formazione del materiale siliceo, e la post-sintesi, in cui il metallo viene depositato su un supporto già formato e calcinato. La scelta tra queste due strategie rappresenta un vero parametro di progettazione, poiché influenza in modo significativo la natura, la dispersione e l'accessibilità dei siti attivi nel catalizzatore finale.

2.5.1 La strategia di co-sintesi

La co-sintesi prevede l'aggiunta del precursore metallico direttamente al *gel* di sintesi della silice, durante le fasi di idrolisi e condensazione del TEOS. In questo modo, il metallo co-condensa con la silice durante la formazione della rete inorganica, con la possibilità di incorporarsi nel reticolo come sostituito isomorfo del silicio.

L'incorporazione del metallo durante la formazione del reticolo porta a una distribuzione del catione relativamente uniforme all'interno dell'intera architettura del materiale, non solo sulla superficie ma anche nel *bulk*. Studi comparativi su silici mesoporosi mostrano infatti che la co-condensazione consente generalmente di ottenere una distribuzione dei siti attivi più omogenea rispetto ai metodi di impregnazione convenzionali, nei quali i precursori metallici tendono a depositarsi principalmente sulle imboccature dei pori o sulla superficie esterna della silice.^{67,68} Inoltre, l'integrazione del metallo nella rete agisce come un ancoraggio robusto, contribuendo a mantenerlo stabile anche dopo più cicli di reazione, e quindi a migliorare la durabilità e la riciclabilità del catalizzatore. D'altra parte, proprio il fatto che il metallo viene distribuito anche nel *bulk* implica che una frazione non trascurabile di esso non risulti cataliticamente attiva, in quanto non accessibile ai reagenti. Questo aspetto non è trascurabile anche da un punto di vista economico: i metalli impiegati come eterocationi hanno spesso un costo elevato e il loro utilizzo in porzioni del materiale non accessibili si traduce in un impiego inefficiente della risorsa. In altre parole, una parte del metallo introdotto non contribuisce alla catalisi, ma incide comunque sul costo complessivo del catalizzatore. È necessario tenere in considerazione che per ottenere un inserimento efficace dei cationi metallici nel *framework* della silice, è fondamentale che le velocità di idrolisi e condensazione dei precursori di silice e di metallo siano il più possibile comparabili.³⁶ Differenze significative tra le cinetiche di reazione dei due precursori possono infatti portare a segregazione dei cationi metallici o alla formazione di ossidi *extra-framework*, riducendo la sostituzione isomorfa e la distribuzione uniforme dei siti attivi.

Tuttavia, la co-sintesi presenta una limitazione critica quando applicata a materiali mesoporosi sintetizzati in ambiente fortemente acido, come l'SBA-15 o i nanotubi di silice preparati secondo il metodo di Kruk⁶⁹, che include un trattamento idrotermale in condizioni di elevata acidità. In queste

condizioni, il pH della soluzione di sintesi è tipicamente inferiore a zero e i cationi metallici tendono a permanere in forma ionica libera (M^{n+}), piuttosto che come specie osso o idrossido. Poiché la condensazione con i silanoli della silice richiede la presenza di specie $M-OH$ o $M-O-M$, in ambiente fortemente acido questa reazione è fortemente sfavorita: i cationi metallici non riescono a formare legami $M-O-Si$ stabili con la rete silicica in formazione e tendono invece a segregare come ossidi metallici extra-struttura (M_xO_y) dopo la calcinazione. Questo comportamento è stato documentato proprio nel contesto dei nanotubi di silice dopati con stagno: Bivona *et al.* hanno osservato che un trattamento idrotermale aggiuntivo a 100 °C, condotto in condizioni di elevata acidità, promuove la migrazione dello stagno *intra-framework* verso la superficie esterna, con formazione di domini di SnO_2 e conseguente riduzione del numero di siti attivi isolati.⁶⁹

Questa limitazione della co-sintesi in ambiente fortemente acido è stata riconosciuta già nei primi studi sui materiali mesoporosi funzionalizzati, e ha portato allo sviluppo di strategie mirate per superarla. In particolare, Wu *et al.* hanno proposto nel 2004 il metodo del “*pH-adjustment*”, una strategia di co-sintesi a due stadi applicata al SBA-15.⁷⁰ La sintesi viene avviata in ambiente fortemente acido ($pH < 0$), nelle condizioni standard per la formazione della mesostruttura; successivamente, una volta che l'organizzazione micellare è essenzialmente stabilita, il pH della miscela di reazione viene portato a valori prossimi alla neutralità ($pH \approx 7,5$) mediante aggiunta goccia a goccia di ammoniaca.

In queste condizioni, i cationi metallici dispersi nella soluzione si convertono nelle corrispondenti specie osso o idrossido, rendendo possibile la loro condensazione con i silanoli delle pareti di silice e quindi la loro incorporazione nel reticolo in coordinazione tetraedrica. I risultati mostrano che quasi la totalità degli eteroatomi aggiunti al *gel* iniziale (Al e Ti) viene effettivamente incorporata nel prodotto finale, con distribuzione omogenea e prevalente coordinazione tetraedrica. In parallelo, Li *et al.* hanno sviluppato un approccio analogo per l'Al-SBA-15, dimostrando che l'aggiustamento del pH da acido a neutro è la chiave per evitare la lisciviazione dell'alluminio dal reticolo e ottenere materiali con struttura mesoporosa ordinata e siti tetraedrici di alluminio ben definiti.⁷⁰

L'efficacia di questa strategia è stata successivamente confermata anche in sistemi nanotubulari per eteroelementi di grande interesse catalitico. Nel caso dell'afnio, Soumoy *et al.* hanno dimostrato che l'inserimento di un passaggio di aggiustamento del pH a 9 nel protocollo di sintesi consente di ottenere una quantità di Hf incorporata in ottimo accordo con il valore nominale ($Si/Hf = 74$), rispetto a un rapporto Si/Hf sperimentale di 183 in assenza di tale *step*.³⁶ L'analisi XPS ha inoltre evidenziato che l'Hf è presente principalmente in coordinazione tetraedrica *intra-framework*, con uno spostamento delle energie di legame $Hf\ 4f_{5/2}$ verso valori superiori a quelli del HfO_2 puro, compatibile con un ambiente $Si-O$ attorno al centro metallico. In modo analogo, nel caso del gallio, Soumoy *et al.* hanno adottato lo stesso protocollo per la sintesi di nanosfere cave e nanotubi di silice dopati con Ga ($Si/Ga = 74$), confermando tramite spettroscopia ^{71}Ga MAS ssNMR l'inserimento prevalente del gallio in coordinazione tetraedrica nel reticolo silicico e dimostrando che il passaggio di aggiustamento del pH è determinante per ottenere un'incorporazione quantitativa del metallo.³⁷

Infine, come sottolineato nel capitolo precedente, il protocollo di sintesi è particolarmente sensibile alle variazioni delle condizioni operative. In questo contesto, l'aggiunta del precursore metallico durante le fasi di autoassemblaggio micellare e di crescita della struttura inorganica può perturbare le interazioni tra tensioattivo e specie inorganiche, compromettendo potenzialmente la morfologia desiderata. Tale aspetto assume particolare rilevanza nel caso dei nanotubi sintetizzati a 25 °C mediante sistema a doppio tensioattivo (F108/P104), il cui equilibrio micellare è intrinsecamente più delicato rispetto a quello del protocollo a 12 °C, come discusso nella Sezione 2.4.4. Tentativi di co-sintesi di nanotubi dopati con stagno condotti a 25 °C dal gruppo di ricerca, mostrati in Figura 10, hanno confermato questa criticità: l'introduzione del precursore metallico durante la sintesi ha portato alla completa perdita della morfologia nanotubolare, impedendo la formazione di strutture ben definite (risultati non pubblicati).

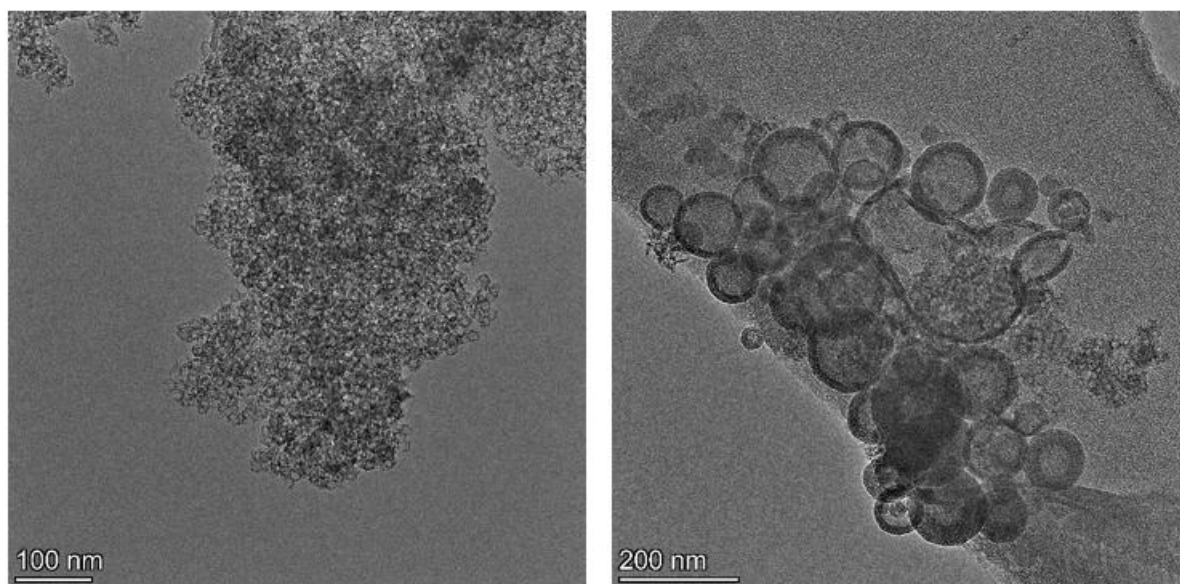


Figura 10. Micrografie TEM dei prodotti ottenuti dalla co-sintesi di nanotubi di silice dopati con stagno a 25 °C.

Questo risultato evidenzia come la co-sintesi, pur rappresentando una strategia efficace per l'incorporazione di eteroatomi in strutture mesoporose convenzionali, non sia direttamente trasferibile ai nanotubi sintetizzati in condizioni operative più delicate, rendendo necessario il ricorso a strategie alternative di doping post-sintesi.

2.5.2 La strategia di post-sintesi

Nel campo dei catalizzatori supportati sono impiegate numerose strategie post-sintesi per introdurre specie metalliche attive su supporti preformati, tra cui impregnazione, scambio ionico, precipitazione/deposizione-precipitazione e tecniche di deposito in fase vapore. Tra queste, l'impregnazione è la tecnica più comunemente utilizzata a livello sia accademico che industriale, grazie alla sua semplicità operativa, ai bassi costi e alla limitata generazione di scarti.⁷¹ In questo elaborato verrà approfondita in particolare l'impregnazione umida (*wet impregnation*, WI), che rappresenta il metodo post-sintesi adottato per la preparazione dei catalizzatori oggetto di studio.

Nell'impregnazione umida, il supporto poroso preformato viene posto in contatto con un volume di soluzione contenente il precursore metallico che eccede il volume totale dei pori del materiale. A seguito della diffusione intraporosa della soluzione di impregnazione, le specie metalliche interagiscono con la superficie del supporto attraverso processi di adsorbimento. Successivamente, si rimuove il solvente per evaporazione ed infine si effettua un trattamento termico di calcinazione volto all'attivazione delle specie metalliche.⁷¹ Questa modalità si distingue dall'impregnazione a bagnamento incipiente (*incipient wetness impregnation*, IWI), in cui il volume di soluzione impiegato è esattamente pari al volume dei pori del supporto: nella IWI il riempimento capillare è il processo dominante e l'adsorbimento risulta spesso trascurabile alle concentrazioni tipiche di precursore, anche a causa dell'effetto tampone esercitato dai gruppi idrossilici superficiali. Nella WI, al contrario, il grande eccesso di soluzione mantiene un pH controllato e fornisce una riserva sufficiente di precursore in soluzione, favorendo sia l'equilibrio di adsorbimento sia la diffusione delle specie metalliche all'interno della struttura porosa.⁷¹

Un vantaggio comune a entrambi gli approcci è che le proprietà strutturali e superficiali del catalizzatore finale (area superficiale, distribuzione e dimensione dei pori, morfologia) non vengono significativamente alterate dalla deposizione del metallo. Nel caso specifico dei nanotubi di silice,

questo significa che la struttura tubolare e l'elevata area superficiale sviluppata durante la sintesi vengono preservate, rendendo la post-sintesi una strategia particolarmente vantaggiosa rispetto alla co-sintesi, che potrebbe perturbarne la morfologia.

L'interazione chimica tra il precursore metallico e la superficie del supporto è il fattore determinante per la dispersione e l'ancoraggio delle specie attive, ed è governata principalmente dal pH della soluzione impregnante e dalla natura superficiale del supporto.⁷¹ In particolare, i gruppi silanolic (Si-OH) svolgono il ruolo di principali siti di ancoraggio per le specie metalliche sulla silice, dando luogo a interazioni differenti a seconda che il pH della soluzione di impregnazione sia superiore o inferiore al punto isoelettrico (pI) della silice, definito come il valore di pH al quale la densità netta di carica superficiale è nulla. La superficie della silice è caratterizzata da un pI compreso tra 2 e 4, per cui a pH superiori i gruppi silanolic si deprotonano ($\text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-O}^- + \text{H}^+$), conferendo alla superficie una carica netta negativa che favorisce l'adsorbimento elettrostatico di cationi metallici positivi disciolti in soluzione. Al contrario, a pH inferiori al pI la superficie è carica positivamente e tende a respingere i cationi metallici, rendendo l'adsorbimento elettrostatico poco probabile.⁷¹ Questo meccanismo di interazione viene definito adsorbimento in sfera esterna: il catione metallico, circondato dalla propria sfera di solvatazione, interagisce con la superficie attraverso forze coulombiane senza formare legami chimici diretti. Si tratta di un'interazione non specifica, reversibile e fortemente dipendente dal pH e dalla forza ionica della soluzione. Si può verificare anche l'adsorbimento in sfera interna, ovvero la formazione di un legame covalente diretto tra l'atomo metallico e l'ossigeno di un gruppo silanolico superficiale (Si-O-M), con sostituzione di uno o più ligandi d'acqua dalla sfera di coordinazione del metallo. Questa interazione è più forte, meno reversibile, e garantisce un ancoraggio più stabile delle specie metalliche al supporto. Per cui, specie metalliche parzialmente idrolizzate reagiscono con i gruppi silanolic formando legami covalenti e generando un sito attivo isolato. Tuttavia, a pH estremamente acidi, queste specie idrolizzate sono praticamente assenti, i cationi tendono ad essere nella loro forma libera (M^{n+}). Di conseguenza, la formazione di complessi in sfera interna durante la fase liquida è limitata e diventa significativa solo nelle fasi successive del processo.⁷¹ Bisogna inoltre considerare che in condizioni di $\text{pH} < \text{pI}$, durante l'essiccazione, l'evaporazione del solvente aumenta la concentrazione degli ioni in soluzione, innalzando drasticamente la sua forza ionica. Questo fenomeno provoca uno schermaggio delle cariche superficiali della silice: l'atmosfera ionica densa maschera il potenziale elettrico del supporto, riducendo la repulsione elettrostatica tra il supporto e i cationi metallici non idrolizzati. In particolare, è stato dimostrato un aumento di diversi ordini di grandezza della costante di adsorbimento che fissa il catione sul supporto generando un adsorbimento di tipo fisico che nella fase successiva si trasforma in un vero e proprio legame chimico.⁷²

Dopo l'essiccazione, il materiale impregnato viene sottoposto a calcinazione in aria a temperature tipicamente comprese tra 300 e 600 °C. Questo trattamento ha due funzioni principali: la decomposizione del sale precursore e la generazione delle specie metalliche attive sulla superficie del supporto.⁷¹ In particolare, la calcinazione porta alla formazione di ossidi metallici dispersi sulla superficie silicica in forma di piccole nanoparticelle (*cluster oxide-like*) o specie isolate (*single-site-like*). È anche possibile che parte delle specie metalliche adsorbite fisicamente si inserisca parzialmente nella rete superficiale della silice, formando legami Si-O-M e generando siti isolati acidi di Lewis analoghi a quelli ottenibili mediante la strategia di co-sintesi, sebbene generalmente in concentrazione inferiore e con diversa distribuzione.^{36,73,74} Tuttavia, bisogna considerare che temperature di calcinazione eccessive comportano la migrazione e la sinterizzazione delle specie metalliche, con aggregazione in ossidi cristallini separati che presentano un'attività catalitica significativamente ridotta rispetto alle specie isolate e tetraedricamente coordinate.^{36,74} Per il controllo ottimale della natura dei siti attivi è dunque necessaria un'attenta ottimizzazione della temperatura di calcinazione.

2.5.3 Strategie di co- e post-sintesi nella catalisi acida per la valorizzazione delle biomasse

La catalisi acida eterogenea gioca un ruolo chiave nei processi di valorizzazione delle biomasse, consentendo la trasformazione di molecole piattaforma in prodotti a più alto valore aggiunto. L'attività catalitica dipende in modo critico dalla natura, accessibilità e dispersione dei siti acidi presenti sul

materiale e, in questo contesto, la strategia di *doping* impiegata porta a configurazioni catalitiche differenti e complementari.

La co-sintesi consente l'inserimento del catione metallico durante la formazione della rete silicea, con la possibilità di generare siti isolati *intra-framework* altamente dispersi. Questa strategia è ampiamente utilizzata per la preparazione di metallosilicati mesoporosi destinati alla catalisi acida. Nel caso del gallio, materiali come Ga-MCM-41 hanno mostrato attività significativa nella conversione del glicerolo a solketal, attribuita alla presenza di specie Ga(III) tetraedricamente incorporate nella struttura silicea.⁷⁵ Studi condotti su nanostrutture cave di silice (nanosfere e nanotubi) hanno confermato, tramite indagini approfondite di MAS ssNMR e l'uso di molecole sonda, la presenza di gallio *intra-framework* e la sua stretta correlazione con l'elevata attività catalitica e selettività nella reazione di acetalizzazione del glicerolo per entrambe le morfologie.³⁷ Analogamente, materiali contenenti Sn(IV), Zr(IV) e Hf(IV) ottenuti per co-sintesi in strutture mesoporose come MCM-41 hanno mostrato elevate prestazioni nella conversione del glicerolo, con una selettività molto elevata verso il solketal.⁷⁶ In questi sistemi, i siti di Lewis associati al metallo insaturo sono i responsabili dell'attivazione del gruppo carbonilico dell'acetone, favorendo la formazione dell'acetale ciclico.

La post-sintesi, tipicamente realizzata tramite impregnazione, rappresenta invece un approccio in cui il metallo viene introdotto su un supporto già formato, consentendo di modulare in modo diretto la chimica superficiale. Diversi studi hanno evidenziato che anche specie metalliche disperse sulla superficie della silice possono generare elevata attività catalitica nella conversione del glicerolo a solketal, purché sufficientemente isolate e accessibili. È stato dimostrato che gallosilicati mesoporosi con particelle di dimensioni estremamente piccole, sintetizzati tramite impregnazione a partire da precursori di Ga(III) lattato e citrato, presentano prestazioni catalitiche eccellenti nella acetalizzazione del glicerolo.⁷⁷ Lo studio evidenzia che l'eccezionale attività di questi materiali è dovuta a una combinazione di acidità, elevata area superficiale specifica e, soprattutto, alla piena accessibilità dei siti attivi. Nel caso dei cationi tetravalenti, Saitta *et al.* hanno dimostrato che nanotubi di silice funzionalizzati con Zr e Hf presentano siti Lewis superficiali attivi in reazioni di conversione dell'etil levulinato in γ -valerolattone, evidenziando una correlazione diretta tra densità di siti acidi e attività catalitica.⁷⁴ Questi risultati indicano che la sostituzione isomorfa nel *framework* non è una condizione necessaria per ottenere elevata attività, a condizione che il metallo sia ben disperso e accessibile. Un ulteriore vantaggio della post-sintesi risiede nella possibilità di lavorare su materiali già completamente caratterizzati dal punto di vista strutturale, consentendo di separare in modo più netto il contributo del supporto da quello della fase attiva. Questo aspetto è particolarmente rilevante nei sistemi nanostrutturati, nei quali la morfologia e la struttura porosa influenzano in modo determinante i fenomeni diffusivi in fase liquida.

3. Obiettivi e strategie

L'obiettivo del presente lavoro è lo sviluppo e la caratterizzazione di nanotubi di silice mesoporosa dopati con specie metalliche di gallio e stagno e la valutazione della loro attività catalitica nella reazione di acetalizzazione del glicerolo con acetone per la produzione di solketal. La scelta del supporto e della morfologia è motivata dalle considerazioni discusse nei capitoli introduttivi. Come illustrato nel Capitolo 2.2, i materiali mesoporosi a base di silice combinano elevata area superficiale, buona stabilità chimica e termica e porosità accessibile.²⁸ In particolare, la morfologia nanotubolare è stata preferita rispetto alle architetture mesoporose convenzionali a canali unidimensionali (come MCM-41 e SBA-15) per la sua capacità di ridurre le resistenze diffusionali interne: la struttura tubolare a estremità aperte garantisce percorsi diffusionali più corti e una maggiore densità di siti accessibili ai reagenti.³¹ I cationi metallici selezionati, gallio e stagno, sono stati scelti sulla base della letteratura disponibile: cationi Ga(III) tetraedricamente incorporati nella rete silicea dovrebbero generare siti acidi di Brønsted con una componente Lewis, mentre cationi Sn(IV) in coordinazione tetraedrica darebbero luogo prevalentemente a siti di Lewis, entrambi noti per la loro efficacia nell'attivazione del carbonile dell'acetone nel meccanismo di acetalizzazione.^{37,75-77}

Il percorso sperimentale è stato articolato in tre fasi principali: la sintesi dei nanotubi, il dopaggio con i metalli e la valutazione delle prestazioni catalitiche del sistema prodotto.

I nanotubi di silice mesoporosa sono stati preparati mediante il metodo *sol-gel* assistito da *single-micelle templating* sviluppato da Kruk³¹ e successivamente ottimizzato da Soumoy *et al.*³⁶ I nanotubi sono stati sintetizzati in due condizioni distinte: a 12 °C, seguendo il protocollo originale a singolo tensioattivo, e a 25 °C, adottando il protocollo ottimizzato da Heydari,⁶⁴ che prevede l'utilizzo di una miscela di tensioattivi, nell'ottica di condizioni operative più *green* dal punto di vista energetico. Le proprietà morfologiche e strutturali dei materiali ottenuti sono state valutate mediante TEM e fisisorbimento di azoto. Per l'introduzione delle specie metalliche è stata scelta la strategia di *doping* post-sintesi mediante *wet impregnation*, in quanto, come discusso nel Capitolo 2.5, consente di preservare integralmente la morfologia e la struttura porosa del supporto già formato, evitando perturbazioni dei processi di autoassemblaggio micellare. Tale scelta è supportata dai risultati sperimentali ottenuti presso il gruppo di ricerca, che hanno evidenziato come tentativi di co-sintesi di nanotubi dopati con stagno a 25 °C conducano alla completa perdita della morfologia nanotubolare (risultati non pubblicati, Figura 10), confermando la particolare suscettibilità del sistema a doppio tensioattivo (F108/P104) nei confronti dell'introduzione di precursori metallici durante le fasi di sintesi, come discusso nella Sezione 2.5.1. Inoltre, permette di avere una grande disponibilità di siti attivi superficiali, evitando la presenza di centri metallici all'interno delle pareti di silice.⁷⁷

Sono state sviluppate e confrontate tre modalità di impregnazione: (i) in miscela etanolo/acido, (ii) in ambiente puramente acido e (iii) in ambiente acido con successivo aggiustamento del pH. Quest'ultima strategia è stata ispirata dal metodo del pH *adjustment* proposto da Wu *et al.* per l'incorporazione di eteroatomi in SBA-15 e successivamente validato da Soumoy *et al.* su nanotubi e nanosfere di silice dopati con Hf e Ga.^{36,70} A pH acido i cationi metallici tendono a rimanere in forma libera M^{n+} , rendendo sfavorevole la condensazione con i silanoli della silice e promuovendo la formazione di ossidi *extra-framework*. Portando il pH a valori basici, le specie metalliche si convertono nelle corrispondenti specie osso o idrossido, favorendone l'ancoraggio al reticolo silicico. L'obiettivo è quindi promuovere delle reazioni di ricostruzione superficiale in grado di generare dei siti isolati (*single-site-like*), analoghi a quelli *intra-framework* che si ottengono con la co-sintesi, per co-condensazione del metallo con i silanoli. Le prestazioni catalitiche dei materiali ottenuti con le tre modalità di impregnazione sono state valutate nella reazione di acetalizzazione del glicerolo con acetone, al fine di identificare il ruolo del mezzo e del pH di impregnazione sull'attività catalitica.

In continuità con la prima fase di studio, è stato condotto uno screening sistematico delle condizioni di impregnazione con aggiustamento del pH, con l'obiettivo di approfondire il ruolo di questo parametro nel processo di *doping*. In particolare, sono stati variati il valore di pH finale e la concentrazione

dell'acido cloridrico nella soluzione di impregnazione. Questa fase ha permesso di valutare se ulteriori modifiche delle condizioni chimiche potessero migliorare l'incorporazione e la dispersione delle specie metalliche, e di conseguenza le prestazioni catalitiche.

