
SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Studio di nuovi catalizzatori per la reazione di idrolisi di biomasse lignocellulosiche

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alessandro Toni

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Dott. Mattia Melloni

Anno Accademico 2016-2017

Sommario

1. Introduzione	1
1.1 Biomasse e Bioraffineria.....	1
1.2 Lignocellulosa.....	3
1.2.1 Cellulosa	4
1.2.2 Emicellulosa.....	5
1.2.3 Lignina	6
1.3 Conversione della Lignocellulosa in molecole piattaforma	7
1.3.1 Pretrattamenti.....	7
1.3.1.1 Pretrattamento fisico.....	8
1.3.1.2 Pretrattamento chimico-fisico	8
1.3.1.3 Pretrattamento chimico.....	9
1.3.1.4 Pretrattamento biologico.....	10
1.3.2 Meccanismo di idrolisi della lignocellulosa	10
1.3.3 <i>Bio-building blocks</i> da lignocellulosa.....	15
1.3.4 Idrolisi della lignocellulosa in catalisi acida omogenea.....	18
1.3.5 Idrolisi della lignocellulosa in catalisi acida eterogenea.....	19
1.3.5.1 Sistemi catalitici a base di Niobio Fosfato	21
1.3.6 Altri processi di trasformazione della lignocellulosa	22
2. Materiali e Metodi.....	25
2.1 Preparazione dei sistemi catalitici.....	25
2.2 Tecniche di caratterizzazione	26
2.2.1 Proprietà strutturali.....	26
2.2.2 Composizione	27
2.2.3 Proprietà Superficiali	28
2.3 Test Catalitici	30
2.4 Analisi HPLC.....	33

2.5	Espressione dei Risultati	33
3.	Risultati e Discussione	35
3.1	Caratterizzazione delle biomasse lignocellulosiche	35
3.2	Caratterizzazione dei sistemi catalitici	36
3.3	Prove di Reattività	44
3.3.1	Idrolisi Acida dei Substrati Lignocellulosici	44
3.3.2	Prove cinetiche di reattività.....	48
3.3.3	Prove di Recupero.....	53
4.	Conclusioni.....	55
5.	Riferimenti	57

1.Introduzione

Il grande utilizzo di fonti fossili quali petrolio, carbone e gas naturale ha portato a diversi problemi ambientali come l'inquinamento e l'incremento dei gas serra nell'atmosfera, oltre a problemi sociopolitici legati all'impoverimento dei rispettivi giacimenti. Per questi motivi negli ultimi anni è cresciuta la necessità di ricercare e utilizzare materie prime nuove e rinnovabili per la produzione di energia, combustibili e *building blocks* per l'industria chimica. Tra i vari tipi di risorse, le biomasse rappresentano il principale candidato per andare a sostituire i combustibili fossili nella produzione di energia e *chemicals*, dato che costituiscono la principale fonte di carbonio organico rinnovabile sulla Terra, basandosi sul modello della bioraffineria.^{1,2,3,4,5}

Il processo di conversione delle biomasse lignocellulosiche rappresenta quindi una soluzione a lungo termine valida alla dipendenza dell'industria chimica da composti di origine fossile: è infatti richiesto che a partire dal 2025, almeno il 30% di materie prime derivanti da fonti rinnovabili sia impiegato dalle industrie chimiche.⁶

1.1 Biomasse e Bioraffineria

Il termine biomassa indica una qualsiasi materia organica o bio-organica derivante da un processo di fotosintesi clorofilliana, ad esclusione di tutti i combustibili fossili e le plastiche di natura petrolchimica; in altre parole, la biomassa rappresenta tutto ciò che fa parte del ciclo di vita della biosfera e rappresenta perciò una risorsa naturale, economica e sostenibile.

Attualmente, la produzione mondiale di biomassa è di circa 180000 milioni di tonnellate annue^{1,3}, ed in base al processo di produzione vengono classificate come segue:

- biomasse di prima generazione, derivanti da una cultura dedicata, che sono soggette a controversie di natura etica, in quanto potrebbero essere destinate a soddisfare la domanda alimentare;

- biomasse di seconda generazione, derivanti da scarti di agricoltura, silvicoltura, rifiuti industriali e urbani e da colture non destinate ad uso alimentare in quanto coltivate su terreni inutilizzabili per l'alimentazione umana.

L'utilizzo della biomassa come materia prima è strettamente correlato al concetto di bioraffineria, il cui obiettivo è quello di sviluppare una nuova catena produttiva basata sulla trasformazione diretta dei materiali rinnovabili in combustibili e prodotti chimici, vista la necessità di sostituire il modello di produzione classico della raffineria tradizionale basato sulle risorse fossili (Figura 1.1)⁷.

