- Prot. n. 0000436 del 25/02/2026 - [UOR: SI000121 - Classif. II/13]

Relazione attività di ricerca

(15 aprile 2024 - 14 aprile 2025)

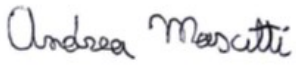
Andrea Mascitti

L'attività di ricerca svolta durante l'anno di lavoro si è sviluppata studiando delle opzioni sperimentali innovative atte a valorizzare il glicerolo, principale sottoprodotto della sintesi del biodiesel. La reazione che abbiamo preso in considerazione è stata quella in cui il glicerolo viene trasformato in alcol allilico (2-propenolo), un intermedio comunemente impiegato nell'industria per applicazioni quali la sintesi dei polimeri.
La reazione chimica coinvolta è chiamata "deoxydehydration" (DODH). Essa comporta la rimozione di due gruppi ossidrilici adiacenti, per far si che si formi il corrispondente composto insaturo (alcool allilico).
Questa reazione è stata in passato oggetto di studio da parte del gruppo di ricerca dove il sottoscritto ha confluito. In particolare, in questo anno lavorativo, è stato testato l'utilizzo di solventi a basso impatto ambientale (green). Un ulteriore studio è stato condotto sull'ottimizzazione delle condizioni sperimentali quando si utilizza catalizzatori a base di renio, che risulta essere un metallo particolarmente raro e quindi costoso ed infine sono stati condotti alcuni esperimenti esplorativi dove sono stati testati catalizzatori metallici, sempre a base renio, ma con opzioni innovativi in termini di efficienza e riutilizzo.
Per quanto riguarda i l'impiego dei solventi "green" sono stati effettuati esperimenti con i Deep Eutectic Solvents (DES) e con i polietilenglicole (PEG), studiando come questi solventi influenzino il decorso della reazione. In particolare, è sto valutato attentamente la questione del recupero e del riutilizzo del catalizzatore, tutt'ora una delle grandi limitazioni della reazione. Le variabili del sistema che sono state ritenute importanti a tal fine sono:
i) le condizioni fisiche di reazione quali temperatura ed ambiente aeriforme da utilizzare (con funzioni di carrier: aria o idrogeno a pressione ambiente);
ii) la resa nel prodotto desiderato;
iii) l'impiego di un opportuno solvente piuttosto che un altro;
iv) l'uso di un catalizzatore a base renio cercando di minimizzarne la quantità;
v) in associazione con il punto iv), al diminuire della quantità di catalizzatore, occorre sempre limitare al massimo il "leaching" del metallo.
Con i DES sono state eseguite numerose reazioni utilizzando diverse coppie di accettori e donatori di legami ad idrogeno, mentre i catalizzatori selezionati per il confronto sono stati il metiltriossorenio (methyltrioxorhenium, MTO) e l'ossido di renio (VII) (Re_2O_7). Le reazioni sono state condotte in un range di temperatura di 150-200 °C, sia in atmosfera aerobica e sia in una debole corrente di idrogeno gassoso.
Per quanto riguarda i PEGs, le reazioni sono state condotte in atmosfera aerobica, ed in presenza di MTO come catalizzatore, cercando poi di valutare soprattutto la loro influenza sulla resa di reazione. Sono stati impiegati i PEGs presenti in commercio aventi diverso peso molecolare (tra 200 -1500 u) e, come risultato, abbiamo ottenuto rese in alcool allilico fino al 30% (su una resa teorica massima del 50%).
Infine, lo studio è virato sull'utilizzo di nuovi sistemi catalitici tali da poter ottenere una migliore sostenibilità sia in termini di costi e sia in termini di sostenibilità ambientale (catalizzatori "green). Sono stati sintetizzati dei liquidi ionici contenenti, come controanione, lo ione perrenato (ReO_4^-) ed

inoltre è stato testato un innovativo sistema catalitico eterogeneo dove il Re è stato supportato su grafene. Entrambi i sistemi catalitici sono stati poi valutati per la loro attività nella DODH.
I liquidi ionici con ione perrenato, una volta sintetizzati, sono stati prima caratterizzati tramite analisi IR, Raman e ^{1}H-NMR e poi testati sulla reazione di deoxydehydration.
Uno dei due catalizzatori sintetizzati ha mostrato un'interessante attività catalitica del glicerolo ottenendo una resa del 40% in alcol allilico.
L'ultima parte del lavoro è stato focalizzata sui catalizzatori di Re supportati su grafene. La loro sintesi è stata effettuata utilizzando due diverse tecniche: la wet impregnation e la miscelazione meccanica, prima di una eventuale calcinazione. Una volta sintetizzati sono stati tutti caratterizzati tramite analisi IR, Raman, XRD e poi testati sulla reazione di DODH.
Questi catalizzatori supportati hanno mostrato una interessante attività catalitica, soprattutto per quanto riguarda la riciclabilità del catalizzatore. Infatti, in alcuni set di esperimenti siamo riusciti a riutilizzarli fino a 7 cicli di reazione, risultato che ci consente di poter dire che il leaching del metallo viene ridotto sicuramente di un ordine di grandezza nei confronti dei sistemi catalitici a base Re presenti attualmente in letteratura.
Chieti 23/02/2026

Il candidato

Dott. Andrea Mascitti



Il tutor

Prof. Nicola d'Alessandro