Trasversalmente alle due fasi di impregnazione, i materiali più significativi sono stati sottoposti a una caratterizzazione approfondita. L'ambiente chimico locale delle specie metalliche incorporate è stato investigato mediante spettroscopia ssNMR (^{71}Ga e ^{119}Sn ssNMR), al fine di distinguere tra specie coordinate in maniera tetraedrica, riconducibili a *single-site-like*, e in maniera ottaedrica, riconducibili a *cluster oxide-like*. La natura e la distribuzione dei siti acidi superficiali sono state valutate mediante spettroscopia ^{31}P ssNMR con TMP adsorbita come molecola sonda, consentendo di discriminare tra siti di Brønsted e Lewis. La quantificazione del metallo effettivamente incorporato è stata effettuata mediante spettroscopia di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES). L'insieme di queste informazioni ha permesso di costruire una correlazione struttura-attività, finalizzata a identificare le condizioni di impregnazione più efficaci per la formazione di siti attivi cataliticamente rilevanti.

4. Materiali e metodi

4.1 Materiali

Pluronic F127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$) Sigma-Aldrich®, Pluronic F108 ($\text{EO}_{132}\text{PO}_{50}\text{EO}_{132}$) Sigma-Aldrich®, Pluronic P104 ($\text{EO}_{56}\text{PO}_{30}\text{EO}_{56}$) ricevuto come campione gratuito da BASF, acido cloridrico (HCl, soluzione acquosa 37% p/p) Carl Roth, ammoniaca (NH_3 , soluzione acquosa 30% p/p) Carl Roth, tetraetil ortosilicato (TEOS, $\geq 98\%$) TCI, toluene ($\geq 99,5\%$) Fisher, etanolo assoluto ($\geq 99,8\%$) Fisher, acetilacetato di gallio ($\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\geq 99\%$) Sigma-Aldrich®, cloruro di stagno pentaidrato ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$) Fisher, glicerolo ($\geq 99,5\%$) Carl Roth, acetone ($\geq 99,5\%$) Carl Roth, DMSO deuterato ($\text{DMSO-}d_6$, 99,9 atom % D) Sigma-Aldrich®, acido fluoridrico (HF, soluzione acquosa 48% p/p) Carl Roth, acido nitrico (HNO_3 , soluzione acquosa 65% p/p) Carl Roth. Gli standard certificati di gallio e stagno sono stati acquistati da Carl Roth.

4.2 Sintesi

Le due procedure di sintesi adottate sono schematizzate in Figura 11 e descritte in dettaglio nelle Sezioni 4.2.1 e 4.2.2. Entrambe si basano sul metodo sol-gel assistito da *single-micelle templating* in soluzione acida, con aggiustamento finale del pH in condizioni basiche mediante aggiunta di ammoniaca, seguiti da filtrazione, essiccazione e calcinazione per la rimozione del template organico. I due protocolli si differenziano per la temperatura operativa, la velocità di agitazione e la natura del sistema tensioattivo: il protocollo a 12 °C, denominato NT 12°C, impiega il solo Pluronic F127 a 250 rpm, mentre quello a 25 °C, denominato NT 25 °C, utilizza una miscela di F108 e P104 a 200 rpm.

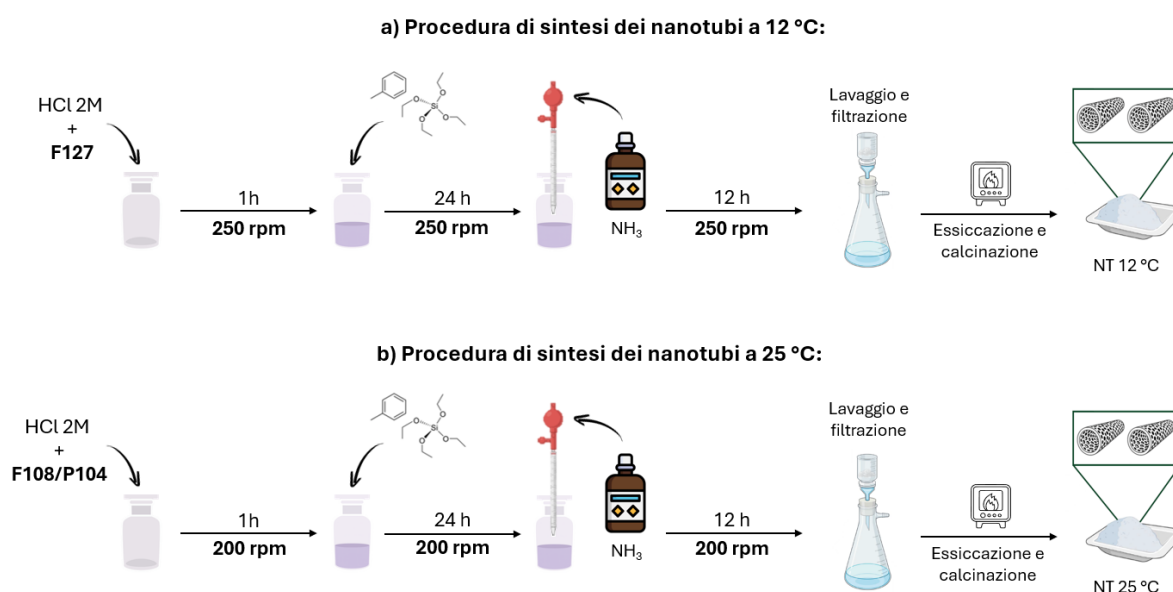


Figura 11. Schema riassuntivo delle procedure di sintesi dei nanotubi di silice mesoporosa: (a) protocollo NT 12 °C e (b) protocollo NT 25 °C.

4.2.1 Sintesi di nanotubi di silice mesoporosa a 12°C

1,0 g di tensioattivo Pluronic F127 sono stati disciolti in 60,0 mL di soluzione acquosa di HCl 2 M all'interno di una bottiglia di sintesi in vetro da 250 mL, dotata di giunto smerigliato, mantenuta sotto

agitazione magnetica a 250 rpm per 1 h alla temperatura di 12 °C. Successivamente, sono stati aggiunti 3,0 mL di toluene (0,028 mol) e 2,8 g di TEOS (0,013 mol), proseguendo l'agitazione nelle medesime condizioni operative per 24 h in contenitore chiuso. In seguito, il pH della miscela è stato regolato fino a circa 9 mediante aggiunta di soluzione di ammoniaca (10,5 mL, 30% p/p) e il sistema è stato mantenuto in agitazione per ulteriori 12 h. Il gel ottenuto è stato separato per filtrazione, lavato con acqua distillata ed essiccato a 65 °C per una notte. Infine, la polvere bianca recuperata è stata sottoposta a trattamento termico di calcinazione a 550 °C per 5 h. La perdita in peso dopo la calcinazione è risultata pari al 56,4%, quindi si è ottenuta una resa del processo di sintesi, pari all'85,7%.

4.2.2 Sintesi di nanotubi di silice mesoporosa a 25°C

La sintesi è stata condotta seguendo la procedura descritta nella Sezione 4.2.1, con le seguenti modifiche: è stata utilizzata una miscela di tensioattivi Pluronic F108 e P104 in rapporto in massa 65,8:34,2 e la reazione è stata condotta a 25 °C sotto agitazione magnetica a 200 rpm.

4.3 Doping

I parametri delle impregnazioni effettuate nel presente lavoro sono riportati in Tabella 1, nella quale i campioni sono definiti secondo la seguente convenzione: metallo–solvente–aggiustamento di pH (ove applicabile). In particolare, nella nomenclatura dei solventi, E indica etanolo e A indica HCl a concentrazione X M. Sulla base di questa convenzione, i tre protocolli di impregnazione principali, schematizzati in Figura 12, sono denominati: EA2, che indica l'impregnazione in miscela etanolo/HCl 2 M (Sezione 4.3.1); A2, che indica l'impregnazione in solo HCl 2 M (Sezione 4.3.2); e A2-9, che indica l'impregnazione in HCl 2 M con aggiustamento del pH a 9 (Sezione 4.3.3). I protocolli della seconda fase di *doping*, illustrati in Figura 13, seguono la stessa logica, variando il valore di pH finale (A2-8,5 e A2-9,5) o la concentrazione dell'acido mantenendo il pH fisso a 9 (A1-9 e A0,5-9), come descritto in dettaglio nella Sezione 4.3.3.

Tabella 1. Elenco dei campioni di nanotubi dopati con Ga e Sn, con indicazione del precursore metallico utilizzato, del solvente e delle condizioni di sintesi (concentrazione acida e aggiustamento di pH).

N°	Campione	Precursore	Solvente	Aggiustamento di pH
1	Ga-EA2	Ga(acac) ₃	EtOH/HCl 2 M	–
2	Ga-A2	Ga(acac) ₃	HCl 2 M	–
3	Ga-A2-9	Ga(acac) ₃	HCl 2 M	9
4	Ga-A2-8,5	Ga(acac) ₃	HCl 2 M	8,5
5	Ga-A2-9,5	Ga(acac) ₃	HCl 2 M	9,5
6	Ga-A1-9	Ga(acac) ₃	HCl 1 M	9
7	Ga-A0,5-9	Ga(acac) ₃	HCl 0,5 M	9
8	Sn-EA2	SnCl ₄ ·5H ₂ O	EtOH/HCl 2 M	–
9	Sn-A2	SnCl ₄ ·5H ₂ O	HCl 2 M	–
10	Sn-A2-9	SnCl ₄ ·5H ₂ O	HCl 2 M	9
11	Sn-A2-8,5	SnCl ₄ ·5H ₂ O	HCl 2 M	8,5
12	Sn-A2-9,5	SnCl ₄ ·5H ₂ O	HCl 2 M	9,5
13	Sn-A1-9	SnCl ₄ ·5H ₂ O	HCl 1 M	9
14	Sn-A0,5-9	SnCl ₄ ·5H ₂ O	HCl 0,5 M	9

Tutte le impregnazioni sono state effettuate con l'obiettivo di preparare Ga-silicati e Sn-silicati con un rapporto Si/M pari a 74, scelto in accordo con quanto riportato in letteratura per sistemi analoghi,^{36,37} utilizzando due diversi precursori metallici, $\text{Ga}(\text{acac})_3$ e $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, entrambi preparati in soluzione con concentrazione molare pari a 0,047 M.

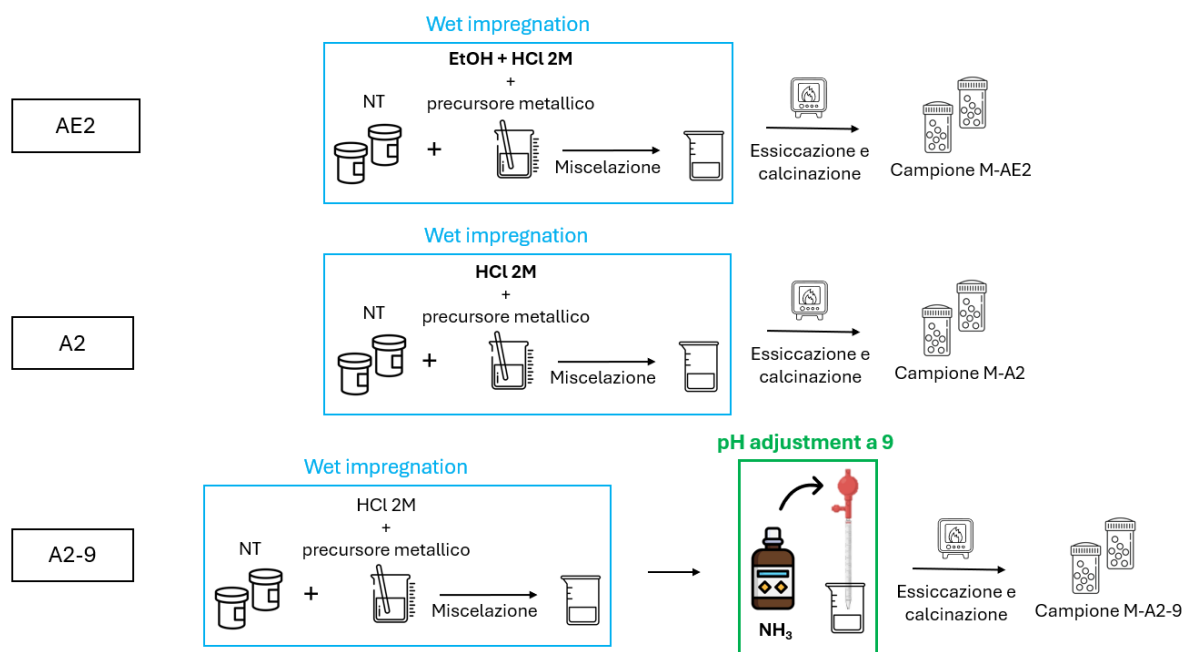


Figura 12. Schema riassuntivo delle tre strategie di impregnazione adottate: impregnazione in miscela $\text{EtOH}/\text{HCl } 2\text{M}$ (protocollo EA2), in $\text{HCl } 2\text{M}$ (protocollo A2) e in $\text{HCl } 2\text{M}$ con aggiustamento del pH a 9 (protocollo A2-9).

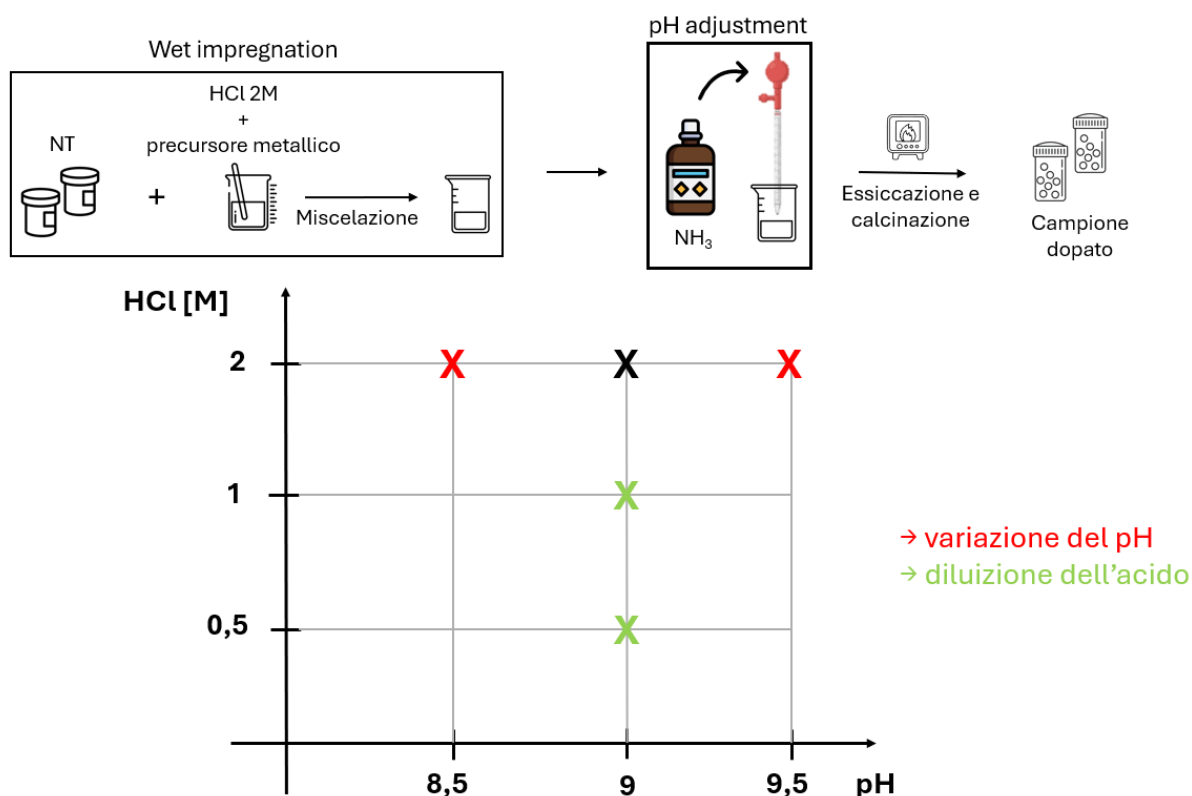


Figura 13. Schema della procedura di impregnazione con aggiustamento del pH (in alto) e piano sperimentale dello screening sistematico delle condizioni di impregnazione in funzione del pH finale e della concentrazione di HCl (in basso). La X nera indica le condizioni già investigate nella Sezione 4.3.3, le X rosse indicano le variazioni di pH e le X verdi le variazioni di concentrazione acida.

4.3.1 Impregnazione in etanolo/acido

È stata preparata una soluzione di impregnazione dissolvendo 16,58 mg di $\text{Ga}(\text{acac})_3$ (corrispondenti a 0,0452 mmol) in una miscela costituita da 799 μL di etanolo assoluto e 160 μL di soluzione acquosa di HCl 2 M. La soluzione è stata quindi aggiunta goccia a goccia a 200 mg di nanotubi di silice già calcinati, agitando manualmente la miscela. Il solido impregnato è stato successivamente essiccato a 65 °C fino completa evaporazione del solvente e poi sottoposto a calcinazione a 550 °C per 5 h.

Per l'impregnazione dei nanotubi di silice con lo stagno è stata seguita la stessa procedura descritta sopra ma utilizzando 15,89 mg (corrispondenti a 0,0453 mmol) di $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.045 mmol) come precursore metallico.

4.3.2 Impregnazione in acido

È stata preparata una soluzione di impregnazione dissolvendo 20,0 mg di $\text{Ga}(\text{acac})_3$ (corrispondenti a 0,0545 mmol) in 1,16 mL di soluzione acquosa di HCl 2 M. La soluzione è stata aggiunta a 242 mg di nanotubi di silice già calcinati. Il solido ottenuto è stato essiccato a 65 °C fino a completa evaporazione del solvente e successivamente calcinato a 550 °C per 5 h.

Per l'impregnazione dei nanotubi di silice con lo stagno è stata seguita la stessa procedura descritta sopra ma utilizzando 16,78 mg di $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (corrispondenti a 0,0479 mmol) in 1,01 mL di HCl 2 M su 210 mg di silice.

4.3.3 Impregnazione in acido con aggiustamento del pH

4.3.3.1 Gallio

È stata preparata una soluzione di impregnazione dissolvendo 16,57 mg di precursore metallico $\text{Ga}(\text{acac})_3$ (corrispondenti a 0,0451 mmol) in 960 μL di soluzione acquosa di HCl 2 M. La soluzione è stata quindi aggiunta goccia a goccia a 200 mg di nanotubi di silice già calcinati, con agitazione manuale mediante spatola. Dopo circa 10 min, il pH della miscela è stato regolato a valori pari a 8,5, 9 e 9,5 mediante aggiunta di soluzione di ammoniaca al 30% p/p. Il solido impregnato è stato quindi essiccato a 65 °C fino a completa evaporazione del solvente e successivamente sottoposto a calcinazione a 550 °C per 5 h.

La procedura è stata inoltre ripetuta utilizzando soluzioni di HCl 1 M e 0,5 M, mantenendo costante il pH finale pari a 9.

4.3.3.2 Stagno

La stessa procedura descritta per il gallio nella Sezione 4.3.3.1 è stata applicata utilizzando 15,92 mg di $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (corrispondenti a 0,0454 mmol) come precursore metallico su 200 mg di nanotubi di silice già calcinati. Le condizioni sperimentali sono state replicate variando:

- il pH finale (8,5, 9, 9,5) in presenza di HCl 2 M;
- la concentrazione di HCl (2 M, 1 M, 0,5 M) mantenendo il pH finale pari a 9.

4.4 Caratterizzazioni

4.4.1 Morfologia

La morfologia dei materiali è stata analizzata mediante TEM, utilizzando un microscopio FEI Tecnai 10 operante a una tensione di accelerazione di 100 kV in modalità *bright field*. Per la preparazione dei campioni, una piccola quantità di polvere è stata dispersa in etanolo e sottoposta a trattamento ultrasonico per alcuni minuti. Una goccia della sospensione è stata quindi depositata su una griglia di rame per TEM rivestita con film di Formvar/carbonio e lasciata asciugare a temperatura ambiente prima dell'analisi. Sulle micrografie TEM sono state effettuate misurazioni del diametro interno e del diametro esterno dei nanotubi, ricavando indirettamente lo spessore delle pareti, mediante il software *ImageJ*.⁷⁸ In particolare, per ciascun campione sono state analizzate 5 micrografie, sulle quali sono state eseguite 40 misurazioni del diametro interno e 40 del diametro esterno, al fine di ottenere un campione statisticamente significativo di dati.

4.4.2 Proprietà strutturali e superficiali

Le proprietà strutturali e superficiali dei nanotubi sono state investigate mediante fisisorbimento di azoto utilizzando strumenti Micromeritics ASAP e Micromeritics 3Flex. Una quantità di campione di circa 70 mg è stata pesata in appositi tubi di vetro con bulbo e degasata a 170 °C sottovuoto (0,1 mbar) per 16 h utilizzando un sistema di degasaggio Micromeritics ASAP, prima dell'analisi. Le misure di adsorbimento-desorbimento sono state effettuate alla temperatura di 77 K. L'area superficiale specifica è stata determinata mediante il metodo Brunauer–Emmett–Teller (BET), applicato secondo i criteri di Rouquerol. Il volume totale dei pori è stato determinato in base alla quantità di N_2 adsorbito a una pressione relativa pari a 0,99.

4.4.3 Ambiente chimico locale

Le proprietà relative all'ambiente chimico locale delle specie metalliche incorporate nei materiali sono state investigate mediante spettroscopia di risonanza magnetica nucleare allo stato solido (ssNMR).

Gli spettri ^{71}Ga sono stati registrati a temperatura ambiente su uno spettrometro JEOL ECZ-R 600 MHz operante a 14.1 T, utilizzando una sonda AUTOMAS e una frequenza di rotazione MAS di 20 kHz. I campioni, analizzati dopo calcinazione e dopo aggiunta di 20 μL di acqua demineralizzata, sono stati inseriti in rotori in zirconia da 3,2 mm. Gli spettri sono stati registrati utilizzando una sequenza Hahn echo e i seguenti parametri di acquisizione: tempo di rilassamento di 0,3 s, impulso di eccitazione di 2 μs , corrispondente a un impulso di 90° , e tempo di acquisizione di 1,0 ms. Durante il tempo di acquisizione è stato applicato un disaccoppiamento ^1H TPPM (*two-pulse phase-modulation*) con un campo RF di 85,6 kHz. Le condizioni sperimentali hanno incluso impulsi di eccitazione e tempi di rilassamento adeguati alla bassa sensibilità del nucleo ^{71}Ga . La scala degli spostamenti chimici è stata calibrata a temperatura ambiente rispetto a un campione di nitrato di gallio solido, posto a 0,0 ppm.⁷⁹

Per quanto riguarda lo stagno, gli spettri ^{119}Sn sono stati acquisiti a temperatura ambiente su uno spettrometro Varian VNMR-400 operante a 149 MHz per ^{119}Sn , utilizzando una sonda wideline da 5 mm, in condizioni statiche. I campioni, precedentemente calcinati, sono stati inseriti in tubi di vetro da 5 mm. Gli spettri sono stati registrati mediante sequenza di impulso Hahn echo per ridurre gli artefatti di baseline. I parametri di acquisizione includevano un tempo di rilassamento di 60 s e un impulso di eccitazione di 3 μs (90°) e tempo di acquisizione di 5 ms. La scala degli spostamenti chimici è stata calibrata a temperatura ambiente rispetto allo spostamento isotropo di SnO_2 , posto a -603 ppm.⁸⁰

4.4.4 Quantificazione del metallo

La quantificazione del metallo nei materiali è stata effettuata mediante ICP-OES utilizzando uno spettrometro PerkinElmer Optima 8000. Per ciascun campione riportato in Tabella 1 (sezione 4.2), sono stati pesati circa 10 mg di materiale, posti in provette da 15 mL, in cui sono stati aggiunti 600 μL di acido fluoridrico (HF) e 100 μL di acqua regia (preparata in un rapporto 3:1, HCl e HNO_3) al fine di garantire la digestione della matrice silicea e la solubilizzazione del metallo. Successivamente, i campioni sono stati portati a un volume totale di 10 mL con acqua Milli-Q. Sono stati inoltre preparati gli standard di gallio e stagno a concentrazioni note per la costruzione delle curve di calibrazione, insieme ad un campione bianco privo di metallo, utilizzato per la correzione del segnale di fondo.

4.4.5 Acidità

La natura e distribuzione dei siti acidi sono state investigate mediante spettroscopia ^{31}P MAS ssNMR utilizzando trimetilfosfina (TMP) come molecola sonda. Gli spettri sono stati acquisiti a temperatura ambiente su uno spettrometro Varian VNMR 400 MHz, equipaggiato con una sonda Varian/Chemagetics T3 da 4 mm e operante a 9,4 T, corrispondenti a 161,9 MHz per ^{31}P , con una frequenza di rotazione di 8 kHz. Le condizioni sperimentali includevano un impulso a $\pi/2$ di 3,4 μs , un tempo di rilassamento di 6 s, un tempo di acquisizione di 20 ms e un totale di 1280 scansioni. Durante il tempo di acquisizione è stato applicato un disaccoppiamento ^1H TPPM con un campo RF di 46,6 kHz. Gli spostamenti chimici sono stati riferiti esternamente al diidrogenofosfato di ammonio, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, a 0,81 ppm per ^{31}P .⁸¹ I campioni sono stati inseriti in rotori Bio solids cavern da 4 mm forniti da Phoenix NMR. I rotori sono stati sigillati utilizzando uno spacer superiore non ventilato in PCTFE, dotato di due O-ring. I campioni sono stati preventivamente calcinati a 550 $^\circ\text{C}$ e successivamente posti sottovuoto, 10^{-3} mbar, in un sistema a linea di Schlenk per 1 h. Il rotore da 4 mm è stato riempito con il campione solido in atmosfera inerte di argon all'interno di una glovebox, e 5 μL di trimetilfosfina in fase liquida, TMP, sono stati aggiunti al campione direttamente all'interno del rotore. Per rimuovere l'eccesso di TMP, il campione è stato esposto a un vuoto di 10^{-6} mbar per 4 h a 100 $^\circ\text{C}$, utilizzando un apparato costruito in laboratorio simile a quello descritto in letteratura.⁸²

4.5 Catalisi

I test catalitici sono stati condotti in triplicato all'interno di un pallone da 10 mL utilizzando nanotubi di silice dopati riportati in Tabella 1 (Sezione 4.2) come catalizzatori. In ciascuna prova sono stati impiegati circa 10 mg di catalizzatore, 0,92 g di glicerolo (0.01 mol) e 2,32 g di acetone (0.04 mol). La

miscela è stata mantenuta sotto agitazione a 800 rpm a 50 °C in condizioni di riflusso per 2 ore. La durata dei test è stata fissata a 2 ore al fine di operare in regime cinetico, ovvero in una fase della reazione sufficientemente lontana dall'equilibrio termodinamico. Come riportato da Soumoy *et al.*,³⁷ la resa in solketal cresce rapidamente nelle prime ore per poi stabilizzarsi su un plateau corrispondente all'equilibrio: misurare l'attività a 2 ore consente di massimizzare la discriminazione tra le prestazioni dei diversi catalizzatori e di calcolare valori di TOF rappresentativi dell'attività intrinseca del materiale. Tale scelta garantisce inoltre la comparabilità con i risultati riportati nei precedenti lavori del gruppo di ricerca. Al termine della reazione, il sistema è stato raffreddato a temperatura ambiente e diluito con 3 mL di etanolo assoluto per favorire l'omogeneizzazione della miscela di reazione. Il catalizzatore è stato quindi separato mediante centrifugazione a 4500 rpm per 10 min. Il surnatante è stato recuperato e analizzato mediante spettroscopia ¹H NMR, utilizzando DMSO-d₆ come solvente deuterato su uno spettrometro JEOL ECX 400 MHz (9.4 T) equipaggiato con una sonda broadband da 5 mm. Per ottenere degli spettri quantitativi, sono stati utilizzati un *relaxation delay* di 17 s, un tempo di acquisizione di 3.18 s (per un *repetition time* totale di circa 20 s, ampiamente sufficiente per il completo rilassamento dei segnali diagnostici del glicerolo e del solketal), un pulso di 7.6 μs (90 °) e 16 transienti.