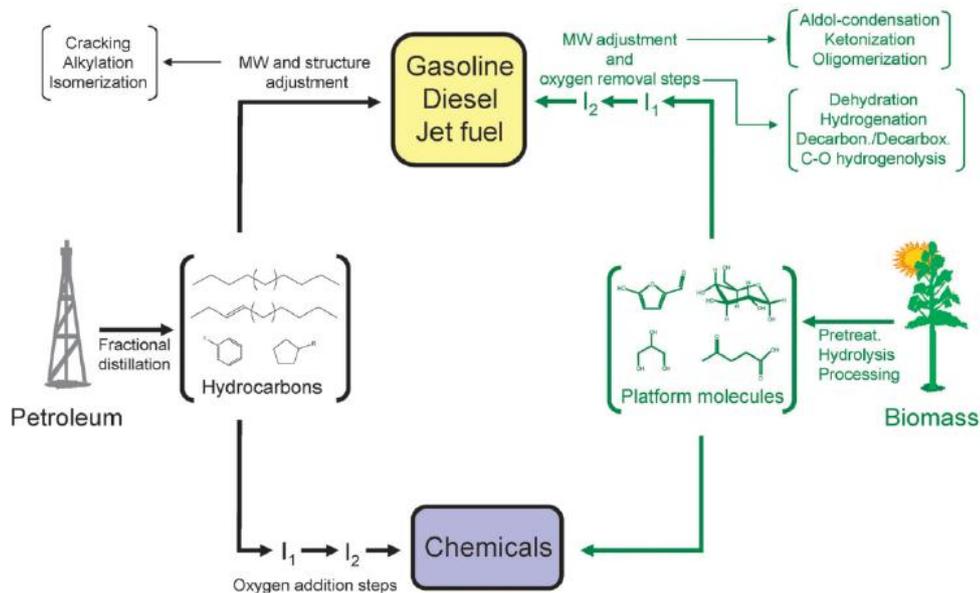


Figura 1.1 Potenzialità delle biomasse nell'industria chimica.⁷

Come mostrato in Figura 1.1, nel modello di bioraffineria il percorso di produzione è paragonabile a quello della raffineria tradizionale: dalle materie prime si ottengono le molecole piattaforma che vengono successivamente trasformate in combustibili e *chemicals*.

A causa della complessa struttura chimica e della composizione variabile della biomassa, spesso dovuta alla natura stagionale del materiale, si deve procedere con un approccio diverso rispetto alla raffineria tradizionale; infatti, il modello di bioraffineria si basa su un concetto alternativo di produzione: gli impianti devono utilizzare tecnologie diverse e in particolare devono essere più flessibili nella

produzione, per adattarsi ai differenti tipi di biomassa che possono essere alimentati ^{2,3,8,9}.

Pertanto, lo sviluppo di un'industria chimica basata sullo sfruttamento delle biomasse necessita di un'ulteriore fase di ricerca e sviluppo delle tecnologie, sia dal punto di vista ingegneristico che dal punto di vista chimico.

1.2 Lignocellulosa

La lignocellulosa è la frazione di biomassa di origine vegetale più abbondante sul pianeta ed è composta principalmente da due polimeri di carboidrati complessi (cellulosa ed emicellulosa) ed un polimero fenolico (lignina), come mostrato in figura 1.2. Sono presenti inoltre componenti minoritari come oli, minerali, cere e proteine.

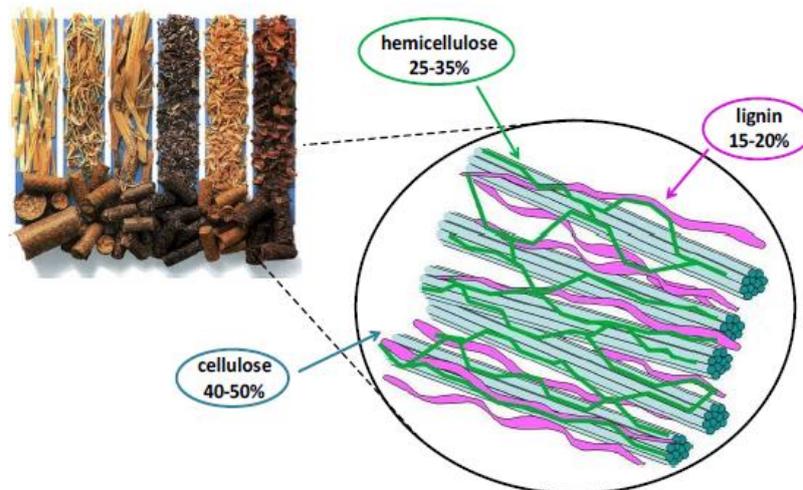


Figura 1.2: Struttura e composizione della lignocellulosa.

La composizione nei tre polimeri è variabile in funzione del tipo di lignocellulosa ed altri fattori come la stagionalità e il luogo di derivazione; in ogni caso, la cellulosa rappresenta la frazione principale (40-50%), mentre lignina e emicellulosa sono presenti in quantità simili tra loro (15-35%).

1.2.1 Cellulosa

La cellulosa rappresenta il biopolimero di origine vegetale più abbondante in natura. La sua struttura molecolare è costituita da unità di D-glucosio tenute assieme da legami (1,4) β -glicosidici. In particolare, il D-glucosio del quale è composta la cellulosa è l'anomero β , un ciclo a sei atomi che deriva dalla ciclizzazione del glucosio lineare, con l'ossidrilico legato al carbonio anomero (C1) in posizione equatoriale (figura 1.3).