5. Risultati e discussione

5.1 Sintesi e caratterizzazione dei nanotubi

La prima fase del lavoro ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione dei nanotubi di silice mesoporosa, utilizzati come supporto catalitico per le successive fasi di *doping*. Come descritto nella Sezione 4.2, sono stati adottati due protocolli distinti, che differiscono per la temperatura di sintesi, l'intensità di agitazione e per i tensioattivi impiegati: il primo condotto a 12 °C con Pluronic F127 come unico tensioattivo in agitazione a 250 rpm, il secondo a 25 °C con una miscela di F108 e P104 in agitazione a 200 rpm, nell'ottica di trovare condizioni operative più sostenibili dal punto di vista energetico.

I due protocolli di sintesi adottati per la produzione dei nanotubi a 12 °C e 25 °C, denominati rispettivamente NT 12 °C e NT 25 °C e riportati schematicamente in Figura 11, hanno portato alla formazione di morfologie analoghe. Le micrografie TEM (Figura 14) mostrano nanotubi di silice con morfologia tubolare ben definita, pareti evidenti e cavità interne continue, caratterizzati da buona uniformità dimensionale.

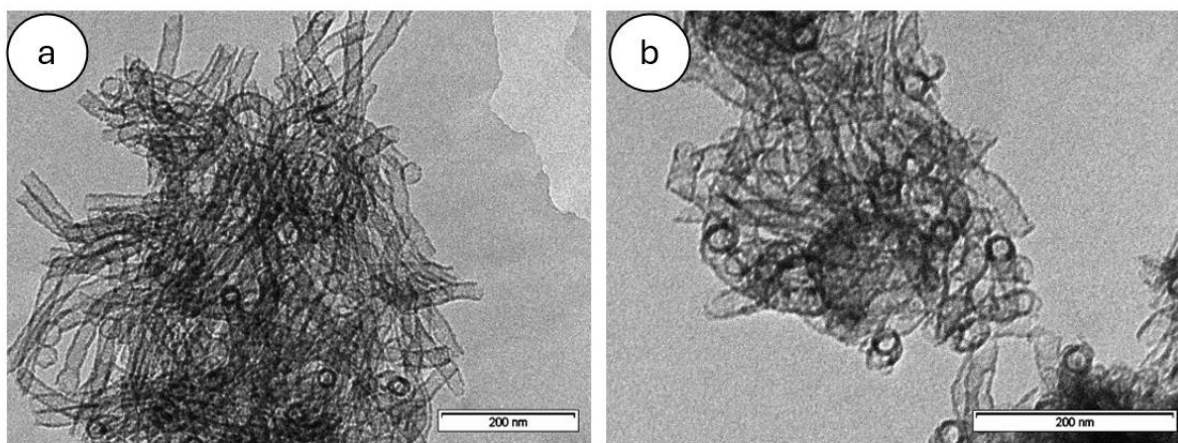


Figura 14. Micrografie TEM dei campioni NT 12 °C (a) e NT 25 °C (b).

La misura dei diametri dei due campioni, effettuate sulle micrografie TEM e riportate in Figura 15 e Figura 16, evidenzia una distribuzione dei diametri interno ed esterno sostanzialmente sovrapponibile. In particolare, per entrambi i campioni l'analisi dei diametri interni mostra valori medi pari a circa 18 nm con deviazioni standard dell'ordine di 2 nm, mentre i diametri esterni risultano centrati a 27 nm con una dispersione analoga. In Tabella 2 sono riportati i valori medi e le deviazioni standard appena citati, insieme allo spessore delle pareti, ricavato a partire dai diametri esterno e interno, pari a 5 ± 1 nm.

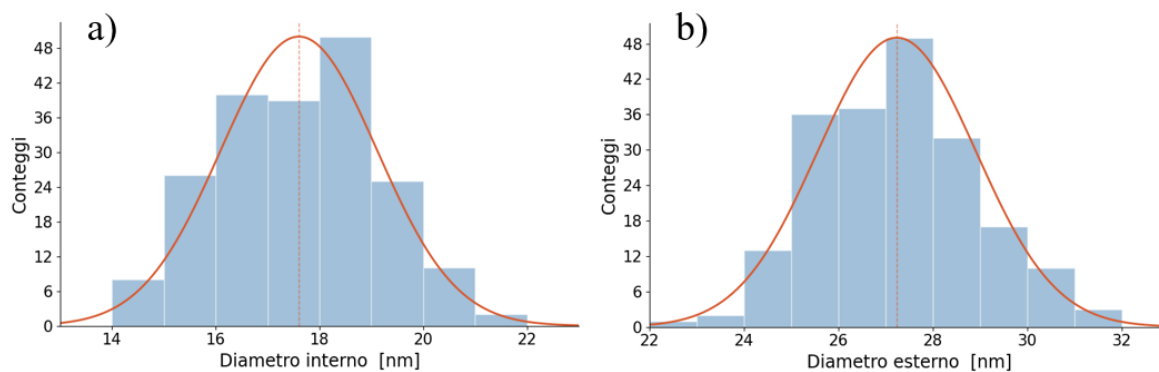


Figura 15. Distribuzione dei diametri interni (a) ed esterni (b) di NT 12 °C. La curva rossa continua rappresenta la distribuzione gaussiana interpolata, la linea rossa tratteggiata indica il valore medio.

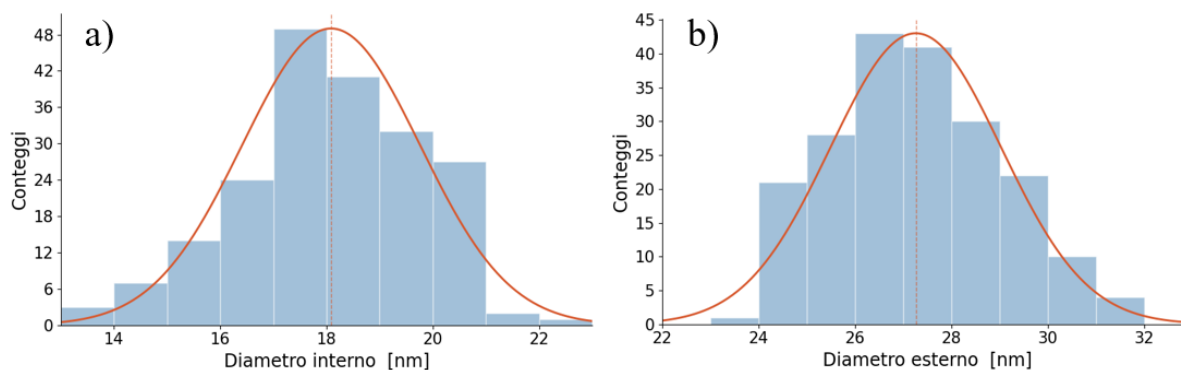


Figura 16. Distribuzione dei diametri interni (a) ed esterni (b) di NT 25 °C. La curva rossa continua rappresenta la distribuzione gaussiana interpolata, la linea rossa tratteggiata indica il valore medio.

Tabella 2. Media e deviazione standard delle misure delle dimensioni di NT 12°C e NT 25°C.

	Diametro interno [nm]	Diametro esterno [nm]	Spessore pareti [nm]
NT 12 °C	18 ± 2	27 ± 2	5 ± 1
NT 25 °C	18 ± 2	27 ± 2	5 ± 1

Le proprietà strutturali e superficiali dei materiali sono state successivamente investigate mediante fisisorbimento di N₂. Le isoterme di fisisorbimento dei campioni sono riportate in Figura 17. Entrambi i campioni mostrano un'isoterma di tipo IV secondo la classificazione IUPAC,¹⁸ tipica dei materiali mesoporosi strutturati, che presenta tre regioni caratteristiche. A bassa pressione relativa ($p/p^\circ \approx 0,02$) si osserva un *uptake* rapido di N₂, attribuibile alla presenza di micropori nelle pareti dei nanotubi, generati dall'interpenetrazione delle catene PEO del tensioattivo nelle pareti della silice durante la sintesi.^{36,74} A pressione relativa intermedia ($0,1 < p/p^\circ < 0,6$) entrambe le curve mostrano un andamento quasi lineare con pendenza ridotta, attribuibile alla formazione di *multilayer* adsorbiti sulle pareti dei pori, comportamento tipico dei materiali mesoporosi con struttura relativamente uniforme. Ad alta

pressione relativa ($p/p^\circ \approx 0,75-0,95$) si osserva una condensazione capillare marcata, attribuibile alla presenza di mesopori ampi corrispondenti al canale interno cavo dei nanotubi.^{69,74}

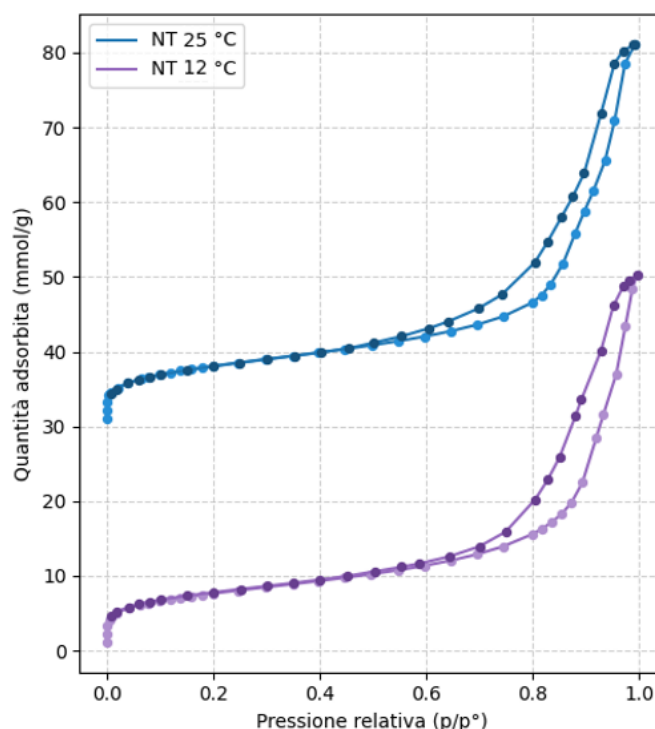


Figura 17. Isotherme di adsorbimento di azoto dei campioni NT 12°C e NT 25°C.

Entrambi i campioni presentano un ciclo di isteresi nella regione di condensazione capillare. Il ciclo è relativamente stretto, con ramo di desorbimento quasi parallelo a quello di adsorbimento e presenza di una coda che si estende verso $p/p^\circ \approx 0,7$. Questo comportamento indica che i pori principali sono prevalentemente privi di costrizioni significative⁷⁴ ed è coerente con la geometria cilindrica aperta ad entrambe le estremità del canale interno. Il profilo complessivo dell'isteresi può essere interpretato come la sovrapposizione di due contributi distinti: la porosità interna tubolare, responsabile del gradino di desorbimento stretto e indicativa di una distribuzione dimensionale relativamente uniforme, e le cavità disordinate interparticellari generate dall'intreccio dei nanotubi, responsabili della coda alle alte pressioni relative.^{36,69}

I parametri di SSA, determinati mediante modello BET, e il volume totale dei pori, stimato dal volume adsorbito a pressione relativa $p/p^\circ \approx 0,99$, sono stati ricavati dalle isoterme di fisisorbimento. I valori ottenuti (riportati in Tabella 3) per i due campioni NT 12 °C e NT 25 °C evidenziano superfici specifiche pari a 646 e 617 m²/g e volumi totali dei pori di 1,79 e 1,75 cm³/g. Tali valori sono indicativi di materiali altamente mesoporosi con elevata accessibilità superficiale e risultano in buon accordo con quanto riportato in letteratura per nanotubi di silice sintetizzati utilizzando tensioattivi copolimeri triblocco simili come template. In particolare, sistemi analoghi, inclusi nanotubi di silice dopati con metalli tetravalenti, mostrano valori di SSA di circa 600 m²/g e volumi totali dei pori dell'ordine di 1,5–2 cm³/g.^{36,74}

Tabella 3. Proprietà strutturali e superficiali di NT 12 °C e NT 25 °C ottenuti per fisisorbimento di azoto.

	Volume totale pori [cm ³ /g]	BET SSA [m ² /g]
NT 12 °C	1,79	646
NT 25 °C	1,75	617

5.2 Effetto delle differenti strategie di *doping*

5.2.1 Morfologia e proprietà superficiali

A partire dal supporto NT 25 °C, caratterizzato nella Sezione 5.1, sono state applicate le tre procedure di *doping* descritte nella Sezione 4.3 e schematizzate in Figura 12: impregnazione in miscela etanolo/HCl 2 M (protocollo EA2), in solo HCl 2 M (protocollo A2) e in HCl 2 M con aggiustamento del pH finale a 9 mediante ammoniaca (protocollo A2-9).

Le micrografie TEM dei campioni dopati con gallio e stagno, riportate in Figura 18 e Figura 19, mostrano la conservazione della morfologia tubolare del campione *pristine*. In tutti i casi si evidenziano strutture ben definite, con cavità interne continue e pareti chiaramente distinguibili, senza evidenze di alterazioni strutturali indotte dal processo di impregnazione. Allo stesso modo, dall'analisi statistica del diametro interno ed esterno e dello spessore delle pareti non emerge alcuna sostanziale variazione dei valori medi e delle deviazioni standard rispetto al campione non dopato. In particolare, i risultati relativi ai campioni dopati con gallio e stagno sono riportati in Tabella 4, mentre gli istogrammi completi delle distribuzioni dimensionali sono riportati in Appendice A1, a supporto dell'analisi statistica effettuata. Questo risultato indica che nessuna delle tre strategie di *doping* adottate modifica la geometria del supporto siliceo.

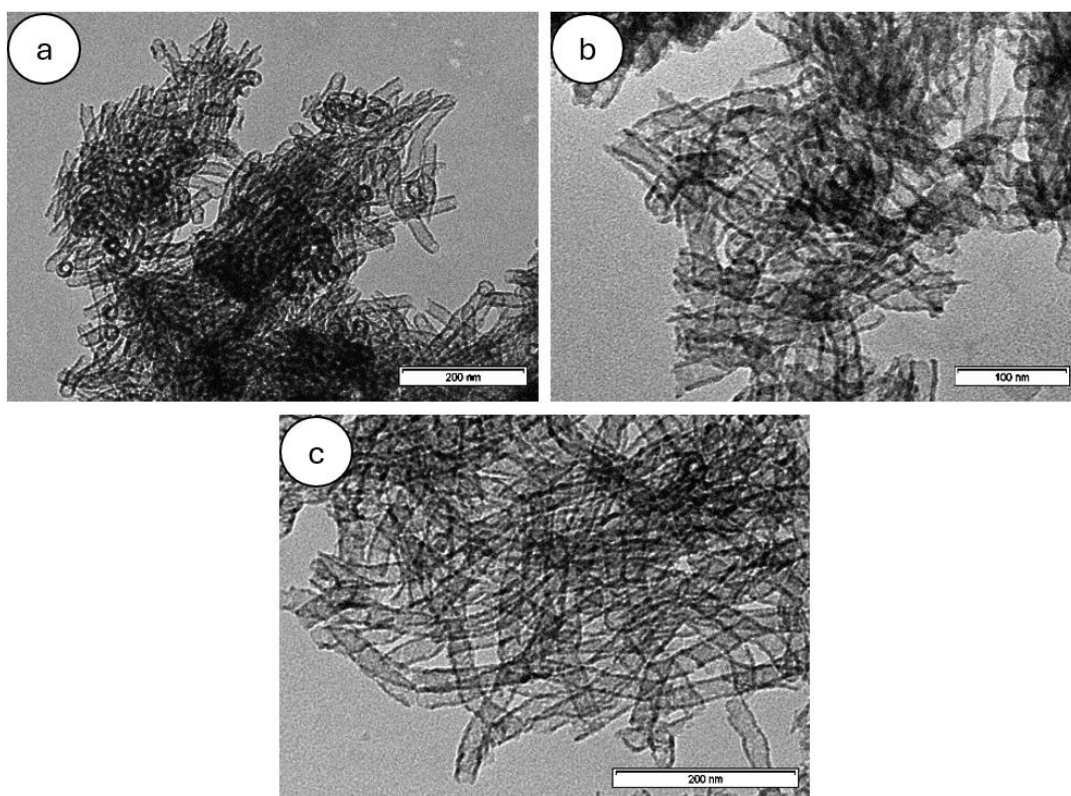


Figura 18. Micrografie TEM dei campioni Ga-EA2 (a), Ga-A2 (b) e Ga-A2-9 (c).

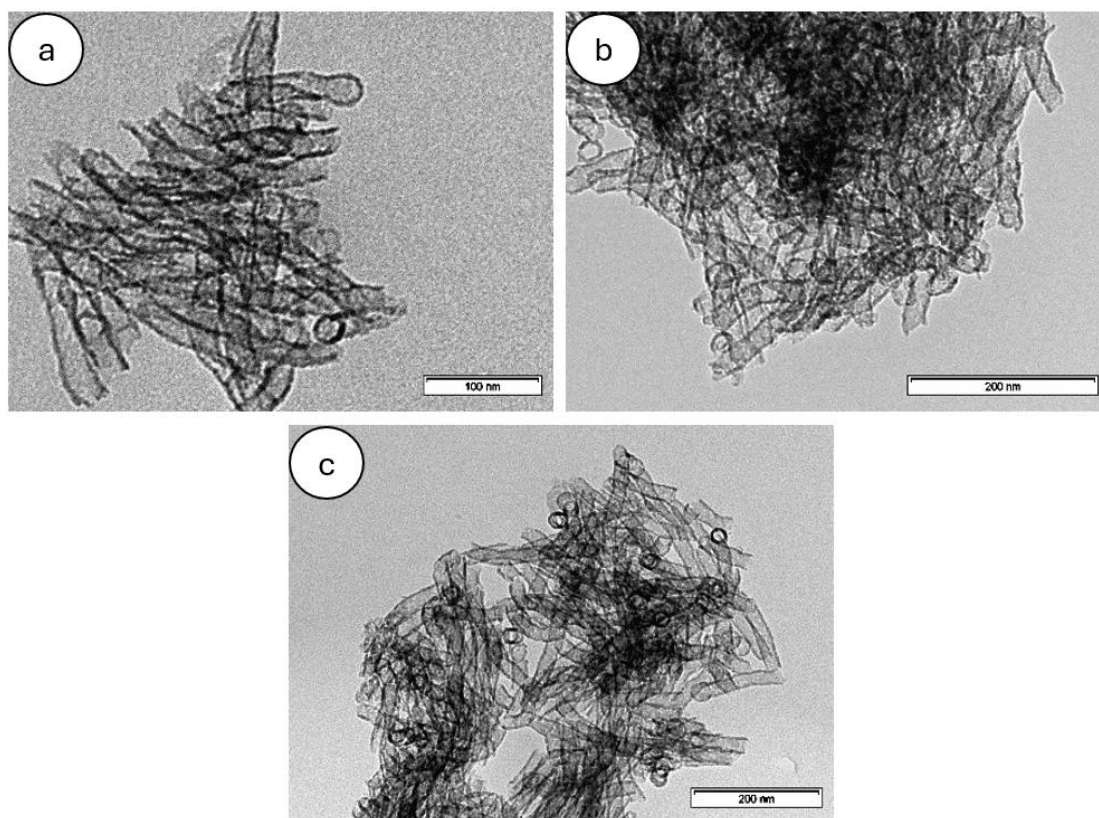


Figura 19. Micrografie TEM dei campioni Sn-EA2 (a), Sn-A2 (b) e Sn-A2-9 (c).

Tabella 4. Media e deviazione standard delle misure delle dimensioni dei Ga-silicati ed Sn-silicati ottenuti mediante i tre diversi metodi di impregnazione (EA2, A2 e A2-9).

	Diametro interno [nm]	Diametro esterno [nm]	Spessore pareti [nm]
Ga-EA2	18 ± 1	27 ± 2	5 ± 1
Ga-A2	18 ± 1	27 ± 2	5 ± 1
Ga-A2-9	17 ± 2	27 ± 2	5 ± 1
Sn-EA2	18 ± 2	27 ± 2	5 ± 1
Sn-A2	18 ± 2	27 ± 2	5 ± 1
Sn-A2-9	18 ± 2	27 ± 2	5 ± 1

L'analisi delle proprietà di superficie mediante fisisorbimento di azoto consente di valutare eventuali modifiche dell'accessibilità porosa e della superficie specifica indotte dai diversi trattamenti di impregnazione. I risultati relativi ai sistemi Ga-silicati e Sn-silicati sono riportati rispettivamente in Figura 20 e Figura 21, dove sono mostrati gli *stack* delle isoterme di adsorbimento/desorbimento per i diversi campioni rispetto al materiale *pristine*, che evidenziano profili sostanzialmente sovrapponibili.

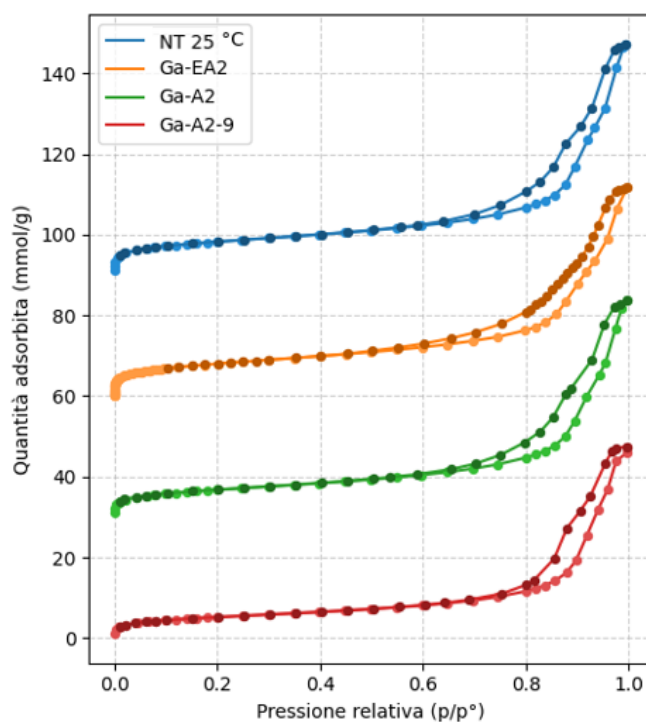


Figura 20. Confronto delle isoterme di adsorbimento–desorbimento di N₂ di NT 25 °C e dei Ga-silicati, riportate in forma di *stack* con *offset* verticale di 30 mmol/g per chiarezza.

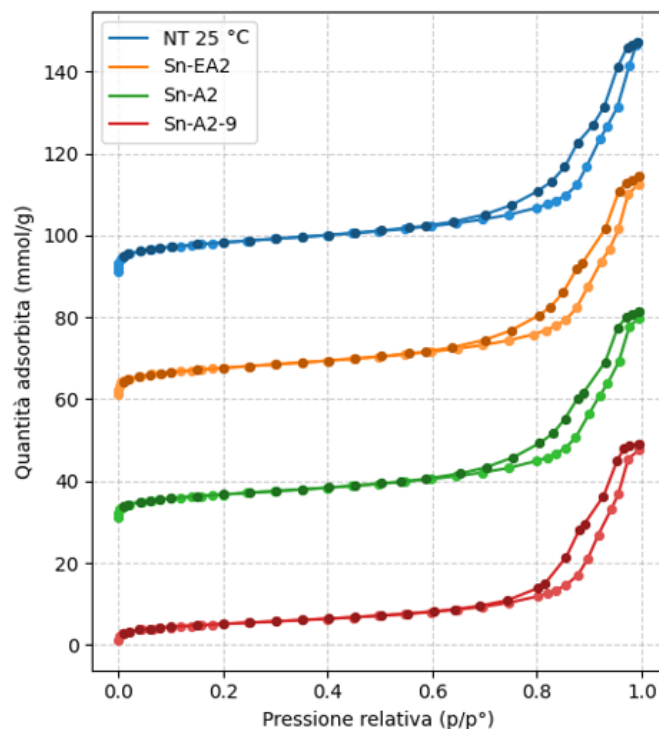


Figura 21. Confronto delle isoterme di adsorbimento–desorbimento di N₂ di NT 25 °C e degli Sn-silicati, riportate in forma di *stack* con *offset* verticale di 30 mmol/g per chiarezza.

I corrispondenti parametri di SSA e volume totale dei pori, invece, sono riassunti in Tabella 5. Si osserva una marcata riduzione della SSA rispetto al campione *pristine* (617 m²/g) nei campioni sottoposti alla procedura di *doping* con aggiustamento del pH (A2-9), dove si raggiungono valori di 409 m²/g per Ga-A2-9 e 378 m²/g per Sn-A2-9. Analogamente, l'introduzione dello step di regolazione del pH induce una lieve riduzione del volume totale dei pori rispetto alle strategie di impregnazione in ambiente acido.

Tabella 5. Proprietà strutturali e superficiali dei Ga-silicati e Sn-silicati ottenuti per fisisorbimento di azoto.

	Volume totale pori [cm ³ /g]	BET SSA [m ² /g]
Ga-EA2	1,80	648
Ga-A2	1,86	544
Ga-A2-9	1,61	409
Sn-EA2	1,78	633
Sn-A2	1,78	543
Sn-A2-9	1,63	378

La riduzione di SSA osservata nei campioni sottoposti ad aggiustamento del pH potrebbe essere attribuita a fenomeni di ricostruzione superficiale della rete silicica indotti dalle condizioni basiche. In ambiente alcalino, i gruppi silanolic superficiali (Si–OH) possono andare incontro a reazioni di

condensazione con formazione di nuovi ponti silossanici (Si–O–Si), riducendo il numero di pori di piccole dimensioni accessibili e determinando, di conseguenza, la riduzione di SSA misurata.

Oltre ai processi che coinvolgono la rete silicica, il pH del mezzo di impregnazione influenza in modo determinante anche la speciazione delle specie metalliche in soluzione e, di conseguenza, la loro modalità di interazione con la superficie del supporto.

Il $\text{Ga}(\text{acac})_3$ è un complesso di coordinazione ottaedrico in cui tre ligandi bidentati acetilacetone occupano la sfera di coordinazione del metallo. In presenza di acido cloridrico acquoso, i ligandi vengono progressivamente protonati rilasciando il gallio in soluzione come ione $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, mentre l'acetilacetone libero rimane in soluzione nella sua forma protonata.⁸³ Tale complesso acquoso esacoordinato è la specie dominante in soluzione a $\text{pH} < 2$, mentre la formazione di complessi clorurati è trascurabile fino a concentrazioni dell'acido pari a 7 M.⁸⁴ Con l'aumentare del pH si ha l'idrolisi del complesso acquoso con formazione di GaOH^{2+} , che è risultata la specie prevalente a pH 3, e in misura minore $[\text{Ga}(\text{OH})_2]^+$.⁸⁵ Tra pH 3 e 7, la specie $[\text{Ga}(\text{OH})_2]^+$ aumenta progressivamente e, soprattutto per concentrazioni del precursore di gallio in soluzione superiori a 0,01 M, divengono rilevanti i fenomeni di polimerizzazione con formazione di un precipitato amorfo di $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Il presente lavoro rientra pienamente in questo contesto, essendo caratterizzato da una concentrazione di precursore in soluzione di 0,047 M. Infine, a pH alcalino, essendo in eccesso di OH^- , il precipitato $\text{Ga}(\text{OH})_3$ può dissolversi nuovamente con formazione della specie gallato $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ che risulta essere la specie dominante.^{85,86} Le principali specie di gallio in funzione del pH sono riassunte in Figura 22, ottenuta mediante calcoli di speciazione eseguiti con il software ChemEQL.⁸⁷

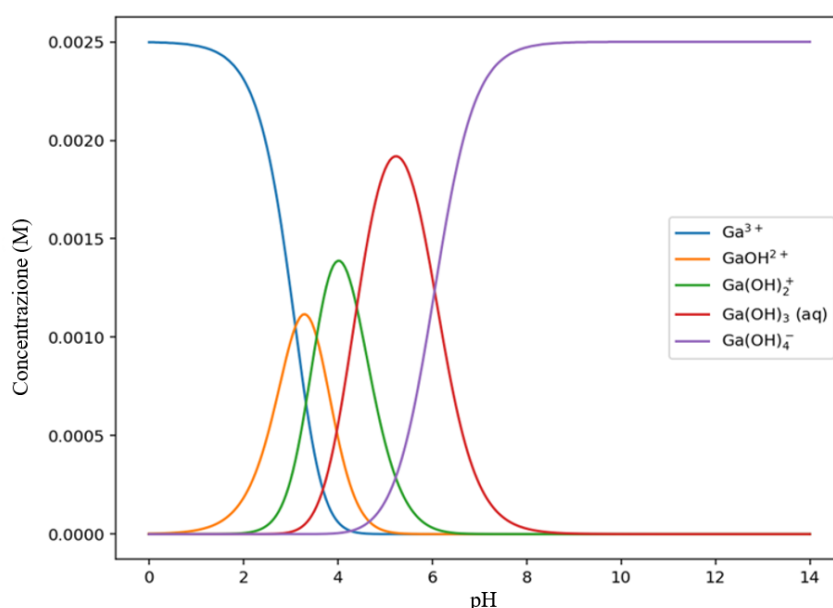


Figura 22. Diagramma di speciazione del gallio(III) in soluzione acquosa in funzione del pH.

Risulta quindi plausibile che le specie idrossilate del gallio generate in condizioni basiche possano favorire una maggiore interazione con i gruppi silanolici superficiali e, di conseguenza, facilitare l'incorporazione del metallo in coordinazione tetraedrica all'interno della rete silicica. Al contrario, in condizioni acide, dove predominano specie cationiche maggiormente solvate, l'ancoraggio del gallio al supporto è verosimilmente meno immediato e può avvenire in misura più significativa durante le successive fasi di evaporazione del solvente, per effetto dell'aumento della concentrazione ionica locale, e soprattutto durante il trattamento termico di calcinazione, nel quale si promuove la formazione dei legami Ga–O–Si, come introdotto nella Sezione 2.5.2.

A differenza del gallio, la speciazione dello stagno risulta più complessa, in particolare quando il precursore è clorurato come nel caso di $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. In soluzione acquosa acida, lo ione Sn^{4+} libero è termodinamicamente instabile e tende a formare rapidamente complessi con i ligandi disponibili in soluzione. In presenza di ioni cloruro, la speciazione è dominata dalla formazione di complessi clorurati, in particolare del complesso esaclorurato $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.⁸⁸ All'aumentare del pH, la speciazione cambia drasticamente. Secondo la sequenza di idrolisi descritta da Kragten e riportata negli studi di D.-R. Yang *et al.*,⁸⁹ lo Sn(IV) in soluzione acquosa segue la sequenza: $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})^{3+} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_2]^{2+} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_3]^+ \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4 \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_5]^- \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, con la formazione progressiva di idrossocomplessi al crescere del pH. Le specie predominanti in funzione del pH sono illustrate in Figura 23, anche in questo caso ottenute mediante il software ChemEQL.⁸⁷ La specie neutra $\text{Sn}(\text{OH})_4$ è la forma prevalente a pH neutro; in ambiente alcalino la specie dominante è $[\text{Sn}(\text{OH})_5]^-$, mentre in ambiente fortemente alcalino predomina lo stannato $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$.

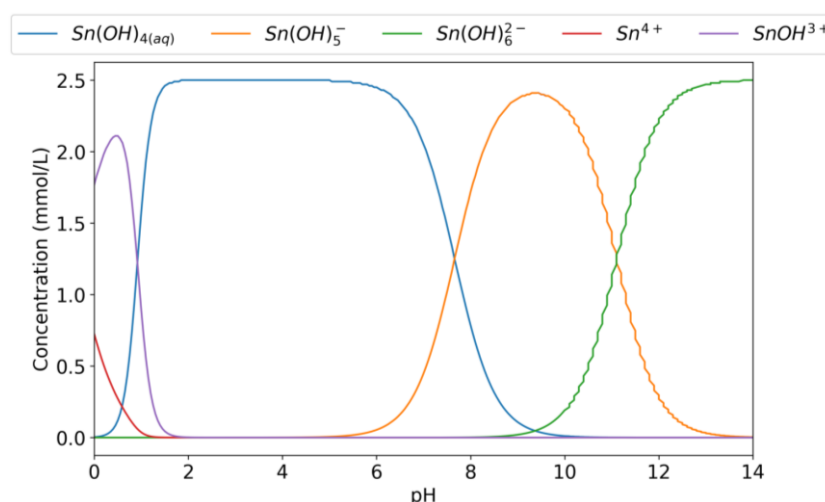


Figura 23. Diagramma di speciazione dello stagno(IV) in soluzione acquosa in funzione del pH.

Va sottolineato che la termodinamica della speciazione dello Sn(IV) è oggetto di un dibattito ancora aperto in letteratura, con valori di costanti di equilibrio riportati da diversi autori che differiscono anche di diversi ordini di grandezza.⁹⁰ Per cui, nei casi di impregnazione in condizioni acide, si ipotizza che sia il complesso anionico clorurato $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ad interagire con i silanoli del supporto catalitico adsorbendosi. In condizioni basiche, come nel caso del gallio, è verosimilmente una specie idrossido a co-condensare sulla silice formando un legame covalente.

Alla luce di quanto discusso, il pH emerge come il parametro dominante nel determinare sia la chimica superficiale del supporto sia la forma delle specie metalliche in soluzione, indipendentemente dalla natura del precursore impiegato. A conferma di ciò, è stata condotta una prova di riferimento della prima strategia di impregnazione (EA2) utilizzando $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, un complesso ibrido contenente sia leganti acetilacetato sia cloruro, rappresentativo di una condizione intermedia tra i precursori impiegati per Ga e Sn. I risultati ottenuti, riportati in Appendice A.2, dimostrano che anche in queste condizioni non si osservano variazioni significative né nella morfologia dei nanotubi né nelle loro dimensioni caratteristiche. Anche le proprietà strutturali e superficiali determinate mediante fisisorbimento di azoto non evidenziano variazioni significative rispetto agli altri campioni dopati, suggerendo che la natura del precursore non influenza in modo apprezzabile l'esito del processo di impregnazione. Tale precursore non è stato oggetto di ulteriori approfondimenti nel presente lavoro.

5.2.2 Contenuto di metallo, struttura locale e acidità superficiale

Il contenuto di metallo e il relativo rapporto Si/M nei materiali sono stati determinati mediante analisi ICP-OES, i cui risultati sono riportati in Tabella 6. Per entrambe le serie di campioni, a base di gallio e stagno, e per tutte le condizioni di impregnazione investigate, i valori di Si/M risultano generalmente prossimi al valore *target* di 74, indicando un'efficiente incorporazione del metallo indipendentemente dalla strategia di *doping* adottata.

Tabella 6. Rapporto molare silicio-metallo ottenuto all'ICP-OES per Ga-silicati ed Sn-silicati.

	Si/M
Ga-EA2	76
Ga-A2	74
Ga-A2-9	82
Sn-EA2	77
Sn-A2	74
Sn-A2-9	80

5.2.2.1 Struttura e chimica locale

La caratterizzazione dell'ambiente di coordinazione locale delle specie di gallio è stata condotta mediante spettroscopia MAS ssNMR. Tra i due isotopi stabili del gallio, è stato scelto il ^{71}Ga come nucleo di riferimento, nonostante la sua minore abbondanza isotopica naturale (circa 40% rispetto a 60% del ^{69}Ga).⁴¹ Tale scelta è legata alle sue proprietà nucleari più favorevoli: il ^{71}Ga presenta infatti una frequenza di Larmor più elevata ed è 335 volte più sensibile del ^{13}C . Inoltre, possiede un momento di quadrupolo inferiore rispetto al ^{69}Ga , con conseguenti costanti di accoppiamento quadrupolare più basse e segnali più stretti e meglio risolti.⁴¹ Tuttavia, in matrici amorfe come la silice, i siti di gallio in coordinazione tetraedrica risultano spesso caratterizzati da distorsioni strutturali che generano gradienti elevati, producendo segnali molto ampi e di bassa intensità, talvolta difficili da rilevare.⁷⁹ Per ovviare a queste limitazioni sperimentali, è stato adottato un protocollo di idratazione controllata. L'aggiunta di acqua (20 μL) aumenta la simmetria locale dei siti di gallio coordinandosi ad essi, il che porta alla riduzione della costante di accoppiamento quadrupolare. Il risultato è un sensibile miglioramento sia della risoluzione che dell'intensità del segnale.³⁷ Inoltre, l'utilizzo di una quantità d'acqua nota e riproducibile permette di effettuare confronti quantitativi e qualitativi affidabili tra campioni diversi. In accordo con quanto riportato in letteratura, i *chemical shift* isotropi consentono di distinguere chiaramente i diversi stati di coordinazione del metallo: le specie di gallio incorporate nel reticolo della silice, in coordinazione tetraedrica, mostrano un segnale caratteristico centrato intorno a 150 ppm. Invece, le specie non incorporate, generalmente in coordinazione ottaedrica, danno invece segnali in una regione di campo più elevato, intorno a 0 ppm.³⁷

Gli spettri ^{71}Ga MAS ssNMR (Figura 24) sono stati confrontati con lo spettro di riferimento del nitrato di gallio, nel quale il gallio è in coordinazione ottaedrica e caratterizzato da un chemical shift isotropo prossimo a 0 ppm. Gli spettri mostrano, per tutti i campioni, un segnale principale centrato a circa 150 ppm, attribuibile a specie di gallio in coordinazione tetraedrica, riconducibili a siti *single-site-like* dispersi sulla superficie del supporto. L'assenza di contributi nella regione prossima a 0 ppm, associata a specie di gallio in coordinazione ottaedrica e quindi a domini di tipo *cluster oxide-like*, suggerisce che tali specie non siano significativamente presenti o contribuiscano solo in maniera trascurabile alla popolazione complessiva del gallio.

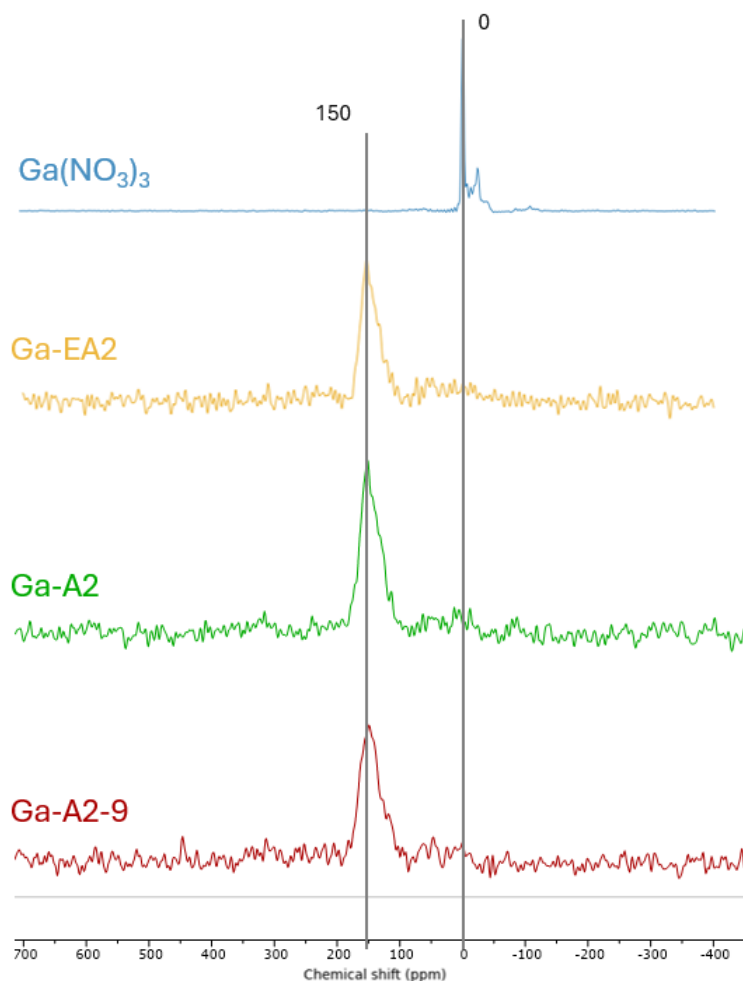


Figura 24. ^{71}Ga MAS ssNMR del riferimento nitrato di gallio e dei campioni Ga-EA2, Ga-A2 e Ga-A2-9, effettuate con l'aggiunta di 20 μL di acqua.

L'ambiente chimico locale delle specie di stagno è stato investigato mediante spettroscopia ^{119}Sn ssNMR registrata in condizioni statiche. Tale scelta è motivata dalla significativa anisotropia dello spostamento chimico (CSA) del nucleo di stagno,⁹¹ che produce profili molto ampi e con ridotto rapporto segnale/rumore. Sebbene la tecnica MAS sia lo standard per migliorare la risoluzione, in sistemi in cui la CSA è così elevata non è in grado di mediare efficacemente questo effetto. Pertanto, l'analisi del profilo statico risulta la procedura più utile perché permette l'utilizzo di sonde statiche in grado di ospitare una maggiore quantità di campione al fine di aumentare il rapporto segnale/rumore. In accordo con la letteratura,⁶⁹ quando un atomo di silicio viene sostituito isomorficamente dallo stagno all'interno della rete di silice, lo stagno in coordinazione tetraedrica dà un segnale caratteristico tra -680 e -700 ppm. Questo segnale è attribuito a specie Sn(IV) ben incorporate nel reticolo, coordinate a quattro atomi di silicio tramite ponti ossigeno, talvolta parzialmente idratate. Al contrario, le specie di SnO_2 non integrate nella struttura, quindi in coordinazione ottaedrica, mostrano un segnale tipicamente a -604 ppm.⁹²

Gli spettri acquisiti per i tre campioni, mostrati in Figura 25, sono stati confrontati con quello di riferimento dello SnO_2 , nel quale lo stagno è ottaedricamente coordinato agli atomi di ossigeno. Sebbene lo spostamento chimico isotropo dello SnO_2 sia riportato intorno a -604 ppm, nello spettro statico l'anisotropia di *chemical shift* non viene mediata. Per questo motivo il massimo del profilo di riga compare a circa -566 ppm. Per tutti e tre i campioni si osserva un segnale ampio in una regione

compatibile con specie di stagno in coordinazione tetraedrica incorporate nella rete silicea, sebbene la posizione del massimo del segnale risulti diversa per le tre condizioni di impregnazione: il campione Sn-EA2 mostra il massimo a circa -650 ppm, Sn-A2 a circa -668 ppm e Sn-A2-9 a circa -700 ppm. Si osserva quindi un progressivo spostamento del segnale verso chemical shift più negativi al variare delle condizioni di impregnazione, da EA2 ad A2 fino ad A2-9.

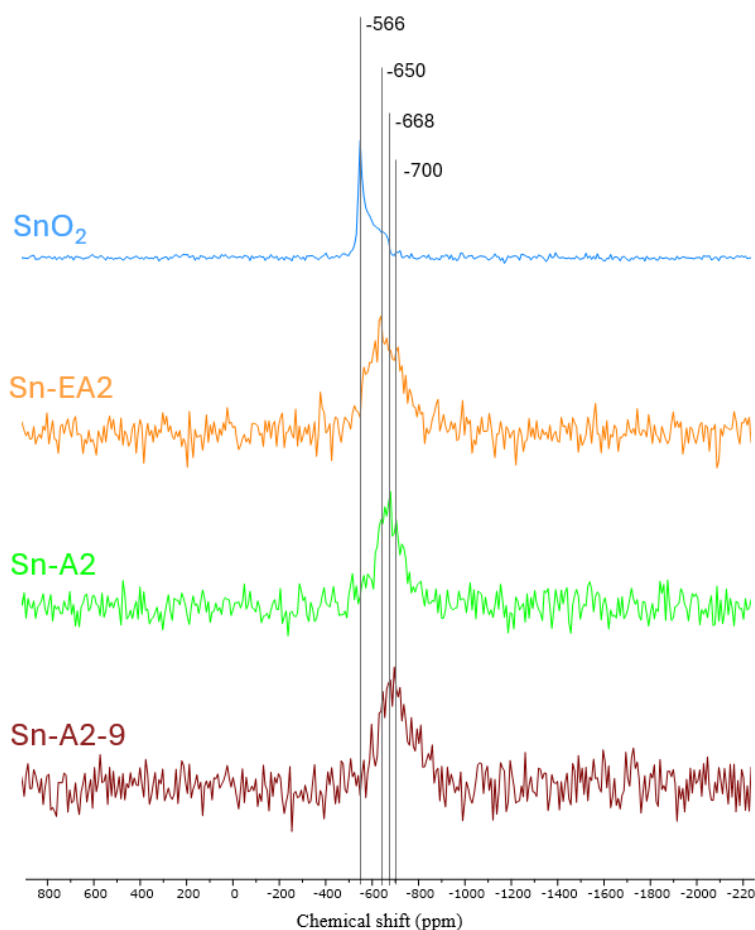


Figura 25. ^{119}Sn ssNMR del riferimento ossido di stagno e dei campioni Sn-EA2, Sn-A2 e Sn-A2-9.

Tale andamento è coerente con un graduale aumento del grado di incorporazione dello stagno nel reticolo silicico: il valore ottenuto per il campione Sn-A2-9 risulta infatti in buon accordo con quanto riportato da Bivona *et al.*,⁶⁹ che hanno osservato un segnale a -700 ppm per nanotubi di silice dopati con stagno per co-sintesi seguita da trattamento idrotermale, e si avvicina al valore di -710 ppm ottenuto per un campione di riferimento preparato per co-sintesi con aggiustamento del pH (risultato non pubblicato del gruppo di ricerca). Al contrario, i campioni Sn-EA2 e Sn-A2 presentano segnali spostati verso valori meno negativi, suggerendo un ambiente chimico medio dello stagno meno simile a quello delle specie tetraedriche pienamente incorporate nella rete silicica, attribuito a specie *extra-framework* a coordinazione più elevata.

Complessivamente, i risultati ottenuti mediante spettroscopia ssNMR indicano che, per il gallio, il processo di impregnazione post-sintesi porta prevalentemente alla formazione di specie metalliche in coordinazione tetraedrica, indipendentemente dalla metodologia di impregnazione utilizzata. Per lo stagno, invece, il progressivo spostamento del segnale verso chemical shift più negativi passando da

Sn-EA2 a Sn-A2 e infine a Sn-A2-9 è indicativo di un crescente grado di incorporazione dello stagno nel reticolo silicico al variare delle condizioni di impregnazione. Tuttavia, l'elevata larghezza dei segnali dello stagno, caratteristica delle specie tetraedriche in ambiente amorfo,³⁹ non consente di escludere completamente la presenza di una frazione minoritaria di specie ottaedriche.

5.2.2.2 Acidità superficiale

Per valutare le proprietà acide dei catalizzatori prodotti, e quindi stimarne la potenzialità catalitica, sono stati condotti esperimenti di ^{31}P MAS ssNMR allo stato solido utilizzando TMP come molecola sonda. La TMP è una base di Lewis debole che interagisce selettivamente con i siti acidi di Brønsted e di Lewis presenti sulla superficie dei materiali solidi, dando origine a *chemical shift* ^{31}P caratteristici e distinguibili a seconda del tipo e, nel caso dei siti di Lewis, della forza del sito acido con cui si coordina. Gli spettri riportati in questa sezione sono stati acquisiti dopo una fase di trattamento termico (100 °C, 10^{-5} mbar), finalizzata alla rimozione dell'eccesso di TMP fisicamente adsorbita, non coordinata ai siti acidi, al fine di isolare e risolvere i contributi specifici dei diversi centri acidi accessibili. Gli spettri sono stati sottoposti ad analisi mediante deconvoluzione con funzioni pseudo-Voigt, al fine di risolvere le diverse componenti spettrali. I parametri completi del fitting, ovvero posizione, larghezza a metà altezza e area relativa di ciascuna componente, sono riportati in Appendice A.3.

Il confronto degli spettri dei campioni dopati con gallio (riportati in forma di *stack plot* in Figura 26) evidenzia una chiara dipendenza tra la procedura di impregnazione e il profilo di acidità del materiale finale. La deconvoluzione degli spettri mediante funzioni pseudo-Voigt ha permesso identificare in tutti i campioni un segnale a circa -4/-5 ppm, attribuibile alla TMP coordinata ai siti acidi di Brønsted, mentre la regione tra circa -25 e -60 ppm è risolvibile in quattro contributi attribuibili ai siti di Lewis (centrati tra circa -29 e -49 ppm), e un ulteriore contributo a circa -57 ppm. Quest'ultimo, per la sua posizione più periferica, è attribuibile a TMP fisisorbita in scambio rapido con siti di Lewis deboli, piuttosto che a una vera popolazione di siti di Lewis. Questa attribuzione è coerente con i dati di chimica locale discussi nella Sezione 5.2.2.1: gli spettri ^{71}Ga MAS ssNMR non mostrano, per nessuno dei tre campioni, contributi apprezzabili nella regione intorno a 0 ppm, caratteristica delle specie di gallio in coordinazione ottaedrica (*cluster oxide-like*); l'assenza di tali specie rende quindi poco plausibile l'esistenza di una popolazione distinta di siti di Lewis deboli ad esse associata. Data l'incertezza sull'attribuzione, il rapporto B/L è stato calcolato sia includendo che escludendo questa componente dal computo dei siti di Lewis.