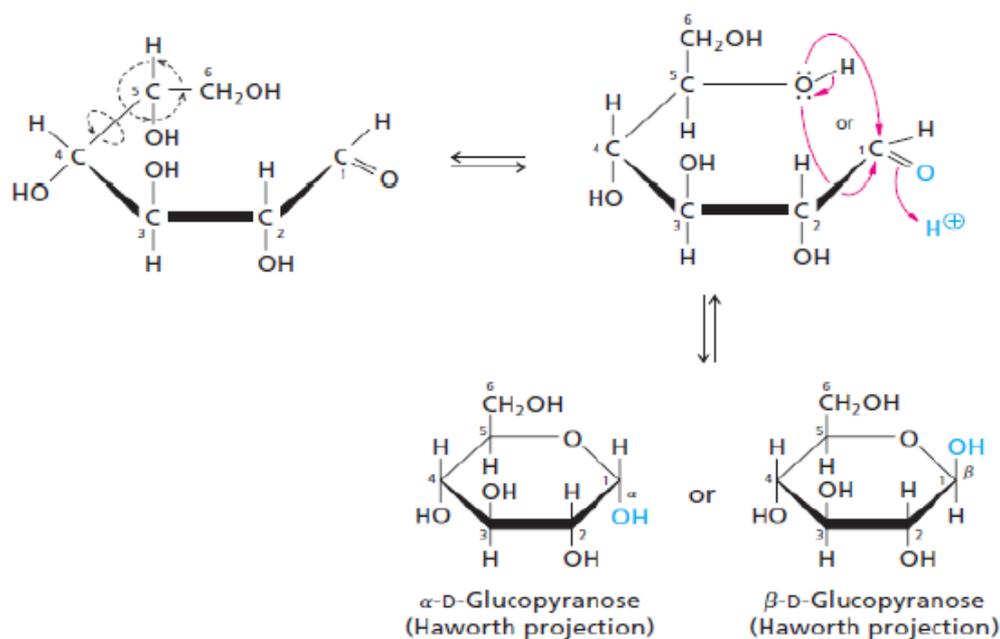


Figura 1.3: Ciclizzazione del D-glucosio lineare per dare α e β D-glucosio.

La scissione idrolitica del legame 1,4- β -glicosidico tra due unità di glucosio svolge un ruolo fondamentale nella trasformazione della cellulosa, in quanto libera glucosio rendendolo disponibile per trasformazioni successive *in situ*.¹⁰

Data l'elevata cristallinità e il grande numero di legami a idrogeno coinvolti, l'idrolisi della cellulosa risulta molto più difficile di quella dell'amido che, avendo come unità ripetente la molecola di α -glucosio, ha una struttura elicoidale priva di legami a idrogeno i cui le molecole di glucosio sono poste l'una sull'altra risultando facilmente idrolizzabili da parte di enzimi e agenti chimici (figura 1.4).¹¹