- Ga-EA2: escludendo la componente a -57 ppm, il rapporto B/L è pari a 0,79 mentre includendola B/L scende a 0,40. La banda di Lewis si presenta come un insieme di quattro contributi di intensità relativamente simile, distribuiti su tutto l'intervallo -29/-49 ppm, suggerendo una distribuzione abbastanza omogenea del gallio e ambienti di coordinazione superficiali ben differenziati ma di forza acida comparabile.
- Ga-A2: escludendo la componente a -57 ppm, il rapporto B/L è pari a 0,74 mentre includendola, B/L scende a 0,45. La banda di Lewis risulta nel complesso più larga e strutturata rispetto a Ga-EA2, con un peso relativamente maggiore della componente più periferica (-57 ppm) e una distribuzione meno regolare delle quattro componenti a campo più basso, indicativa di una maggiore eterogeneità dei siti di Lewis in termini di forza acida, probabilmente conseguenza di una distribuzione meno controllata delle specie di gallio superficiali rispetto al protocollo EA2.
- Ga-A2-9: si distingue per il rapporto B/L più elevato della serie sia escludendo ($B/L = 0.94$) sia includendo la componente a -57 ppm ($B/L = 0,58$), a conferma che l'aggiustamento del pH a valori basici favorisce la precipitazione di specie idrossiliche di gallio finemente suddivise, massimizzando l'esposizione dei siti acidi protonati accessibili. Coerentemente, le componenti di Lewis tra -29ppm e -42 ppm risultano proporzionalmente meno intense rispetto agli altri campioni, mentre la componente a -57 ppm mantiene un peso rilevante, in linea con la sua possibile origine da TMP fisisorbita in scambio con i siti di Lewis residui.

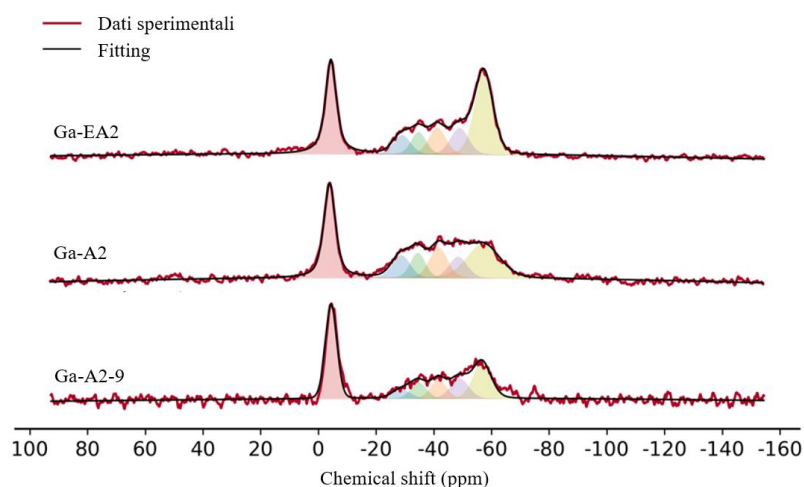


Figura 26. Confronto degli spettri ^{31}P MAS ssNMR dei Ga-silicati prodotti mediante i protocolli EA2 (in alto), A2 (al centro) e A2-9 (in basso).

Per i sistemi dopati con stagno (Figura 27), l'analisi ^{31}P MAS ssNMR conferma la coesistenza di siti di Brønsted e Lewis, pur evidenziando una chimica superficiale differente rispetto ai campioni al gallio. La deconvoluzione degli spettri mediante funzioni pseudo-Voigt ha permesso di identificare, a seconda del campione, fino a quattro componenti: un segnale a circa -4/-5 ppm attribuibile alla TMP coordinata a siti di Brønsted, una banda a circa -20 ppm riferibile a siti di Lewis forti, e una o due componenti nella regione tra -50 e -60 ppm associate a siti di Lewis deboli. In Sn-EA2 e Sn-A2, in questa regione si osservano due contributi distinti (rispettivamente a circa -53 e -60 ppm in EA2, e a circa -53 e -59 ppm in A2): il contributo a -53 ppm è attribuibile a siti di Lewis deboli, mentre la componente più periferica (~-59/-60 ppm, di area minore) è probabilmente riconducibile a TMP in eccesso non coordinata, fisisorbita sulla superficie. Per il calcolo del rapporto B/L, sono stati considerati i contributi dei Brønsted e quelli di Lewis totali (forti e deboli), escludendo la componente attribuita a TMP in eccesso.

- Sn-EA2: presenta la frazione di Brønsted più bassa della serie. Considerando tutti i siti di Lewis (forti e deboli), il rapporto B/L è pari a 0,16, mentre considerando esclusivamente i siti di Lewis forti il valore sale a 0,38, a conferma che la popolazione di Lewis deboli è quella dominante. Questa distribuzione, insieme allo spostamento del segnale ^{119}Sn verso valori meno negativi rispetto agli altri campioni, è coerente con la formazione prevalente di piccoli *cluster oxide-like*, in parte accessibili alla TMP, con solo una frazione minoritaria di stagno *single-site-like*.
- Sn-A2: mostra un aumento della frazione di Brønsted rispetto a Sn-EA2, con B/L pari a 0,41 considerando tutti i siti di Lewis e a 0,89 considerando esclusivamente quelli forti. La significativa differenza tra i due valori indica la presenza di una componente di Lewis deboli ancora rilevante, sebbene ridotta rispetto a Sn-EA2. In accordo con i dati ^{119}Sn ssNMR, che mostrano un segnale intermedio tra quelli di Sn-EA2 e Sn-A2-9, questo campione si trova in una condizione di incorporazione intermedia tra *cluster oxide-like* e *single-site-like*, con una coesistenza di entrambe le tipologie di siti attivi.
- Sn-A2-9: presenta il rapporto Brønsted/Lewis più elevato della serie (B/L = 0,78). In questo campione non si osservano né la componente di Lewis debole né, di conseguenza, quella attribuita a TMP in scambio. La componente a ~ -20 ppm costituisce l'unica popolazione di Lewis residua: l'aggiustamento del pH elimina selettivamente le specie di Sn(IV) debolmente coordinate (*cluster oxide-like*), lasciando come popolazione dominante quella associata ai siti di Lewis forti, in accordo con il progressivo spostamento del segnale ^{119}Sn verso -700 ppm, caratteristico di specie tetraedriche *single-site-like*.

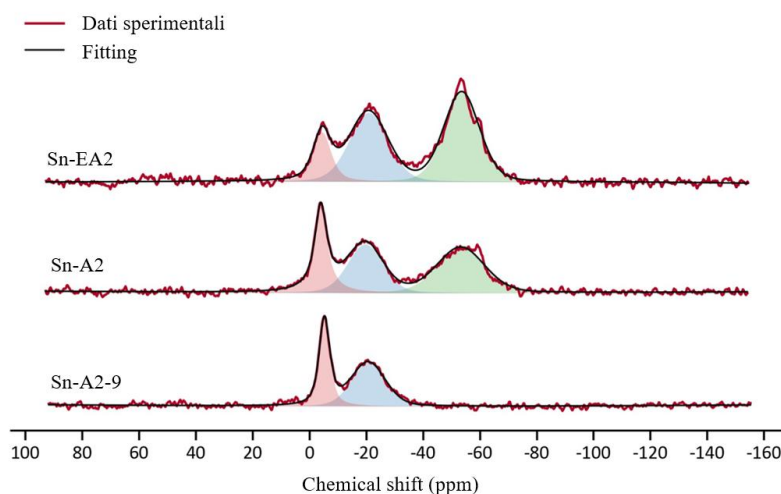


Figura 27. Confronto degli spettri ^{31}P MAS ssNMR degli Sn-silicati prodotti mediante i protocolli EA2 (in alto), A2 (al centro) e A2-9 (in basso).

Dall'analisi complessiva emerge che la strategia di aggiustamento del pH (protocollo A2-9) rappresenta il metodo più efficace per massimizzare l'acidità di Brønsted superficiale sia per il gallio che per lo stagno. Il campione Ga-A2-9 mostra il rapporto B/L più elevato della serie (0,94), superiore anche al rapporto ottenuto per i nanotubi di silice dopati in co-sintesi da Soumoy *et al.*³⁷ (B/L = 0,74), mentre i campioni Ga-EA2 e Ga-A2 presentano valori analoghi a quest'ultimo. Per gli Sn-silicati, invece, la marcata differenza tra i due valori di B/L nei campioni EA2 e A2 evidenzia la presenza di una significativa popolazione di siti di Lewis deboli riconducibili a specie *cluster oxide-like*, la cui entità si riduce progressivamente passando da Sn-EA2 a Sn-A2 fino a scomparire in Sn-A2-9. Il campione Sn-A2-9 raggiunge un rapporto B/L pari a 0,78, confrontabile con quanto ottenuto per nanotubi dopati in co-sintesi dal gruppo di ricerca (B/L = 0,7 considerando solo i siti forti, risultati non pubblicati), suggerendo che l'impregnazione con aggiustamento del pH consente di ottenere una distribuzione di siti acidi superficiali analoga a quella dei sistemi ottenuti per co-sintesi. In generale, lo stagno mostra una maggiore eterogeneità dei siti di Lewis rispetto al gallio, con una netta distinzione tra siti forti e deboli, comportamento riconducibile alla maggiore flessibilità coordinativa dello Sn(IV) nella matrice amorfa della silice, che ne favorisce sia l'inserimento in posizioni *single-site-like* sia la segregazione in piccoli *cluster oxide-like* superficiali.

5.2.3 Attività catalitica

L'attività catalitica dei materiali sintetizzati è stata valutata per la reazione di acetalizzazione del glicerolo in solketal con acetone a 50 °C, in assenza di solventi aggiuntivi, utilizzando l'acetone sia come reagente che come mezzo di reazione. Dopo 2 ore di reazione, i surnatanti sono stati analizzati mediante spettroscopia ^1H NMR in fase liquida per la determinazione di resa, conversione e selettività verso il solketal. I parametri di attività catalitica intrinseca, TON e TOF, sono stati calcolati normalizzando la resa rispetto al contenuto di metallo determinato mediante ICP-OES. Per tenere conto delle differenze di area superficiale specifica tra i campioni, è stato inoltre considerato il rapporto TON/SSA, definito come il numero di *turnover* normalizzato rispetto all'area superficiale specifica del catalizzatore. Questo parametro rappresenta un indice comparativo utile per valutare l'efficienza catalitica per unità di superficie accessibile, soprattutto nel confronto tra materiali che presentano contenuti metallici simili ma SSA differenti.

I campioni di nanotubi dopati per co-sintesi con gallio³⁷ e stagno (non pubblicati), ottenuti in precedenti lavori del gruppo di ricerca e testati nelle medesime condizioni di reazione, sono stati utilizzati come riferimento sperimentale per il confronto diretto con i materiali ottenuti per post-sintesi.

Come evidenziato in Figura 28 e nella corrispondente Tabella 7, i campioni dopati con gallio mostrano una chiara correlazione tra le prestazioni catalitiche e il metodo di impregnazione adottato. I campioni Ga-EA2 e Ga-A2 presentano valori comparabili di resa pari a circa il 5% e TON di 211 e 227 rispettivamente, con TON/SSA pari a 0,4 in entrambi i casi, indicando prestazioni sostanzialmente analoghe tra le due condizioni di impregnazione convenzionale. Il campione Ga-A2-9 mostra invece un incremento dei parametri catalitici, con resa pari al 17%, TON pari a 806 e TON/SSA pari a 2,0, evidenziando un aumento più marcato dell'efficienza intrinseca rispetto ai campioni non trattati con regolazione del pH.

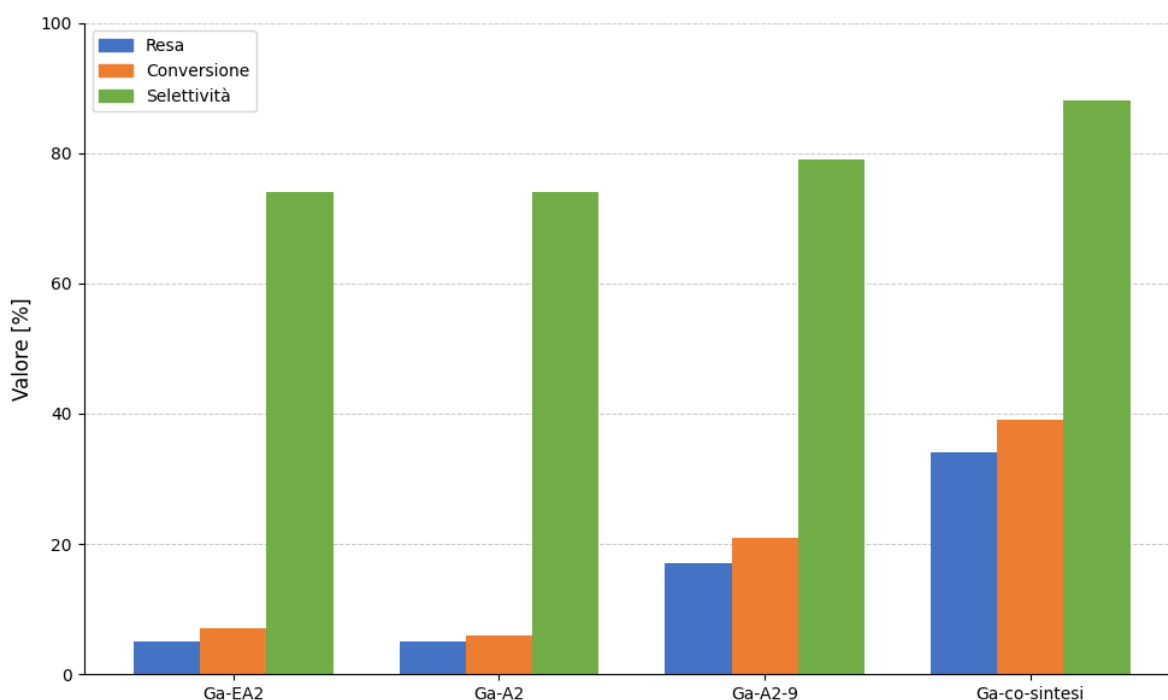


Figura 28. Resa, conversione e selettività verso il solketal dei Ga-silicati ottenuti mediante le tre strategie di impregnazione (EA2, A2 e A2-9) e del campione di riferimento ottenuto per co-sintesi, valutate dopo 2 h di reazione a 50 °C.

Tabella 7. Parametri catalitici dei Ga-silicati ottenuti mediante le tre strategie di impregnazione e del campione di riferimento ottenuto per co-sintesi: resa, conversione, selettività verso il solketal, TON, TOF e TON normalizzato per la SSA.

	Resa [%]	Conversione [%]	Selettività [%]	TON	TOF [h ⁻¹]	$\frac{\text{TON}}{\text{SSA}}$
Ga-EA2	4,8	6,5	74	227,3	114	0,4
Ga-A2	4,8	6,5	74	211,5	106	0,4
Ga-A2-9	17	21	79	806,3	403	2,0
Ga-co-sintesi	34	39	88	1552	776	2,6

Un andamento analogo è osservabile per i campioni a base di stagno, come riportato in Figura 29 e Tabella 8, nei quali i campioni Sn-EA2 e Sn-A2 mostrano attività più limitata, con rese pari al 4% e 1% e TON pari a 189 e 45 rispettivamente, mentre il campione Sn-A2-9 evidenzia un incremento della resa fino al 12% e del TON fino a 550, con TON/SSA pari a 1,5. In termini comparativi, i sistemi a base di stagno mostrano valori generalmente inferiori rispetto ai corrispondenti sistemi a base di gallio, pur mantenendo selettività verso il solketal simili in tutti i casi, comprese tra 72 e 76%.

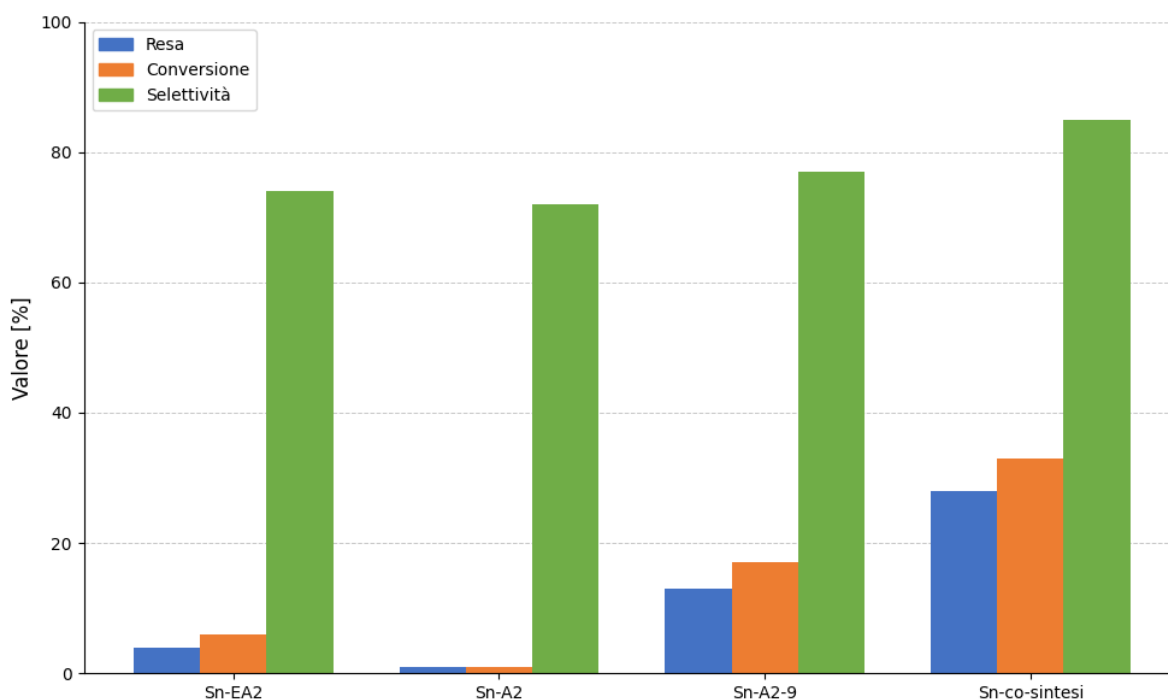


Figura 29. Resa, conversione e selettività verso il solketal degli Sn-silicati ottenuti mediante le tre strategie di impregnazione (EA2, A2 e A2-9) e del campione di riferimento ottenuto per co-sintesi, valutate dopo 2 h di reazione a 50 °C.

Tabella 8. Parametri catalitici degli Sn-silicati ottenuti mediante le tre strategie di impregnazione e del campione di riferimento ottenuto per co-sintesi: resa, conversione, selettività verso il solketal, TON, TOF e TON normalizzato per la SSA.

	Resa [%]	Conversione [%]	Selettività [%]	TON	TOF [h ⁻¹]	TON SSA
Sn-EA2	4,1	5,6	74	188,9	94,4	0,3
Sn-A2	0,9	1,3	72	45,25	22,9	0,1
Sn-A2-9	12	15	76	549,9	275	1,5
Sn-co-sintesi	28	33	85	1332	666	2,6

Il confronto tra le diverse strategie di preparazione evidenzia andamenti coerenti per entrambe le serie di materiali, con prestazioni più limitate nei campioni ottenuti mediante impregnazione convenzionale

e incrementi sistematici nei sistemi sottoposti a regolazione del pH. In questo contesto, il parametro TON/SSA mostra un incremento sistematico nei campioni trattati con regolazione del pH rispetto alle altre condizioni di impregnazione, evidenziando un miglioramento dell'efficienza catalitica e un progressivo avvicinamento alle prestazioni dei sistemi di riferimento (Ga-co-sintesi e Sn-co-sintesi). Tale comportamento risulta coerente con quanto discusso nella sezione precedente sulle proprietà di acidità superficiale, che indicano nei campioni trattati a pH basico un aumento della frazione di siti Brønsted, suggerendo una correlazione diretta tra natura dell'acidità superficiale e incremento delle prestazioni catalitiche.

Per valutare la rilevanza dei valori ottenuti rispetto a sistemi analoghi riportati in letteratura, i risultati catalitici ottenuti possono essere confrontati con quanto riportato in letteratura per sistemi mesoporosi a base di gallosilicati. Hussein et al.⁷⁷ hanno dimostrato l'efficacia della *wet impregnation* su silice mesoporosa a particelle extra-piccole (XS-MCM-41), utilizzando precursori organometallici come il lattato di gallio. I test catalitici nelle condizioni del presente lavoro (50 °C, rapporto acetone/glicerolo 4:1, 10 mg di catalizzatore) hanno mostrato rese in solketal di circa il 20%, superiori a quelle ottenute nei campioni senza aggiustamento del pH ma comparabili con i valori raggiunti dopo ottimizzazione delle condizioni di impregnazione. Il confronto morfologico più diretto è rappresentato dai nanotubi dopati con gallio per co-sintesi di Soumoy *et al.*,³⁷ utilizzati come riferimento sperimentale nell'intero percorso di valutazione catalitica, che nelle medesime condizioni di reazione hanno raggiunto rese fino al 34% e un valore di TON/SSA pari a 2,6.

Per chiarire come la natura dell'acidità superficiale influenzi l'efficienza catalitica intrinseca, i valori di TON/SSA sono stati rappresentati in funzione del rapporto B/L separatamente per le due serie di materiali. Per i Ga-silicati (Figura 30a), il rapporto B/L è calcolato considerando la totalità dei siti di Lewis, forti e deboli; per i Sn-silicati (Figura 30b), le due serie sono sovrapposte nello stesso grafico, calcolando il rapporto B/L sia considerando tutti i siti di Lewis sia limitatamente ai soli siti forti.

Entrambe le rappresentazioni evidenziano una tendenza generale positiva per le due serie: i campioni con B/L più elevato tendono a mostrare attività catalitica normalizzata maggiore, in accordo con il ruolo determinante dei siti di Brønsted nella fase di ciclizzazione dell'intermedio emiacetalico discusso nella Sezione 2.3. Tuttavia, la correlazione non è perfettamente lineare, suggerendo che il rapporto B/L da solo non sia sufficiente a descrivere completamente l'attività catalitica. In entrambe le figure, i campioni ottenuti con aggiustamento del pH (A2-9) si collocano nella regione a più alto B/L e più alta attività per entrambi i metalli, mentre i campioni EA2 e A2 si concentrano nella regione a basso B/L e bassa attività. Un'eccezione è rappresentata da Sn-A2, che mostra il valore di TON/SSA più basso dell'intera serie (0,1) nonostante un rapporto B/L intermedio se calcolato sui Lewis totali ($B/L = 0,41$) e addirittura il più elevato della serie Sn se calcolato sui soli Lewis forti ($B/L = 0,89$), come evidenziato dalla sua posizione nella Figura 30b. Questo comportamento anomalo suggerisce che in questo campione il rapporto B/L non catturi adeguatamente la complessità della chimica superficiale: fattori quali la forza assoluta dei siti di Brønsted, non quantificabile mediante TMP, e la loro effettiva accessibilità potrebbero giocare un ruolo determinante nell'attività catalitica osservata.

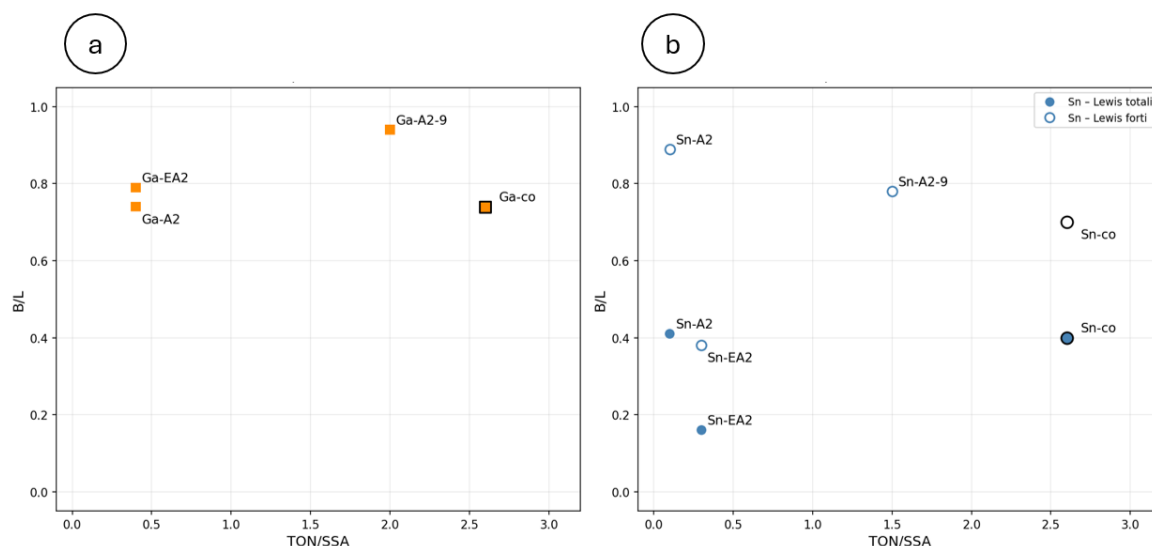


Figura 30. Correlazione tra il rapporto tra siti acidi di Brønsted e Lewis (B/L) e l'attività catalitica normalizzata per l'area superficiale specifica (TON/SSA) per i Ga-silicati e Sn-silicati. Il rapporto B/L è calcolato considerando tutti i siti di Lewis, forti e deboli, per i Ga-silicati (a) e riportato in doppia serie per gli Sn-silicati (b), distinguendo il contributo di tutti i siti di Lewis (simboli pieni) da quello dei soli siti di Lewis forti (simboli vuoti).

La sovrapposizione delle due serie in Figura 30b evidenzia come la scelta del denominatore nel calcolo del rapporto B/L influenzi significativamente la posizione relativa dei campioni Sn. Il caso più evidente è proprio Sn-A2, il cui B/L passa da 0,41 (Lewis totali) a 0,89 (soli Lewis forti): nella prima rappresentazione questo campione appare in una posizione intermedia, mentre nella seconda risulta il campione con il B/L più elevato dell'intera serie, rendendo la sua bassa attività catalitica (TON/SSA = 0,1) anomala rispetto all'andamento generale. Questo comportamento potrebbe essere razionalizzato considerando la natura delle specie di stagno presenti in questo campione: come discusso nella Sezione 5.2.2, i risultati ^{119}Sn ssNMR indicano per Sn-A2 una condizione di incorporazione intermedia tra *cluster oxide-like* e *single-site-like*, e l'analisi ^{31}P ssNMR mostra una significativa popolazione di siti di Lewis deboli (~ -53 ppm) riconducibile proprio alle specie *cluster oxide-like*. Tali specie, pur essendo accessibili alla TMP e contribuendo quindi al denominatore del rapporto B/L quando incluse nel calcolo, sembrano non essere cataliticamente rilevanti nella reazione di acetalizzazione: i *cluster oxide-like* presentano infatti una coordinazione ottaedrica dello stagno, che non corrisponde alla geometria tetraedrica isolata ritenuta responsabile dell'attivazione efficace del carbonile dell'acetone secondo il meccanismo di Lewis discusso nella Sezione 2.3.

Confrontando le due serie, i campioni a base di gallio mostrano generalmente valori di TON/SSA comparabili o superiori a quelli degli analoghi campioni a base di stagno a parità di B/L. Questo è coerente con quanto discusso nella Sezione 2.3: nella reazione di acetalizzazione i siti di Brønsted sono più attivi di oltre un ordine di grandezza rispetto ai siti di Lewis nella fase di ciclizzazione dell'intermedio emiacetalico, e il gallio, generando prevalentemente siti di Brønsted per la sua natura trivalente, risulta intrinsecamente più adatto a catalizzare questa reazione rispetto allo stagno tetravalente, che genera invece prevalentemente siti di Lewis. Il campione Sn-A2-9, che mostra il B/L più elevato della serie Sn e l'assenza di Lewis deboli, si avvicina maggiormente alle prestazioni dei Ga-silicati, confermando che la generazione di siti di Brønsted accessibili è il fattore chiave per massimizzare l'attività catalitica nella reazione di acetalizzazione del glicerolo.

5.3 Effetto delle condizioni di impregnazione: pH e concentrazione acida

A partire dai risultati discussi nella Sezione 5.2, che hanno evidenziato come l'aggiustamento del pH durante la fase di impregnazione rappresenti il fattore chiave per migliorare le prestazioni catalitiche dei materiali, è stato condotto uno *screening* sistematico delle condizioni di impregnazione con regolazione del pH, il cui piano sperimentale è illustrato in Figura 13. In particolare, mantenendo costante la concentrazione di acido cloridrico a 2 M, il valore finale di pH è stato variato a 8,5 e 9,5 (protocolli A2-8,5 e A2-9,5), al fine di valutare l'effetto di una regolazione più o meno spinta rispetto alle condizioni già ottimizzate nella Sezione 5.2 (protocollo A2-9). In parallelo, è stato investigato l'effetto della concentrazione acida, utilizzando soluzioni di HCl 1 M e 0,5 M a pH finale fisso pari a 9 (protocolli A1-9 e A0,5-9), con l'obiettivo di disaccoppiare il contributo della forza ionica della soluzione impregnante da quello del pH sulla dispersione e sull'incorporazione delle specie metalliche.

L'analisi morfologica mediante TEM (Figura 31 per i sistemi dopati con Ga e Figura 32 per i sistemi dopati con Sn) evidenzia, in tutti i casi, la conservazione della struttura tubolare tipica del materiale *pristine*. Le cavità interne rimangono ben definite e continue e le pareti dei nanotubi risultano uniformi. L'analisi statistica dei parametri dimensionali conferma tale osservazione qualitativa: diametro interno, diametro esterno e spessore delle pareti risultano invariati entro l'errore sperimentale rispetto sia al materiale non trattato sia ai campioni già discussi nella Sezione 5.2.1. I valori medi ottenuti sono riportati in Tabella 9, mentre le distribuzioni complete dei diametri interno ed esterno sono riportate in Appendice A.1, a supporto dell'analisi statistica. Da tali distribuzioni non emergono differenze significative tra le diverse condizioni di impregnazione investigate.

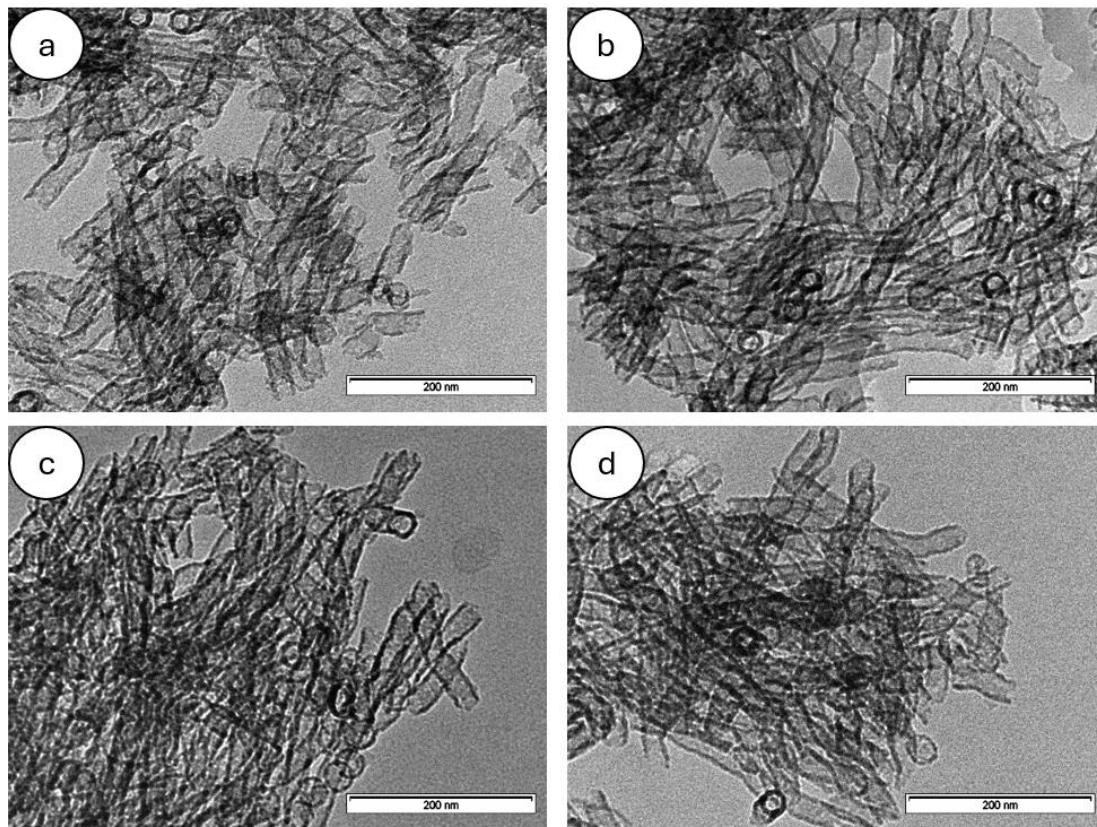


Figura 31. Micrografie TEM di Ga-A2-8,5 (a), Ga-A2-9,5 (b), Ga-A1-9 (c) e Ga-A0,5-9 (d).

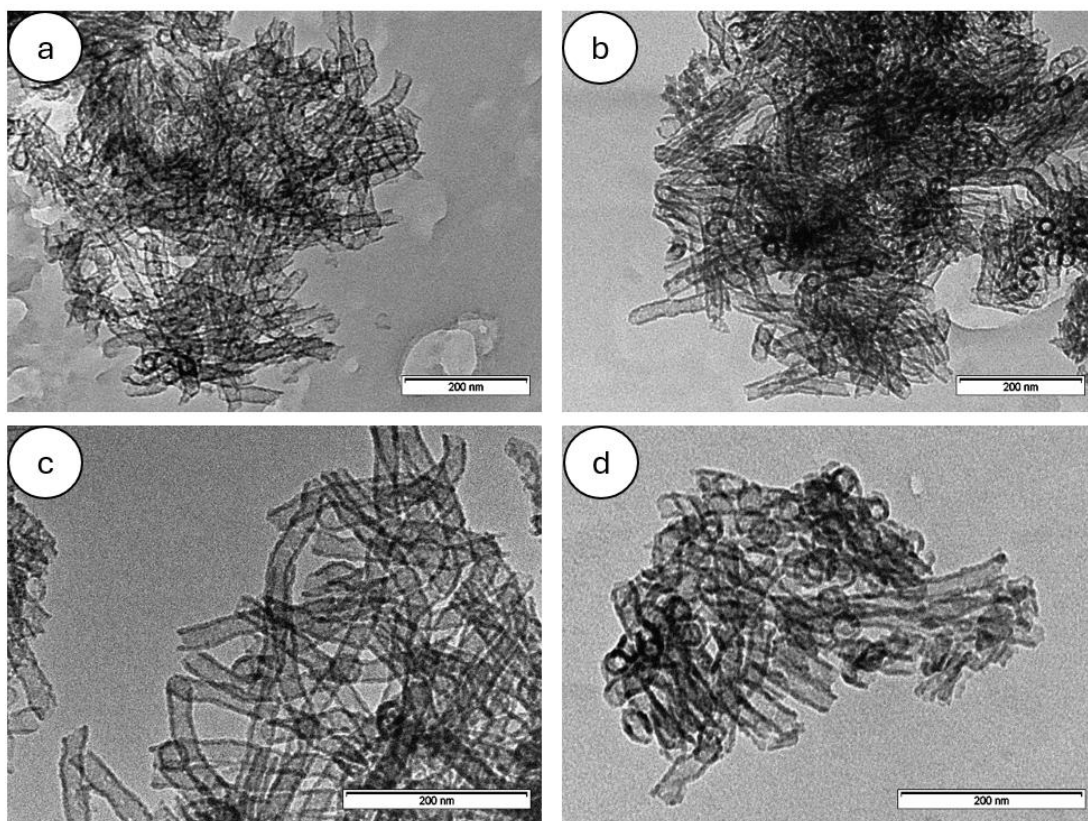


Figura 32. Micrografie TEM di Sn-A2-8,5 (a), Sn-A2-9,5 (b), Sn-A1-9 (c) e Sn-A0,5-9 (d).

Tabella 9. Media e deviazione standard delle misure delle dimensioni dei Ga-silicati ed Sn-silicati ottenuti con i protocolli di *doping* A2-8,5, A2-9,5, A1-9 e A0,5-9.

	Diametro interno [nm]	Diametro esterno [nm]	Spessore pareti [nm]
Ga-A2-8,5	18 ± 2	27 ± 2	5 ± 1
Ga-A2-9,5	17 ± 2	27 ± 2	5 ± 1
Ga-A1-9	17 ± 2	27 ± 2	5 ± 1
Ga-A0,5-9	18 ± 2	27 ± 2	5 ± 1
Sn-A2-8,5	17 ± 2	27 ± 2	5 ± 1
Sn-A2-9,5	18 ± 2	28 ± 2	5 ± 1
Sn-A1-9	17 ± 2	27 ± 2	5 ± 1
Sn-A0,5-9	17 ± 2	27 ± 2	5 ± 1

Analogamente, l'analisi delle proprietà superficiali mediante fisisorbimento di azoto mostra profili di adsorbimento/desorbimento sostanzialmente sovrapponibili per tutti i campioni, indipendentemente dal tipo di metallo e dalle condizioni di impregnazione adottate (Figura 33 e Figura 34). Le isoterme mantengono la stessa forma caratteristica del materiale *pristine*, suggerendo la conservazione della struttura mesoporosa e dell'accessibilità dei pori. I parametri relativi al volume totale dei pori e all'area superficiale specifica sono riportati in Tabella 10. Anche in questo caso si osserva una riduzione della superficie specifica rispetto al materiale *pristine*. In particolare, i valori risultano compresi tra 394 e 448

m^2/g per i sistemi a base di gallio e tra 362 e $432 \text{ m}^2/\text{g}$ per quelli a base di stagno, mentre il volume totale dei pori resta pressoché invariato ($1,54\text{--}1,68 \text{ cm}^3/\text{g}$), confermando la preservazione della struttura porosa globale.

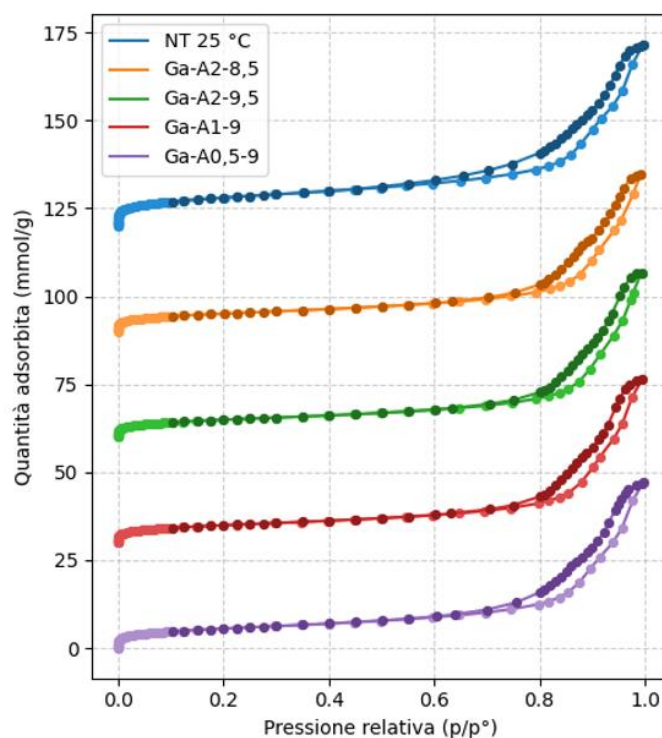


Figura 33. Confronto delle isoterme di fisisorbimento di N_2 di NT 25 °C e dei Ga-silicati ottenuti variando le condizioni di impregnazione A2-9, riportate in forma di *stack* con *offset* verticale di 30 mmol/g per chiarezza.

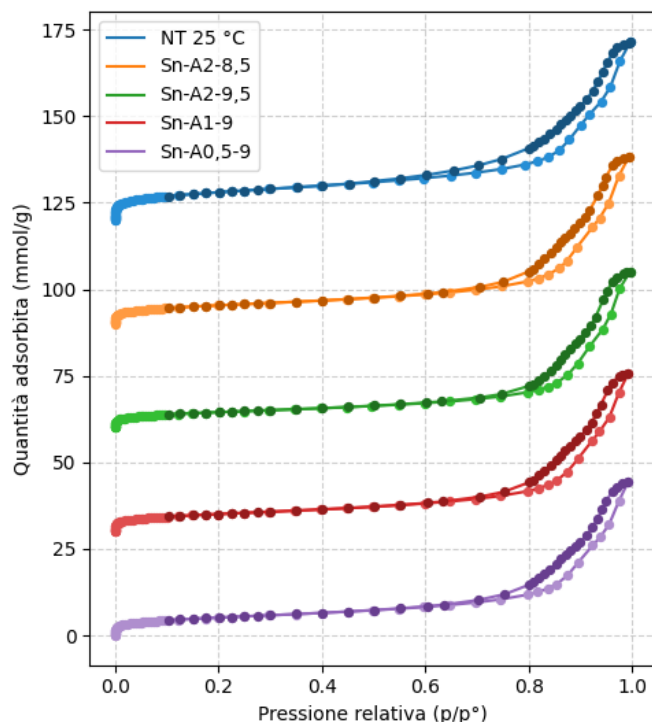


Figura 34. Confronto delle isoterme di fisisorbimento di N₂ di NT 25 °C e degli Sn-silicati ottenuti variando le condizioni di impregnazione A2-9, riportate in forma di *stack* con *offset* verticale di 30 mmol/g per chiarezza.

Tabella 10. Proprietà strutturali e superficiali dei Ga-silicati e Sn-silicati ottenuti variando le condizioni di impregnazione A2-9, ottenuti per fisisorbimento di azoto.

	Volume totale pori [cm ³ /g]	BET SSA [m ² /g]
Ga-A2-8,5	1,56	408
Ga-A2-9,5	1,62	394
Ga-A1-9	1,61	398
Ga-A0,5-9	1,64	448
Sn-A2-8,5	1,68	432
Sn-A2-9,5	1,56	362
Sn-A1-9	1,59	412
Sn-A0,5-9	1,54	419

Infine, a completamento della caratterizzazione, sono state valutate le prestazioni catalitiche dei materiali ottenuti in questa seconda fase di impregnazione, riportate in Tabella 11, in confronto con i campioni già discussi nella Sezione 5.2.3 e con i sistemi di riferimento ottenuti per co-sintesi. In termini generali, tutti i materiali mantengono selettività verso il solketal elevata e sostanzialmente invariata ($\approx 75\text{--}78\%$), indicando che le condizioni di impregnazione non influenzano la distribuzione dei prodotti di reazione. Per quanto riguarda l'attività catalitica, i sistemi a base di gallio mostrano rese comprese tra 9 e 11%, con valori di TON fino a circa 540 nel campione trattato a pH 8,5, mentre gli altri sistemi si attestano su valori leggermente inferiori ma comparabili tra loro. L'attività catalitica normalizzata rispetto all'area superficiale specifica si attesta tra 1,0 e 1,3. Un andamento analogo è osservabile per i campioni a base di stagno, con rese comprese tra 10 e 13% e TON fino a circa 610 nel campione trattato

a pH 9,5. I valori di TON/SSA risultano compresi tra circa 1,1 e 1,7, confermando una buona efficienza per unità di superficie, sebbene ancora inferiore rispetto ai sistemi di riferimento ottenuti per co-sintesi.

Tabella 11. Parametri catalitici dei silicati dopati con Ga e Sn con i protocolli di *doping* A2-8,5, A2-9,5, A1-9 e A0,5-9: resa, conversione, selettività verso il solketal, TON, TOF e TON normalizzato per la SSA.

	Resa [%]	Conversione [%]	Selettività [%]	TON	TOF [h ⁻¹]	$\frac{\text{TON}}{\text{SSA}}$
Ga-A2-8,5	11 ± 0,3	15 ± 0,3	76 ± 0,0	536 ± 12,1	268 ± 6,04	1,31 ± 0,03
Ga-A2-9,5	9,0 ± 1,3	12 ± 1,7	75 ± 0,3	457 ± 66,9	229 ± 33,4	1,16 ± 0,17
Ga-A1-9	9,1 ± 0,6	12 ± 0,7	75 ± 0,8	459 ± 32,2	230 ± 16,1	1,15 ± 0,08
Ga-A0,5-9	9,5 ± 0,3	13 ± 0,4	75 ± 0,3	441 ± 16,0	221 ± 8,00	0,99 ± 0,04
Sn-A2-8,5	11 ± 1,4	15 ± 1,7	77 ± 0,7	551 ± 66,6	276 ± 33,3	1,27 ± 0,15
Sn-A2-9,5	13 ± 1,6	16 ± 1,9	77 ± 0,9	613 ± 77,8	307 ± 38,9	1,69 ± 0,22
Sn-A1-9	9,8 ± 1,1	13 ± 1,4	76 ± 0,0	463 ± 51,5	232 ± 25,7	1,12 ± 0,13
Sn-A0,5-9	13 ± 0,6	16 ± 0,7	78 ± 0,0	567 ± 25,4	284 ± 12,7	1,35 ± 0,06

Nel complesso, i risultati suggeriscono che lo *screening* di pH e diluizione acida non induce ulteriori incrementi significativi delle *performance* catalitiche rispetto alle condizioni ottimizzate già identificate (Sezione 5.2.3), indicando che il miglioramento delle prestazioni associato alla regolazione del pH è un effetto generale, non dipendente dalle specifiche condizioni di impregnazione. Sebbene i risultati ottenuti nel presente lavoro siano inferiori in termini di resa assoluta, i valori di TON/SSA dei campioni con aggiustamento del pH indicano un'efficienza catalitica intrinseca per unità di superficie che si avvicina a quella dei sistemi di riferimento, suggerendo che ulteriori miglioramenti siano raggiungibili. La strategia post-sintesi con aggiustamento del pH si presta inoltre in modo naturale alla scalabilità del processo ed è facilmente adattabile a diversi precursori metallici e condizioni di impregnazione. In un'ottica di applicazione industriale, dove la riproducibilità e la semplicità del protocollo di preparazione sono requisiti fondamentali quanto le prestazioni catalitiche, essa emerge quindi come un'alternativa competitiva e promettente alla co-sintesi.

6. Conclusioni e prospettive future

Il presente lavoro ha avuto come obiettivo lo sviluppo, la caratterizzazione e la valutazione catalitica di nanotubi di silice mesoporosa dopati con gallio e stagno per la reazione di acetalizzazione del glicerolo con acetone a solketal.

Nella prima fase del lavoro, i nanotubi di silice mesoporosa sono stati sintetizzati con successo mediante due protocolli distinti basati sul metodo sol-gel assistito da *single-micelle templating*: il primo condotto a 12 °C con Pluronic F127 come unico tensioattivo a 250 rpm, utilizzato come riferimento, e il secondo a 25 °C con una miscela di Pluronic F108 e P104 a 200 rpm, sviluppato nell'ottica di condizioni operative più sostenibili dal punto di vista energetico. L'analisi morfologica mediante TEM ha confermato la formazione di nanotubi ben definiti in entrambi i casi, con diametro interno di 18 ± 2 nm, diametro esterno di 27 ± 2 nm e spessore delle pareti di 5 ± 1 nm. Il fisisorbimento di azoto ha mostrato isoterme di tipo IV con area superficiale specifica di 646 e 617 m²/g rispettivamente, confermando la preservazione della struttura mesoporosa. Questi risultati dimostrano che il protocollo a 25 °C rappresenta una valida alternativa green a quello a 12 °C, eliminando il requisito di raffreddamento e producendo una morfologia del tutto equivalente.

Nella seconda fase, la strategia di doping post-sintesi mediante *wet impregnation* è stata adottata per introdurre specie metalliche di gallio e stagno sui nanotubi preformati. Sono state sviluppate e confrontate tre procedure: impregnazione in miscela etanolo/HCl 2 M (EA2), in solo HCl 2 M (A2), e in HCl 2 M con aggiustamento del pH finale a 9 (A2-9). In tutti i casi, l'analisi TEM e il fisisorbimento di azoto hanno confermato la conservazione della morfologia nanotubolare e della struttura porosa, con contenuto di metallo incorporato prossimo al valore target ($\text{Si/M} \approx 74$) determinato per ICP-OES.

La caratterizzazione mediante spettroscopia ⁷¹Ga MAS ssNMR ha mostrato un segnale dominante centrato attorno a 150 ppm in tutti i campioni, attribuibile a specie di gallio in coordinazione tetraedrica single-site-like, con assenza o presenza trascurabile di specie ottaedriche. Gli spettri ¹¹⁹Sn ssNMR in condizioni statiche hanno evidenziato, per tutti i campioni, un segnale ampio nella regione caratteristica di specie Sn(IV) tetraedricamente coordinate nella rete silicea, con assenza di contributi dominanti riconducibili a specie ottaedriche, sebbene l'elevata larghezza dei segnali dello stagno non consenta di escludere completamente la presenza di una frazione minoritaria di tali specie. A differenza del gallio, la posizione del massimo varia significativamente in funzione delle condizioni di impregnazione, spostandosi progressivamente da circa -650 ppm (Sn-EA2) a -668 ppm (Sn-A2) fino a -700 ppm (Sn-A2-9), indicando un crescente grado di incorporazione dello stagno nel reticolo silicico al variare della strategia di doping. L'analisi ³¹P MAS ssNMR con TMP come molecola sonda ha confermato la presenza di siti acidi di Brønsted e di Lewis in tutti i materiali. I campioni sottoposti all'aggiustamento del pH (A2-9) hanno mostrato il rapporto B/L più elevato della rispettiva serie, confermando che le condizioni basiche durante l'impregnazione favoriscono la generazione di siti protonici accessibili cataliticamente più rilevanti. In generale, i sistemi a base di stagno mostrano una maggiore eterogeneità dei siti di Lewis rispetto al gallio, con una netta distinzione tra siti forti (~ -20 ppm) e deboli (~ -53 ppm): il trattamento con aggiustamento del pH nel campione Sn-A2-9 elimina selettivamente i siti Lewis deboli riconducibili a specie *cluster oxide-like*, lasciando come unica popolazione di Lewis residua quella associata ai siti forti.

I test catalitici nella reazione di acetalizzazione del glicerolo con acetone a 50 °C dopo 2 ore di reazione hanno evidenziato una chiara correlazione tra le condizioni di impregnazione e le prestazioni catalitiche, coerente per entrambe le serie di materiali. I campioni EA2 e A2 hanno mostrato attività comparabili e limitate (resa 1–5%, TON/SSA 0,01–0,4), mentre i campioni A2-9 hanno evidenziato un incremento significativo (resa 11–12%, TON/SSA 1,5–1,8), in accordo con la maggiore abbondanza di siti di Brønsted accessibili. La selettività verso il solketal si è mantenuta elevata e sostanzialmente invariata in tutti i casi (72–76%), confermando che le condizioni di impregnazione non alterano la distribuzione dei prodotti di reazione.

Nella terza fase, lo *screening* delle condizioni di impregnazione con regolazione del pH ha confermato che il miglioramento delle prestazioni catalitiche è un effetto generale e robusto, indipendente dal valore specifico di pH finale (8,5–9,5) e dalla concentrazione di HCl (0,5–2 M). I valori di TON/SSA compresi tra 1,1 e 2,3 confermano un'efficienza catalitica intrinseca significativamente superiore rispetto ai campioni senza aggiustamento del pH, sebbene ancora inferiore ai sistemi di riferimento ottenuti per co-sintesi (TON/SSA $\approx$ 2,6).

Nel complesso, i risultati dimostrano che la strategia di impregnazione post-sintesi con aggiustamento del pH rappresenta un approccio efficace e versatile per introdurre specie metalliche attive di gallio e stagno su nanotubi di silice preformati, consentendo di preservare integralmente la morfologia nanotubolare e di generare prevalentemente siti tetraedrici intra-framework, con un incremento significativo dell'attività catalitica rispetto all'impregnazione convenzionale.