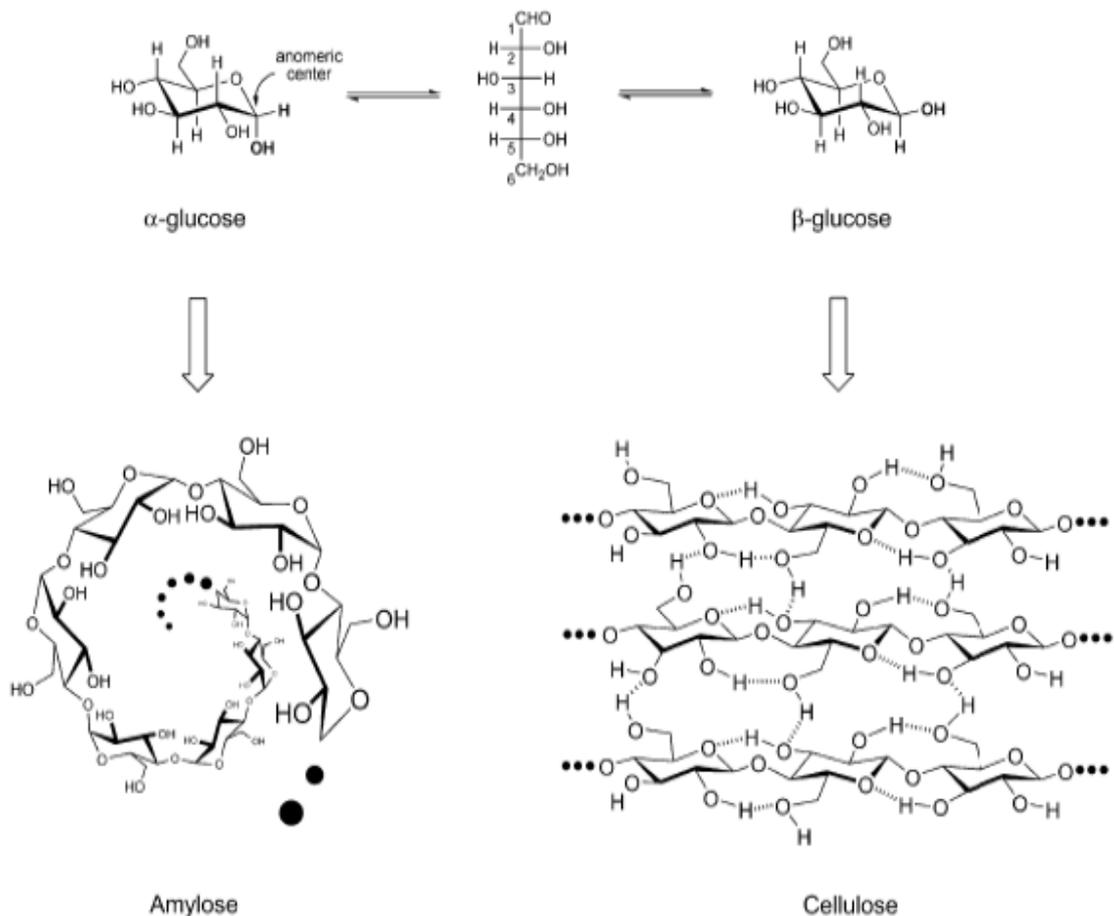


Figura 1.4: Strutture di Amido e Cellulosa.

Questa differenza nella struttura porta a sensibili differenze nelle proprietà di questi due biopolimeri. L'amido è un polimero insolubile in acqua a temperatura ambiente e risulta invece parzialmente solubile mediante aumento di temperatura. La cellulosa è caratterizzata da elevata cristallinità ed è completamente insolubile in acqua e nei comuni solventi organici, mentre risulta solubile in soluzioni concentrate di cloruro di zinco, in liquidi ionici e in soluzioni di rame ammoniacale idrossido.¹²

1.2.2 Emicellulosa

L'emicellulosa è il secondo polisaccaride presente nella lignocellulosa. È costituita da monosaccaridi diversi dal glucosio: composti a sei atomi di carbonio come mannosio e galattosio, e composti a cinque atomi di carbonio come xilosio (componente maggioritario) e arabinosio; inoltre, si possono osservare zuccheri

nella loro forma ossidata, come acido glucuronico e galatturonico. Questo polimero è caratterizzato da un basso grado di polimerizzazione e da ramificazioni corte che portano a una maggiore facilità nella reazione di idrolisi da parte di acidi, basi ed enzimi, data la minore protezione dei gruppi funzionali.¹²

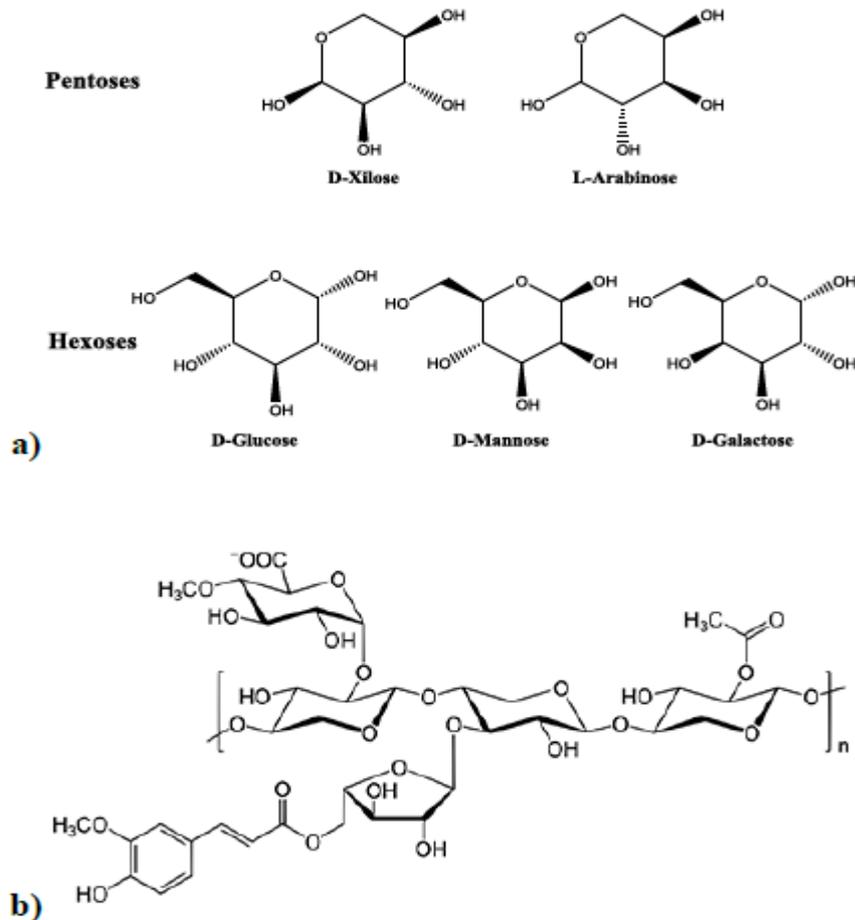


Figura 1.5: a) Monomeri dell'emicellulosa b) Struttura dell'emicellulosa.

A seconda di come i diversi monomeri sono legati tra loro, l'emicellulosa si divide in: xilano (principalmente xilosio), glucoxilano (acido glucuronico e xilosio), arabinoxilano (arabinosio e xilosio), glucomannano (mannosio, glucosio e galattosio) e xiloglucano (xilosio, glucosio e galattosio).

1.2.3 Lignina

La lignina è un polimero complesso che si trova principalmente nella parete cellulare di alcune cellule vegetali. Essa rappresenta per quantità il secondo

biopolimero sintetizzato sulla Terra, secondo solamente alla cellulosa. La struttura e la composizione della lignina dipende dal tipo di legno e dalla frazione di pianta presa in considerazione; risulta costituita principalmente da unità fenoliche, principalmente alcol p-cumarilico, alcol sinapilico e alcoli confierilici, che polimerizzano attraverso reazioni di *coupling* casuale, formando una struttura complessa (figura 1.6).^{12,13}

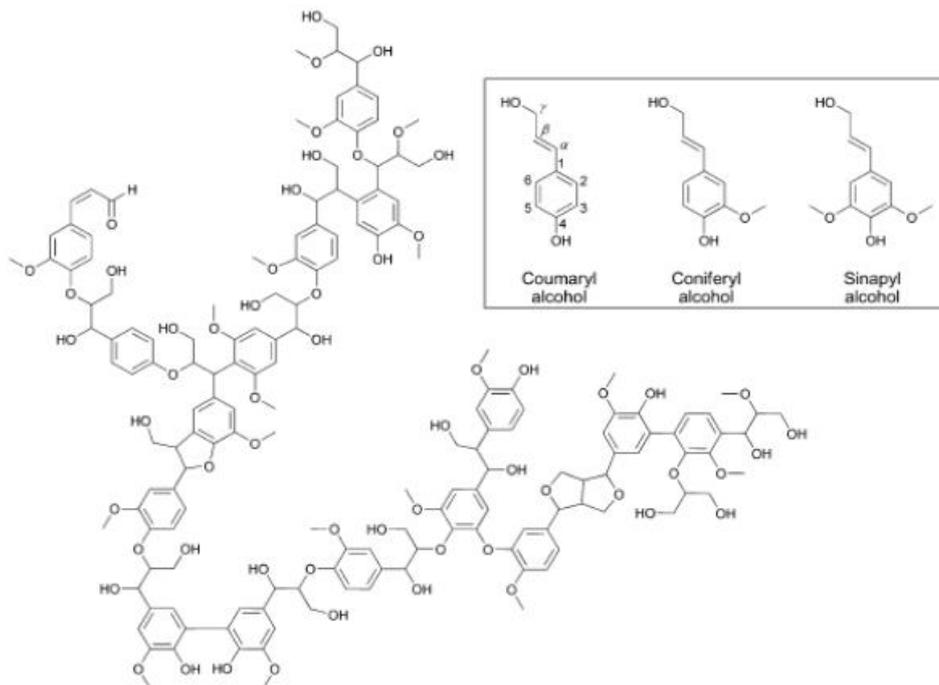


Figura 1.6: Unità monomeriche ed esempio di struttura della lignina.

1.3 Conversione della Lignocellulosa in molecole piattaforma

1.3.1 Pretrattamenti

Per convertire la biomassa lignocellulosica in molecole piattaforma di interesse industriale è necessario prima di tutto trattare la biomassa in modo da rendere più accessibile la parte interna delle fibre vegetali, ossia quella costituita da cellulosa ed emicellulosa, come mostrato in Figura 1.7. Infatti, l'attività di un catalizzatore solido nella conversione della lignocellulosa risulta essere

particolarmente limitata dall'elevata dimensione molecolare del substrato lignocellulosico, che ne ostacola perciò la diffusione all'interno dei pori del catalizzatore. Di conseguenza, una fase di pretrattamento risulta necessaria. Esistono diverse tipologie di pretrattamento che utilizzano tecniche diverse, ma principalmente vengono classificati in tre categorie: fisici, chimico-fisici, chimico-biologici.