Questi risultati aprono la strada a diverse prospettive future. In primo luogo, una valutazione catalitica più approfondita dei materiali più promettenti dovrebbe includere test di riciclabilità su più cicli e studi di *leaching*, per verificare la stabilità della fase attiva nelle condizioni di reazione e la resistenza alla migrazione delle specie metalliche. Parallelamente, lo screening delle condizioni di impregnazione potrebbe essere esteso a un range più ampio di valori di pH, al fine di identificare con maggiore precisione le condizioni ottimali di ancoraggio delle specie metalliche al supporto. In secondo luogo, la caratterizzazione quantitativa del rapporto tra siti di Brønsted e di Lewis mediante deconvoluzione degli spettri ^{31}P MAS ssNMR potrebbe essere ulteriormente approfondita attraverso l'acquisizione di spettri a temperature variabili e l'impiego di protocolli di ossidazione controllata, al fine di valutare la forza relativa dei diversi siti acidi. Tali indagini, integrate con misure FT-IR con piridina o ammoniaca come molecole sonda e desorbimento a temperatura programmata (TPD), permetterebbero di stabilire una correlazione struttura-attività più precisa e di identificare la distribuzione ottimale dei siti acidi per massimizzare la conversione del glicerolo. Infine, l'estensione della metodologia ad altri metalli di interesse catalitico, quali Zr(IV) o Hf(IV), potrebbe ampliare il campo di applicazione di questi materiali nanostrutturati alla valorizzazione di diverse molecole piattaforma da biomassa, sfruttando la versatilità della procedura di impregnazione post-sintesi sviluppata in questo lavoro.

7. Elenco delle abbreviazioni

BET: Brunauer–Emmett–Teller

BJH: Barrett–Joyner–Halenda

BTEE: Bis(trietossisilil)etano

BTEM: Bis(trimetossisilil)metano

B/L: Rapporto tra siti acidi di Brønsted e di Lewis

CMC: Concentrazione Micellare Critica

CMT: Temperatura Critica di Micellizzazione

DMSO-d₆: Dimetilsolfossido deuterato

EFG: Gradiente di Campo Elettrico

EO: Unità ossietilenica

FDU: *Fudan University* (materiali)

FT-IR: Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier

GC-HRMS: Gascromatografia ad alta risoluzione

ICP-OES: Spettroscopia di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente

IUPAC: Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata

IWI: *Incipient wetness impregnation*

KJS: Kruk–Jaroniec–Sayari

LP-TEM: Liquid Phase Transmission Electron Microscopy

MAS: *Magic Angle Spinning*

MCM: *Mobil Composition of Matter* (materiali)

NMR: Risonanza Magnetica Nucleare

NT: Nanotubi

PCTFE: Policlorotrifluoroetilene

PEO: Poli(ossietilene)

PO: Unità ossipropilenica

ppm: Parti per milione

PPO: Poli(ossipropilene)

rpm: Giri al minuto

SBA: *Santa Barbara Amorphous* (materiali)

Si/M: Rapporto molare tra silicio e metallo

SSA: Area Superficiale Specifica

SSHC: Catalizzatori eterogenei a sito singolo

ssNMR: Risonanza Magnetica Nucleare allo Stato Solido

TEM: Microscopia Elettronica in Trasmissione

TEOS: Tetraetossisilano

TIPB: 1,3,5-Triisopropilbenzene

TLC: Cromatografia su strato sottile

TMB: Trimetilbenzene

TMP: Trimetilfosfina

TMPO: Ossido di trimetilfosfina

TOF: Frequenza di *turnover*

TON: Numero di *turnover*

TON/SSA: Attività catalitica normalizzata rispetto all'area superficiale specifica

TPD: Desorbimento a Temperatura Programmata

TPPM: *Two-Pulse Phase-Modulation*

TWh: Terawattora

WI: *Wet impregnation*

XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

8. Bibliografia

1. United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). *Paris Agreement*. United Nations; 2015. https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf
2. Pleissner D, Qi Q, Gao C, et al. Valorization of organic residues for the production of added value chemicals: A contribution to the bio-based economy. *Biochemical Engineering Journal*. 2016;116:3-16. doi:10.1016/j.bej.2015.12.016
3. Takkellapati S, Li T, Gonzalez MA. An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. *Clean Techn Environ Policy*. 2018;20(7):1615-1630. doi:10.1007/s10098-018-1568-5
4. Bozbas K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008;12(2):542-552. doi:10.1016/j.rser.2005.06.001
5. Nanda MR, Zhang Y, Yuan Z, Qin W, Ghaziaskar HS, Xu C (Charles). Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;56:1022-1031. doi:10.1016/j.rser.2015.12.008
6. Climent MJ, Corma A, Iborra S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chem*. 2014;16(2):516. doi:10.1039/c3gc41492b
7. Ritchie H, Rosado P. Bioenergy and Biofuels. *Our World in Data*. Published online January 12, 2026. Accessed May 24, 2026. <https://ourworldindata.org/bioenergy-biofuels>
8. Yang F, Hanna MA, Sun R. Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production. *Biotechnol Biofuels*. 2012;5(1):13. doi:10.1186/1754-6834-5-13
9. Fan X, Burton R, Zhou Y. Glycerol (Byproduct of Biodiesel Production) as a Source for Fuels and Chemicals Mini Review. *TOEFJ*. 2010;3(1):17-22. doi:10.2174/1876973X01003010017
10. Dasari MA, Kiatsimkul PP, Sutterlin WR, Suppes GJ. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*. 2005;281(1-2):225-231. doi:10.1016/j.apcata.2004.11.033
11. Lee HJ, Seung D, Jung KS, Kim H, Filimonov IN. Etherification of glycerol by isobutylene: Tuning the product composition. *Applied Catalysis A: General*. 2010;390(1-2):235-244. doi:10.1016/j.apcata.2010.10.014
12. Soares RR, Simonetti DA, Dumesic JA. Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing. *Angewandte Chemie*. 2006;118(24):4086-4089. doi:10.1002/ange.200600212
13. Behr A, Eilting J, Irawadi K, Leschinski J, Lindner F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem*. 2008;10(1):13-30. doi:10.1039/B710561D
14. Gadi Rothenberg. *Catalysis Concepts and Green Applications*.
15. Palmisano G, Al Jitan S, Garlisi C. *Heterogeneous Catalysis Fundamentals, Engineering, and Characterizations*. Elsevier; 2022. doi:10.1016/C2020-0-02936-1

16. Hagen J. *Industrial Catalysis A Practical Approach*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2015. doi:10.1002/9783527684625
17. Reich J, Kaiser S, Heiz U, et al. A Critical View on the Quantification of Model Catalyst Activity. *Top Catal*. 2024;67(13-14):880-891. doi:10.1007/s11244-024-01920-0
18. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015;87(9-10):1051-1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
19. ALOthman Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*. 2012;5(12):2874-2902. doi:10.3390/ma5122874
20. Shamzhy M, Opanasenko M, Concepción P, Martínez A. New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts. *Chem Soc Rev*. 2019;48(4):1095-1149. doi:10.1039/C8CS00887F
21. Roy S. Recent developments in processing techniques and morphologies of bulk macroporous ceramics for multifunctional applications. *Materials Today Communications*. 2024;38:107752. doi:10.1016/j.mtcomm.2023.107752
22. Lepage JF, Schlögl R, Wainwright MS, et al. *Preparation of Solid Catalysts*. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp). 2nd, completely revised and enlarged ed eds. Wiley-VCH; 2008. doi:10.1002/9783527619474.ch2a
23. Chaudhary V, Sharma S. An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions. *J Porous Mater*. 2017;24(3):741-749. doi:10.1007/s10934-016-0311-z
24. Ke F, Yi J, Zhang S, Zhou S, Ravikovitch PI, Kruk M. Structures and dimensions of micelle-templated nanoporous silicas derived from swollen spherical micelles of temperature-dependent size. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;544:312-320. doi:10.1016/j.jcis.2019.02.057
25. Hao P, Peng B, Shan BQ, Yang TQ, Zhang K. Comprehensive understanding of the synthesis and formation mechanism of dendritic mesoporous silica nanospheres. *Nanoscale Adv*. 2020;2(5):1792-1810. doi:10.1039/D0NA00219D
26. Muñoz M, Flores D, Morillo G, Narváez R, Marcilla A, Rosero M. Comprehensive Review of SBA-15 Mesoporous Silica: Functionalization Strategies, Diffusion Mechanisms, and Emerging Applications. *Sustainable Chemistry*. 2025;6(4):42. doi:10.3390/suschem6040042
27. Wei Y, Yang W, Yang Z. An excellent universal catalyst support-mesoporous silica: Preparation, modification and applications in energy-related reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022;47(16):9537-9565. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.01.048
28. Busca G. Metal Oxides as Acid-Base Catalytic Materials. In: *Heterogeneous Catalytic Materials*. Elsevier; 2014:103-195. doi:10.1016/B978-0-444-59524-9.00006-7
29. Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc*. 1992;114(27):10834-10843. doi:10.1021/ja00053a020
30. Li Y, Kruk M. Single-micelle-templated synthesis of hollow silica nanospheres with tunable pore structures. *RSC Adv*. 2015;5(85):69870-69877. doi:10.1039/C5RA13492G

31. Huang L, Kruk M. Versatile Surfactant/Swelling-Agent Template for Synthesis of Large-Pore Ordered Mesoporous Silicas and Related Hollow Nanoparticles. *Chem Mater*. 2015;27(3):679-689. doi:10.1021/cm5028749
32. Thomas JM. The concept, reality and utility of single-site heterogeneous catalysts (SSHCs). *Phys Chem Chem Phys*. 2014;16(17):7647-7661. doi:10.1039/C4CP00513A
33. Liu X, Zhu Z. Synthesis and Catalytic Applications of Advanced Sn- and Zr-Zeolites Materials. *Advanced Science*. 2024;11(11):2306533. doi:10.1002/advs.202306533
34. Housecroft CE, Sharpe AG. *Inorganic Chemistry*. 2. ed., [Nachdr.]. Prentice Hall; 2006.
35. Vivian A. Porous structured materials embedding tin and gallium as single-site for catalytic applications: effect of the hydrophobic/hydrophilic balance.
36. Soumoy L, Célis C, Debecker DP, Armandi M, Fiorilli S, Aprile C. Hafnium-doped silica nanotubes for the upgrading of glycerol into solketal: Enhanced performances and in-depth structure-activity correlation. *Journal of Catalysis*. 2022;411:41-53. doi:10.1016/j.jcat.2022.04.032
37. Soumoy L, Morena A, Armandi M, et al. Gallium based hollow silica nanospheres for the acid-catalyzed upgrading of glycerol: Enhanced activity disclosed via an in-depth nuclear magnetic resonance approach. *Journal of Catalysis*. 2025;447:116143. doi:10.1016/j.jcat.2025.116143
38. Kentgens APM. A practical guide to solid-state NMR of half-integer quadrupolar nuclei with some applications to disordered systems. *Geoderma*. 1997;80(3-4):271-306. doi:10.1016/S0016-7061(97)00056-6
39. Grekov D, Vancompernelle T, Taoufik M, Delevoye L, Gauvin RM. Solid-state NMR of quadrupolar nuclei for investigations into supported organometallic catalysts: scope and frontiers. *Chem Soc Rev*. 2018;47(8):2572-2590. doi:10.1039/C7CS00682A
40. Chu Y, Yu Z, Zheng A, et al. Acidic Strengths of Brønsted and Lewis Acid Sites in Solid Acids Scaled by ³¹P NMR Chemical Shifts of Adsorbed Trimethylphosphine. *J Phys Chem C*. 2011;115(15):7660-7667. doi:10.1021/jp200811b
41. Harris RK, Becker ED, Cabral De Menezes SM, Goodfellow R, Granger P. NMR Nomenclature: Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 2002;22(4):458-483. doi:10.1006/ssnmr.2002.0063
42. Stawicka K, Díaz-Álvarez AE, Calvino-Casilda V, Trejda M, Bañares MA, Ziolk M. The Role of Brønsted and Lewis Acid Sites in Acetalization of Glycerol over Modified Mesoporous Cellular Foams. *J Phys Chem C*. 2016;120(30):16699-16711. doi:10.1021/acs.jpcc.6b04229
43. Vannucci JA, Nichio NN, Pompeo F. Solketal synthesis from ketalization of glycerol with acetone: A kinetic study over a sulfated zirconia catalyst. *Catalysis Today*. 2021;372:238-245. doi:10.1016/j.cattod.2020.10.005
44. Esteban J, Vorholt AJ, Behr A, Ladero M, Garcia-Ochoa F. Liquid–Liquid Equilibria for the System Acetone + Solketal + Glycerol at (303.2, 313.2, and 323.2) K. *J Chem Eng Data*. 2014;59(9):2850-2855. doi:10.1021/je500469a
45. García E, Laca M, Pérez E, Garrido A, Peinado J. New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component. *Energy Fuels*. 2008;22(6):4274-4280. doi:10.1021/ef800477m

46. Ao S, Rokhum SL. Recent Advances in the Valorization of Biodiesel By-Product Glycerol to Solketal. Pasini D, ed. *Journal of Chemistry*. 2022;2022:1-18. doi:10.1155/2022/4938672
47. Günther H. *NMR Spectroscopy : Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*. 2013.
48. Thomas R. *Practical Guide to ICP-MS*. 0 ed. CRC Press; 2003. doi:10.1201/9780203027073
49. Brinker CJ, Scherer GW. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press; 1990. doi:10.1002/adma.19910031025
50. Subhayu Choudhury. A review of the sol-gel process and its application. *ierj*. 2024;10(7). doi:10.21276/IERJ24449856325648
51. Innocenzi P. Overview of the Sol–Gel Process. In: Aegerter MA, Leventis N, Koebel M, Steiner Iii SA, eds. *Springer Handbook of Aerogels*. Springer Handbooks. Springer International Publishing; 2023:53-69. doi:10.1007/978-3-030-27322-4_2
52. Mandal M, Kruk M. Family of Single-Micelle-Templated Organosilica Hollow Nanospheres and Nanotubes Synthesized through Adjustment of Organosilica/Surfactant Ratio. *Chem Mater*. 2012;24(1):123-132. doi:10.1021/cm202136r
53. Kruk M. Access to Ultralarge-Pore Ordered Mesoporous Materials through Selection of Surfactant/Swelling-Agent Micellar Templates. *Acc Chem Res*. 2012;45(10):1678-1687. doi:10.1021/ar200343s
54. Naharros-Molinero A, Caballo-González MÁ, De La Mata FJ, García-Gallego S. Direct and Reverse Pluronic Micelles: Design and Characterization of Promising Drug Delivery Nanosystems. *Pharmaceutics*. 2022;14(12):2628. doi:10.3390/pharmaceutics14122628
55. Li Y, Zhang W, Zhang L, et al. Direct Synthesis of Al–SBA-15 Mesoporous Materials via Hydrolysis-Controlled Approach. *J Phys Chem B*. 2004;108(28):9739-9744. doi:10.1021/jp049824j
56. Alexandridis P, Alan Hatton T. Poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide)–poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1995;96(1-2):1-46. doi:10.1016/0927-7757(94)03028-X
57. Grillo I, Morfin I, Prévost S. Structural Characterization of Pluronic Micelles Swollen with Perfume Molecules. *Langmuir*. 2018;34(44):13395-13408. doi:10.1021/acs.langmuir.8b03050
58. Loverde SM, Ortiz V, Kamien RD, Klein ML, Discher DE. Curvature-driven molecular demixing in the budding and breakup of mixed component worm-like micelles. *Soft Matter*. 2010;6(7):1419. doi:10.1039/b919581e
59. Soumoy L, Fusaro L, Debecker DP, Aprile C. Low-Dimensional Hollow Nanostructures: From Morphology Control to the Release of an Active Pharmaceutical Ingredient. *Chem Mater*. 2023;35(5):1877-1890. doi:10.1021/acs.chemmater.2c02808
60. Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, Fröba M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angew Chem Int Ed*. 2006;45(20):3216-3251. doi:10.1002/anie.200503075

61. Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J Am Chem Soc.* 1998;120(24):6024-6036. doi:10.1021/ja974025i
62. Denkova AG, Mendes E, Coppens MO. Effects of Salts and Ethanol on the Population and Morphology of Triblock Copolymer Micelles in Solution. *J Phys Chem B.* 2008;112(3):793-801. doi:10.1021/jp075114c
63. Zhang S, Kruk M. Synthesis of bridged-organosilica nanotubes with widely adjustable inner diameter based on temperature-dependent templating by swollen mixed surfactant micelles. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2023;349:112433. doi:10.1016/j.micromeso.2023.112433
64. HEYDARI N. *Optimization of Synthesis Conditions for a Greener Preparation of Hollow Silica Nanospheres and Nanotubes.*
65. Verma P, Kuwahara Y, Mori K, Raja R, Yamashita H. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications. *Nanoscale.* 2020;12(21):11333-11363. doi:10.1039/D0NR00732C
66. Melero JA, Vicente G, Morales G, et al. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Applied Catalysis A: General.* 2008;346(1-2):44-51. doi:10.1016/j.apcata.2008.04.041
67. Gao P, Su Y, Xie Y, Wang J, Zeng G, Sun D. A Systematic Review on Persulfate Activation Induced by Functionalized Mesoporous Silica Catalysts for Water Purification. *Sustainability.* 2025;17(20):9199. doi:10.3390/su17209199
68. Ramanathan A, Subramaniam B. Metal-Incorporated Mesoporous Silicates: Tunable Catalytic Properties and Applications. *Molecules.* 2018;23(2):263. doi:10.3390/molecules23020263
69. Bivona LA, Vivian A, Fusaro L, Fiorilli S, Aprile C. Design and catalytic applications of 1D tubular nanostructures: Improving efficiency in glycerol conversion. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2019;247:182-190. doi:10.1016/j.apcatb.2019.01.085
70. Wu S, Han Y, Zou YC, et al. Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “pH-Adjusting” Method. *Chem Mater.* 2004;16(3):486-492. doi:10.1021/cm0343857
71. Munnik P, De Jongh PE, De Jong KP. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chem Rev.* 2015;115(14):6687-6718. doi:10.1021/cr500486u
72. Lekhal A, Glasser BJ, Khinast JG. Influence of pH and ionic strength on the metal profile of impregnation catalysts. *Chemical Engineering Science.* 2004;59(5):1063-1077. doi:10.1016/j.ces.2003.12.009
73. Copéret C, Comas-Vives A, Conley MP, et al. Surface Organometallic and Coordination Chemistry toward Single-Site Heterogeneous Catalysts: Strategies, Methods, Structures, and Activities. *Chem Rev.* 2016;116(2):323-421. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00373
74. Saitta M, Maertens A, Soumoy L, et al. Unlocking the Acidity-Reactivity Correlation of Metal(IV)-Doped Silica Nanotubes in the Conversion of Ethyl Levulinate. *ChemCatChem.* 2026;18(2):e202402089. doi:10.1002/cctc.202402089

75. Collard X, Li L, Lueangchaichaweng W, Bertrand A, Aprile C, Pescarmona PP. Ga-MCM-41 nanoparticles: Synthesis and application of versatile heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*. 2014;235:184-192. doi:10.1016/j.cattod.2014.02.055
76. Li L, Korányi TI, Sels BF, Pescarmona PP. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. *Green Chem*. 2012;14(6):1611. doi:10.1039/c2gc16619d
77. Hussein H, Vivian A, Fusaro L, Devillers M, Aprile C. Synthesis of Highly Accessible Gallosilicates via Impregnation Procedure: Enhanced Catalytic Performances in the Conversion of Glycerol into Solketal. *ChemCatChem*. 2020;12(23):5966-5976. doi:10.1002/cctc.202001172
78. Schindelin J, Arganda-Carreras I, Frise E, et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nat Methods*. 2012;9(7):676-682. doi:10.1038/nmeth.2019
79. Docherty SR, Völker LA, Yakimov AV, Verel R, Copéret C. ⁷¹ Ga NMR Signatures of Lewis and Brønsted Acid Sites in Gallium Silicates Evidenced and Deciphered upon Interaction with Probe Molecules. *J Phys Chem C*. 2023;127(51):24552-24563. doi:10.1021/acs.jpcc.3c05638
80. Cossement C, Darville J, Gilles J, Nagy JB, Fernandez C, Amoureux J. Chemical shift anisotropy and indirect coupling in SnO₂ and SnO. *Magnetic Reson in Chemistry*. 1992;30(3):263-270. doi:10.1002/mrc.1260300313
81. Zheng A, Liu SB, Deng F. ³¹ P NMR Chemical Shifts of Phosphorus Probes as Reliable and Practical Acidity Scales for Solid and Liquid Catalysts. *Chem Rev*. 2017;117(19):12475-12531. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00289
82. Hunger M, Wang W. Characterization of Solid Catalysts in the Functioning State by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. In: *Advances in Catalysis*. Vol 50. Elsevier; 2006:149-225. doi:10.1016/S0360-0564(06)50004-5
83. Yasuoka T, Liu L, Dang GT, Kawaharamura T. Growth of α-Ga₂O₃ from Gallium Acetylacetonate under HCl Support by Mist Chemical Vapor Deposition. *Nanomaterials*. 2024;14(14):1221. doi:10.3390/nano14141221
84. M. M. Kinsman L, A. Morrison C, T. Ngwenya B, B. Love J. Reducing the Competition: A Dual-Purpose Ionic Liquid for the Extraction of Gallium from Iron Chloride Solutions. *Molecules*. 2020;25(18):4047. doi:10.3390/molecules25184047
85. Luong HVT, Liu JC. Flotation separation of gallium from aqueous solution – Effects of chemical speciation and solubility. *Separation and Purification Technology*. 2014;132:115-119. doi:10.1016/j.seppur.2014.04.054
86. Diakonov II, Pokrovski GS, Bénézech P, Schott J, Dandurand JL, Escalier J. Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modelling: Part 1. Thermodynamic properties of Ga(OH)₄⁻ to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997;61(7):1333-1343. doi:10.1016/S0016-7037(97)00011-2
87. Müller B. *Manual ChemEQL V3.2 A Program to Calculate Chemical Speciation Equilibria, Titrations, Dissolution, Precipitation, Adsorption, Kinetics, pX-pY Diagrams, Solubility Diagrams. Libraries with Complexation Constants For MacOSX, Windows, Linux, Solaris*. Eawag: Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology; 2015. https://www.eawag.ch/fileadmin/Domain1/Abteilungen/surf/projekte/chemeql/ChemEQL_Manual_V3.2.pdf

88. Sherman DM, Ragnarsdottir KV, Oelkers EH, Collins CR. Speciation of tin (Sn^{2+} and Sn^{4+}) in aqueous Cl solutions from 25°C to 350°C: an in situ EXAFS study. *Chemical Geology*. 2000;167(1-2):169-176. doi:10.1016/S0009-2541(99)00208-9
89. Yang DR, Wu ZL, Ren K, et al. Recent advances of the thermodynamic behavior of tin species in aqueous solution. *J min metall B Metall*. 2023;59(1):1-15. doi:10.2298/JMMB220617001Y
90. May PM, Filella M. Thermodynamic Data for Sn(IV) Species in Aqueous Solution: A Matter of Controversy and Error. *J Solution Chem*. 2023;52(7):754-761. doi:10.1007/s10953-023-01259-2
91. Aliev AE, Bartók AP, Yates JR. Tin chemical shift anisotropy in tin dioxide: On ambiguity of CSA asymmetry derived from MAS spectra. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 2018;89:1-10. doi:10.1016/j.ssnmr.2017.11.002
92. Chaudhari K, Das TK, Rajmohan PR, Lazar K, Sivasanker S, Chandwadkar AJ. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Mesoporous Tin-Containing Analogs of MCM-41. *Journal of Catalysis*. 1999;183(2):281-291. doi:10.1006/jcat.1999.2394

9. Appendice

A.1 Distribuzioni dei diametri interno ed esterno dei campioni dopati

Le figure seguenti (Figura 35-48) riportano le distribuzioni dei diametri interno ed esterno misurati mediante analisi delle micrografie TEM per i campioni discussi nelle Sezioni 5.2.1 e 5.3. Per ciascun campione sono state effettuate 40 misurazioni del diametro interno e 40 del diametro esterno su 5 micrografie distinte. Le curve rosse rappresentano la distribuzione gaussiana interpolata, la linea tratteggiata indica il valore medio.

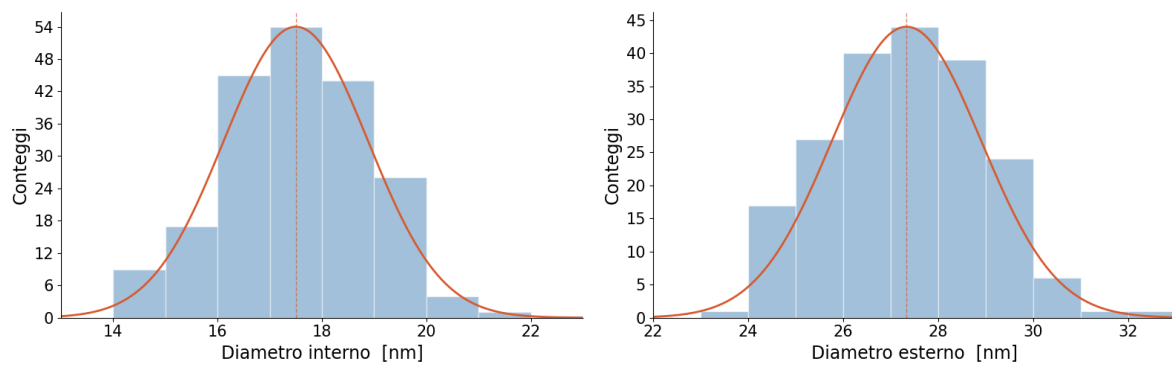


Figura 35. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Ga-EA2.

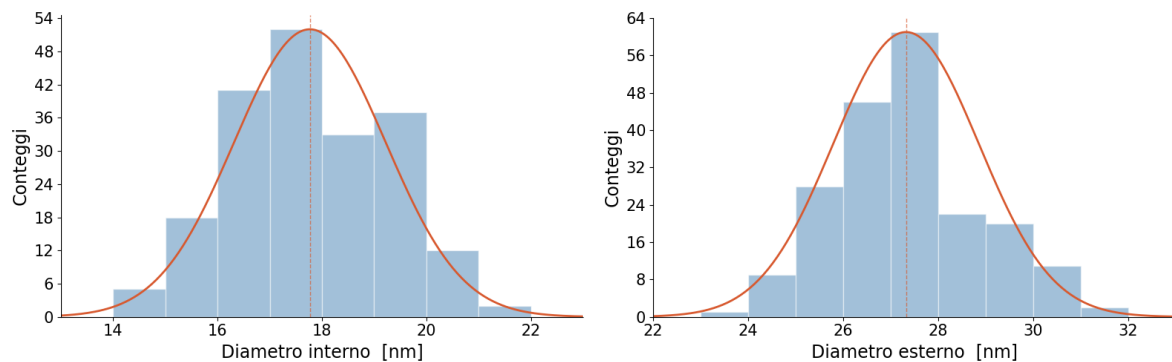


Figura 36. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Ga-A2.