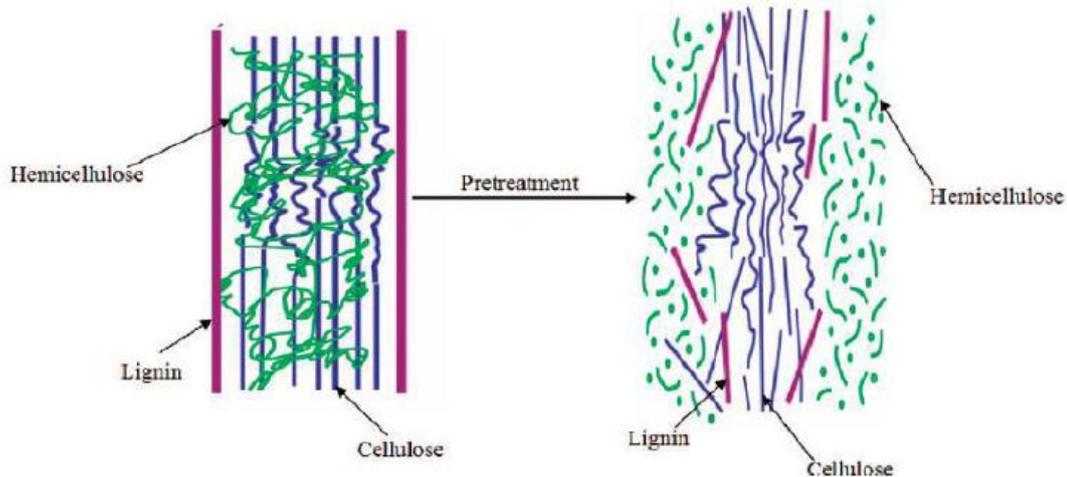


Figura 1.7: Schema della biomassa lignocellulosica prima e dopo il pretrattamento.

1.3.1.1 Pretrattamento fisico

I metodi di pretrattamento fisico comprendono principalmente le operazioni meccaniche, differenti tipi di irradiazione e l'utilizzo di ultrasuoni. Tra i pretrattamenti fisici, quello meccanico è ampiamente utilizzato per i materiali di scarto, come i residui agricoli e forestali: questo utilizza principalmente diverse tipologie di mulini per degradare il materiale lignocellulosico e ridurre la cristallinità del materiale.

1.3.1.2 Pretrattamento chimico-fisico

Uno dei pretrattamenti chimico-fisici più utilizzati è lo *Steam Explosion*, tecnica ben nota per il pretrattamento di varie biomasse. Durante questo pretrattamento, il materiale lignocellulosico è esposto per alcuni minuti a vapore saturo ad una temperatura di 160-260 °C e una pressione compresa tra 5-50 atm. La pressione viene poi rilasciata gradualmente, in modo che il vapore si espanda all'interno

della matrice lignocellulosica, causando la separazione delle singole fibre e la distruzione della struttura della parete cellulare^{14,15}. Durante il processo può essere aggiunto acido come catalizzatore: mediante trattamento con acido al 1% è possibile ottenere una completa depolimerizzazione della lignina.

L'efficienza di questo metodo dipende da vari fattori quali temperatura, contenuto di umidità e dimensione delle particelle.^{16,17,18}

Un altro pretrattamento chimico-fisico molto importante sfrutta l'utilizzo delle microonde; infatti, esse accelerano i processi biologici, chimici e fisici a causa dell'aumento di calore e delle ampie collisioni provocate dalla vibrazione delle molecole polari e dal movimento degli ioni.¹⁹

1.3.1.3 Pretrattamento chimico

I metodi di pretrattamento chimico vengono utilizzati più spesso dei metodi di pretrattamento biologico o fisico, perché sono più efficaci e migliorano la degradazione di materiali complessi. Le sostanze più utilizzate nei metodi di pretrattamento chimico sono costituite principalmente da acidi e basi minerali: acido solforico (H_2SO_4), acido cloridrico (HCl), acido acetico (CH_3COOH), idrossido di sodio (NaOH), idrossido di potassio (KOH), idrossido di Calcio ($Ca(OH)_2$), ammoniaca acquosa ($NH_3 \cdot H_2O$) e perossido di idrogeno (H_2O_2).^{20,21}

Il pretrattamento alcalino funziona meglio per le biomasse a basso contenuto di lignina, e comporta l'aggiunta di basi alla matrice, che provoca un aumento della superficie interna mediante gonfiore, diminuzione del grado di polimerizzazione e della cristallinità, distruzione dei legami tra lignina e altri polimeri e rottura della lignina stessa. Il pretrattamento mediante idrolisi acida può portare a un miglioramento dell'idrolisi della biomassa lignocellulosica, per liberare gli zuccheri fermentabili. Il pretrattamento acido provoca la perturbazione delle forze di van der Waals, dei legami a idrogeno e dei legami covalenti che tengono insieme i componenti della biomassa, e di conseguenza provoca la solubilizzazione dell'emicellulosa e la riduzione della componente cellulosica.

1.3.1.4 Pretrattamento biologico

La distruzione della struttura lignocellulosica può avvenire anche mediante l'utilizzo di enzimi o microrganismi. Ad esempio, l'uso dell'enzima cellulasi per la conversione di cellulosa in oligomeri e monomeri è definito come saccarificazione enzimatica. Il pretrattamento biologico efficace richiede diversi mediatori chimici e enzimatici per affrontare barriere biochimiche e fisiche all'idrolisi. Le miscele di enzimi possono funzionare sinergicamente per espandere piccoli pori e aumentare l'accesso aprendo la matrice di parete cellulare.

1.3.2 Meccanismo di idrolisi della lignocellulosa

La conversione della lignocellulosa è un processo molto complesso, difficile da riassumere in un unico meccanismo, data la composizione variabile del substrato. Generalmente, una volta separati i tre polimeri costituenti la lignocellulosa (cellulosa, emicellulosa e lignina) mediante pretrattamento, avviene la decomposizione controllata della componente cellulosica ed emicellulosica, processo che deve essere opportunamente monitorato per mantenere integri i monosaccaridi che le compongono, in maniera da poterli utilizzare direttamente o sottoporli a successiva trasformazione in *building blocks*, come riassunto in Figura 1.8.²²

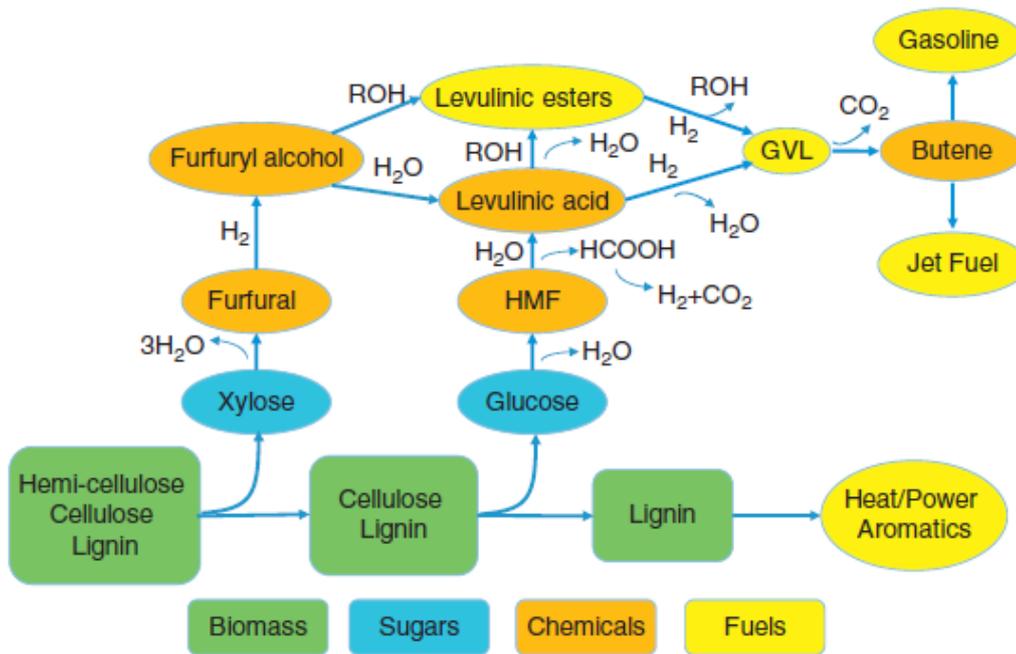


Figura 1.8: Processo di conversione delle biomasse a *fuels* e *chemicals*.²³

In letteratura, il meccanismo di depolimerizzazione della cellulosa è tutt'ora soggetto a numerosi dibattiti.^{12,24,25,26}

Nella scissione del legame 1,4- β -glicosidico in condizioni acide, la fase cruciale sembra essere la formazione iniziale di un carbocatione, mediante l'aggiunta di un protone al substrato, presente nell'ambiente di reazione. Come mostrato in Figura 1.9, la protonazione può avvenire sull'atomo di ossigeno a ponte del legame (ossigeno glicosidico), con la conseguente formazione di un carbocatione ciclico, o sull'ossigeno piranico, che provoca la formazione di carbocatione aciclico.

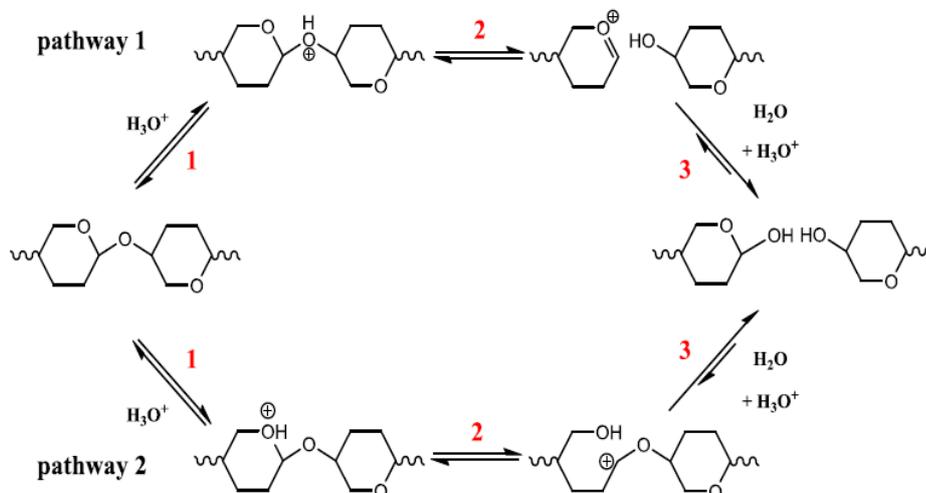


Figura 1.9: Meccanismo proposto di idrolisi della cellulosa.