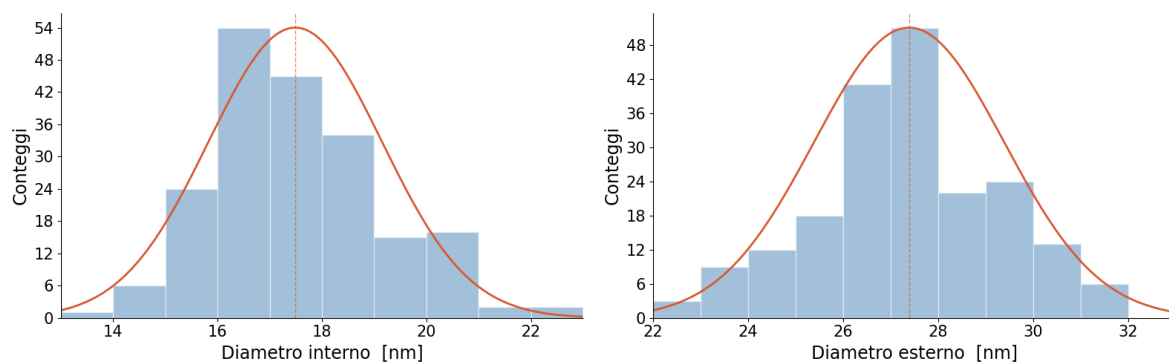


Figura 37. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Ga-A2-9.

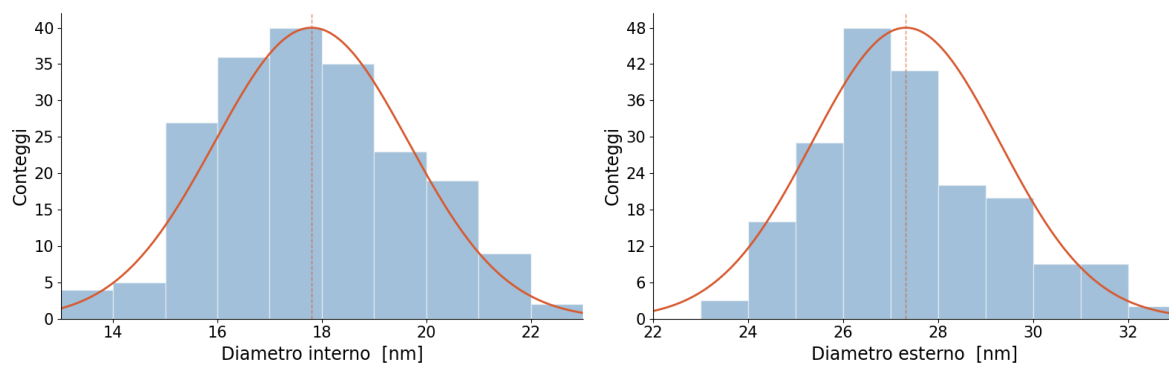


Figura 38. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Sn-EA2.

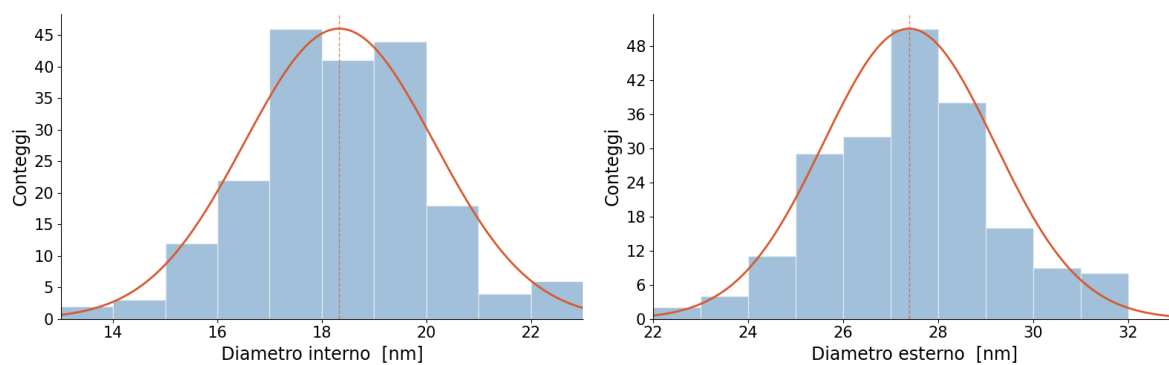


Figura 39. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Sn-A2.

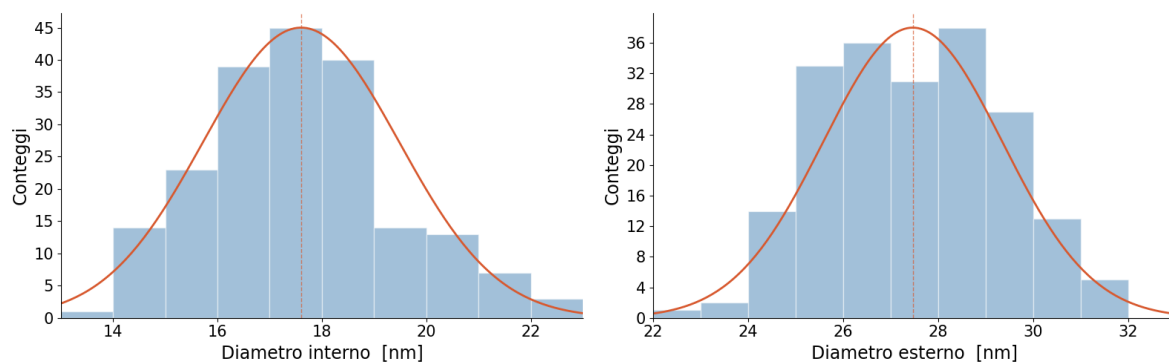


Figura 40. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Sn-A2-9.

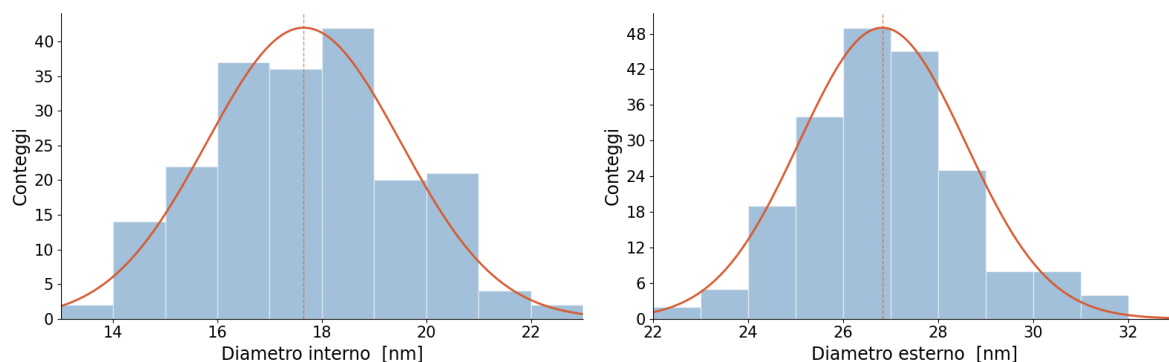


Figura 41. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Ga-A2-8,5.

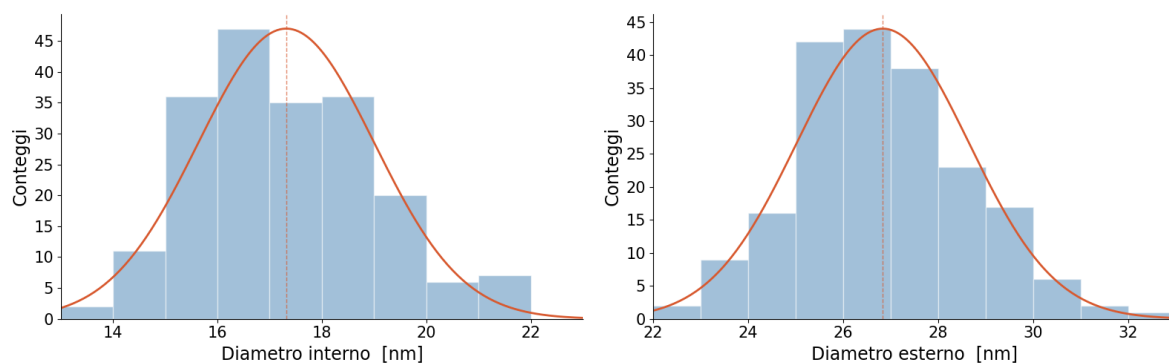


Figura 42. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Ga-A2-9,5.

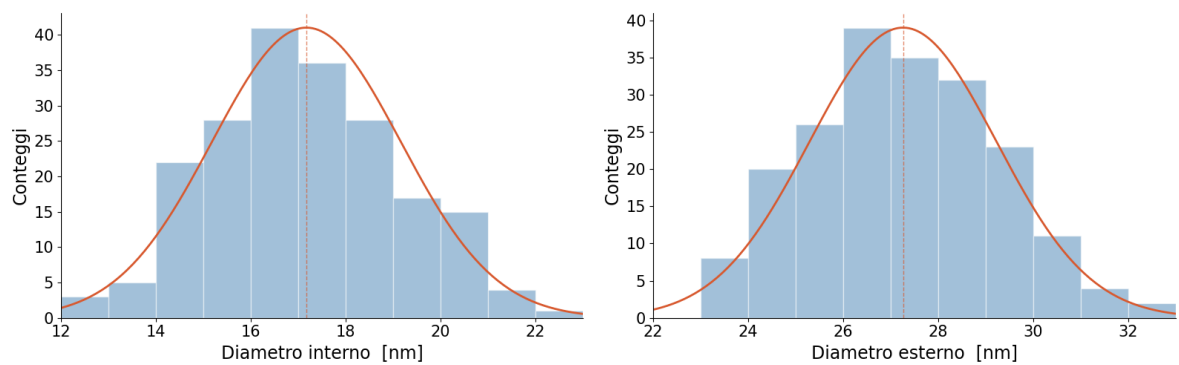


Figura 43. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Ga-A1-9.

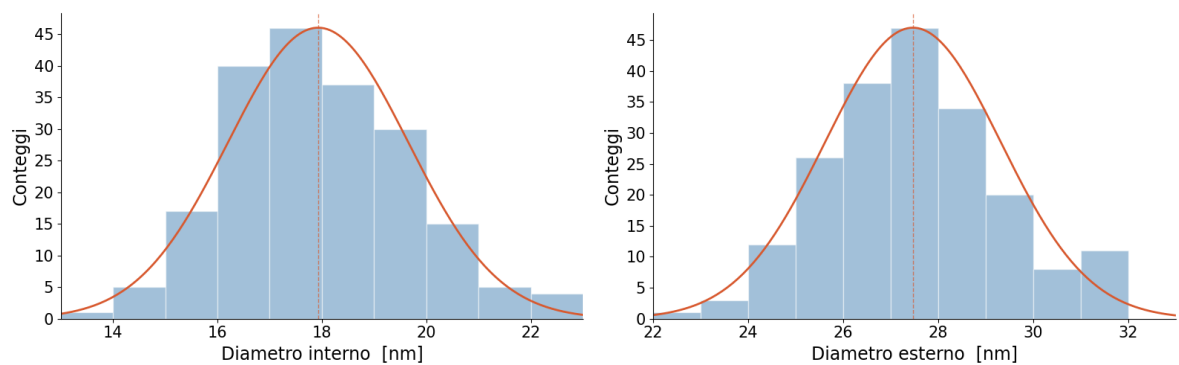


Figura 44. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Ga-A0,5-9.

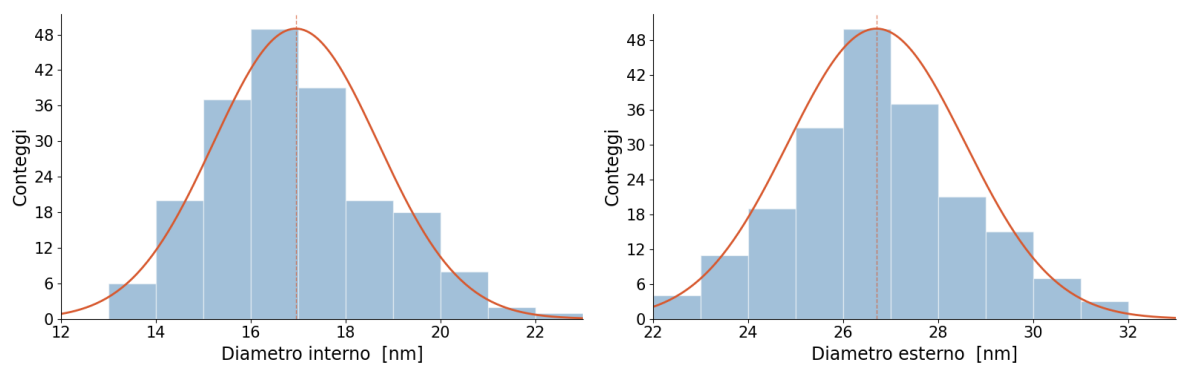


Figura 45. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Sn-A2-8,5.

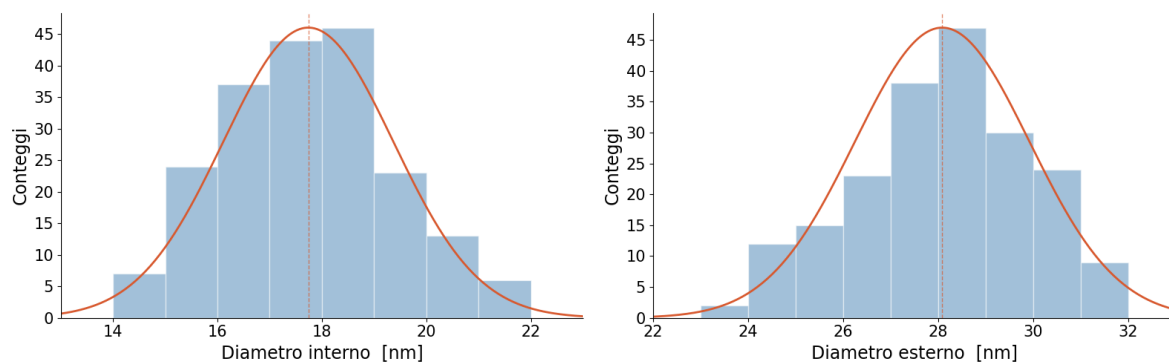


Figura 46. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Sn-A2-9,5.

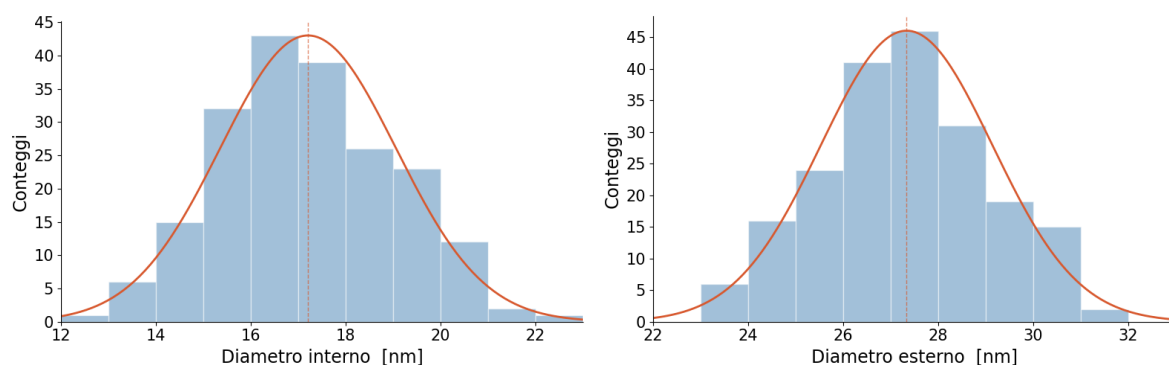


Figura 47. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Sn-A1-9.

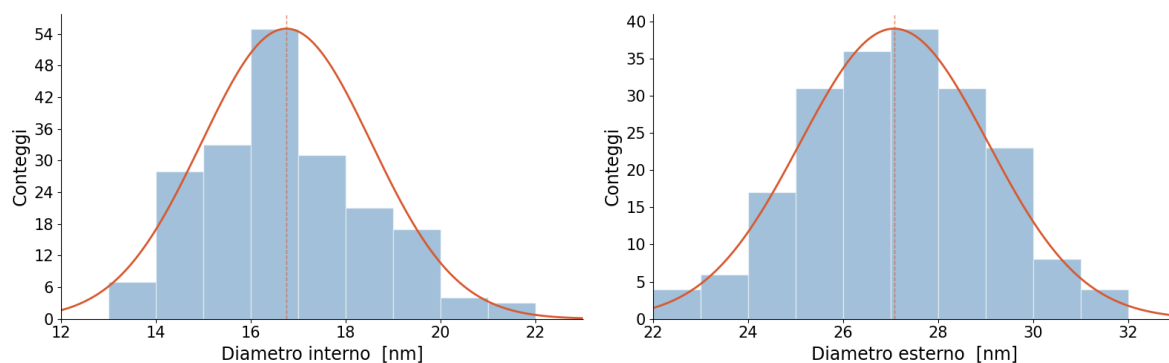


Figura 48. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione Sn-A0,5-9.

A.2 Caratterizzazione del campione $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ come precursore alternativo

A titolo di confronto con i precursori principali impiegati nello studio ($\text{Ga}(\text{acac})_3$ e $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), è stato preparato e caratterizzato un campione di nanotubi di silice impregnati con $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, un complesso ibrido contenente sia ligandi acetilacetato sia cloruro. La procedura di impregnazione adottata è il protocollo EA2 (miscela EtOH/HCl 2 M), descritta nella Sezione 4.3.1.

L'analisi morfologica mediante TEM ha confermato la conservazione della struttura tubolare e l'invarianza dei parametri dimensionali rispetto al materiale *pristine*; le distribuzioni dei diametri interno ed esterno, riportate in Figura 49, mostrano valori medi e deviazioni standard del tutto analoghi a quelli del supporto non dopato (Tabella 2). Le proprietà strutturali e superficiali determinate mediante fisisorbimento di azoto non evidenziano variazioni significative rispetto agli altri campioni dopati: l'isoterma di adsorbimento–desorbimento, riportata in Figura 50, mostra il profilo di tipo IV caratteristico dei nanotubi, con area superficiale specifica di 619 m²/g e volume totale dei pori di 1,84 cm³/g, in linea con i valori ottenuti per gli altri campioni impregnati con il protocollo EA2 (Tabella 5). Questi risultati suggeriscono che la natura del precursore metallico non influenza in modo apprezzabile l'esito del processo di impregnazione, confermando il ruolo dominante del pH sulla chimica di ancoraggio delle specie metalliche sulla superficie della silice, come discusso nella Sezione 2.5.2. Per tali ragioni, questo sistema non è stato oggetto di ulteriori approfondimenti nel presente lavoro.

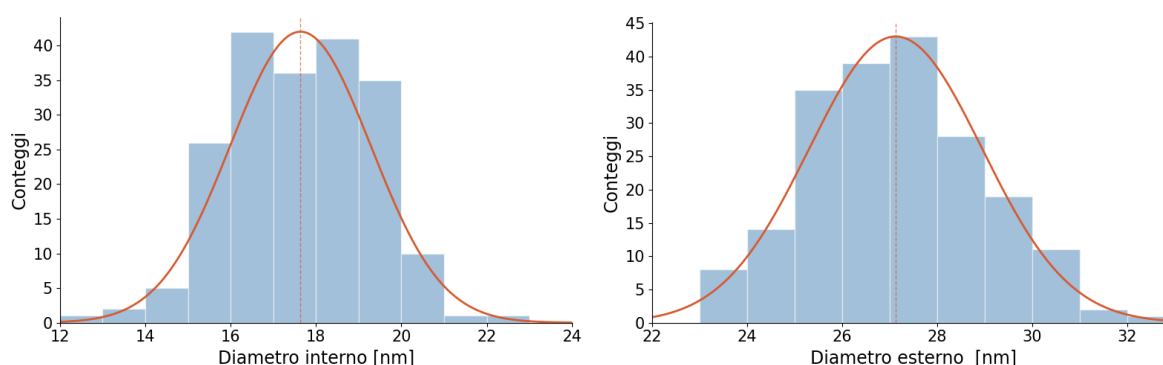


Figura 49. Distribuzione dei diametri interni (sinistra) ed esterni (destra) del campione dopato con $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$. La curva rossa continua rappresenta la distribuzione gaussiana interpolata, la linea rossa tratteggiata indica il valore medio.

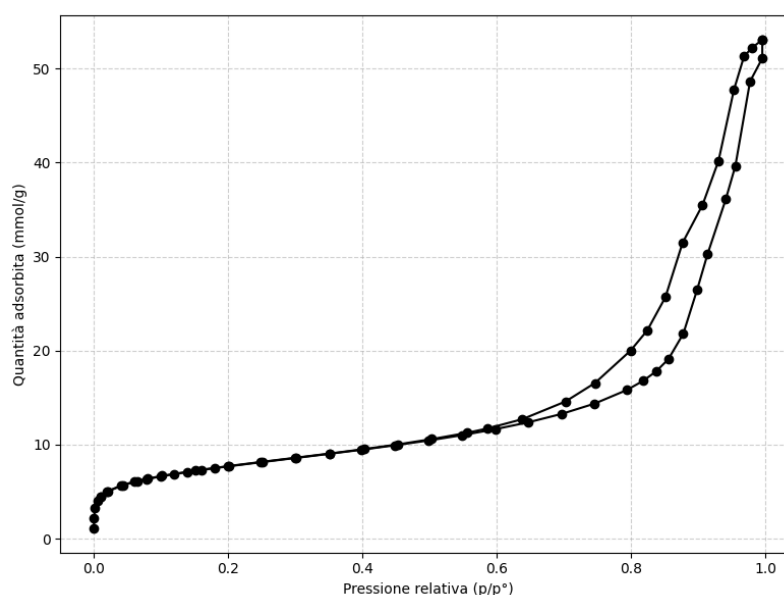


Figura 50. Isotherma di adsorbimento–desorbimento di N_2 del campione dopato con $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ come precursore metallico.

A.3 Parametri di deconvoluzione degli spettri ^{31}P MAS ssNMR

A integrazione di quanto discusso nella Sezione 5.2.2.2, vengono qui riportati i parametri completi ottenuti dalla deconvoluzione degli spettri ^{31}P MAS ssNMR mediante funzioni pseudo-Voigt, per ciascuna componente identificata nei Ga-silicati (Tabella 12) e negli Sn-silicati (Tabella 13): posizione del segnale (δ), larghezza a metà altezza (FWHM), parametro di forma η (frazione lorentziana: 0 = gaussiana pura, 1 = lorentziana pura) e area relativa rispetto all'area totale dello spettro.

Tabella 12. Parametri di deconvoluzione (funzioni pseudo-Voigt) degli spettri ^{31}P MAS ssNMR dei Ga-silicati riportati in Figura 26.

	Attribuzione	δ [ppm]	FWHM [ppm]	η	Area relativa [%]
Ga-EA2	Brønsted	-4,4	4,5	0,72	28,6
Ga-EA2	Lewis 1	-28,9	7,1	0,20	7,6
Ga-EA2	Lewis 2	-34,7	6,2	0,20	7,6
Ga-EA2	Lewis 3	-41,2	7,1	0,20	10,4
Ga-EA2	Lewis 4	-48,9	7,4	0,20	10,9
Ga-EA2	TMP in eccesso	-57,3	7,6	0,20	34,9
Ga-A2	Brønsted	-4,2	4,8	0,58	30,9
Ga-A2	Lewis 1	-28,9	7,4	0,20	10,0
Ga-A2	Lewis 2	-34,7	6,2	0,20	9,2
Ga-A2	Lewis 3	-41,8	7,4	0,20	13,4
Ga-A2	Lewis 4	-48,7	7,4	0,20	9,4
Ga-A2	TMP in eccesso	-57,3	13,5	0,20	27,1
Ga-A2-9	Brønsted	-4,4	4,7	0,09	36,8
Ga-A2-9	Lewis 1	-28,9	7,4	0,20	5,9
Ga-A2-9	Lewis 2	-34,7	6,5	0,20	9,3
Ga-A2-9	Lewis 3	-41,6	6,5	0,20	10,9
Ga-A2-9	Lewis 4	-48,9	7,4	0,20	13,4
Ga-A2-9	TMP in eccesso	-56,7	7,4	0,20	23,8

Tabella 13. Parametri di deconvoluzione (funzioni pseudo-Voigt) degli spettri ^{31}P MAS ssNMR degli Sn-silicati riportati in Figura 27.

	Attribuzione	δ [ppm]	FWHM [ppm]	η	Area relativa [%]
Sn-EA2	Brønsted	-4,4	8,4	0,20	13,7
Sn-EA2	Lewis forte	-20,9	15,3	0,20	36,2
Sn-EA2	Lewis debole	-53,3	13,2	0,60	49,0
Sn-EA2	TMP in eccesso	-60,4	4,0	0,00	1,1
Sn-A2	Brønsted	-4,3	5,4	0,98	28,3
Sn-A2	Lewis forte	-19,9	14,5	0,20	31,9
Sn-A2	Lewis debole	-52,6	19,6	0,20	36,7
Sn-A2	TMP in eccesso	-59,4	4,3	0,20	3,0
Sn-A2-9	Brønsted	-4,4	4,6	0,63	43,7
Sn-A2-9	Lewis forte	-19,9	14,1	0,20	56,3