Il percorso sintetico attraverso la formazione del carbocatione ciclico (percorso 1) è considerato il più probabile secondo diversi autori^{24,27,28,29}. La formazione di questo ione comporta cambiamenti conformazionali nell'anello piranosico, che subisce un ribaltamento della struttura per ottenere una configurazione *half chair*; l'elevata impedenza causata dalle interazioni intra e intermolecolari, caratteristica della struttura cellulosa, rende questo *step* quello energeticamente rilevante. Nell'ultima fase del meccanismo di idrolisi, l'acqua reagisce con il carbocatione, per rigenerare il centro anomero e il protone catalitico.

Il modello cinetico di questo meccanismo può essere sintetizzato nell'Equazione 1.1:



Equazione 1.1: Modello cinetico dell'idrolisi della cellulosa dove: R sta per substrato, RH^+ per substrato protonato e P per prodotto.

Questo modello mostra come l'idrolisi della cellulosa sia una reazione del primo ordine rispetto alla concentrazione delle specie acido H_3O^+ . Gli studi condotti sull'idrolisi hanno anche dimostrato che la cinetica del processo è influenzata dalla presenza di domini cristallini e amorfi nel substrato^{24,30,31,32}. Questi ultimi sono più accessibili e facilmente idrolizzabili, con conseguente maggiore velocità di decomposizione della cellulosa all'inizio del processo. Finché i domini amorfi vengono consumati, la cellulosa cristallina residua depolimerizza a velocità di reazione trascurabili: a questo punto, è raggiunto il cosiddetto *leveling-off degree of polymerization* (LODP).^{24,33}

Alcuni autori hanno proposto l'esistenza di punti deboli nelle catene di cellulosa.³³ In questi siti, si prevede che l'idrolisi della cellulosa proceda molto più velocemente che nei domini cristallini.³² Questi punti deboli nascono dall'inserimento di altri monosaccaridi nelle catene cellulose durante la biocostruzione della cellulosa, o dall'ossidazione parziale di unità di glucosio durante la separazione della lignocellulosa in cellulosa, emicellulosa e lignina. Da un lato, la presenza di altri zuccheri nella cellulosa è possibile ma difficile da

dimostrare, perché sono sempre presenti i residui di emicellulosa, dall'altra la presenza di gruppi ossidati (carbossilici, chetonici e aldeidici) sembra avere effettivamente un impatto sulla velocità di idrolisi.³⁴

Successivamente, i monosaccaridi ottenuti dal processo di idrolisi (glucosio da cellulosa e un mix di esosi e pentosi da emicellulosa) vengono trattati mediante reazioni di degradazione per ottenere prodotti successivi. Dalla trasformazione degli esosi, principalmente glucosio, si ottiene l'intermedio 5-idrossimetilfurfurale (HMF), che può essere successivamente idratato ad acido levulinico (LA), con formazione di acido formico come co-prodotto (FA).^{35,36}

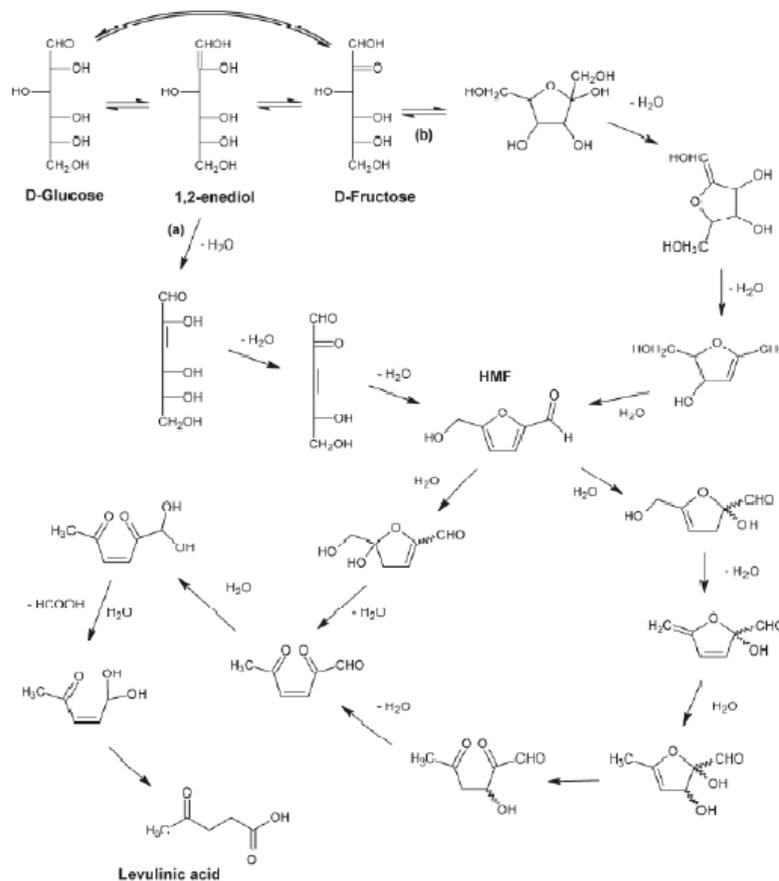


Figura 1.10: Meccanismo della reazione di conversione degli esosi a LA.³⁶

Il meccanismo di questa reazione è composto da due *step*: il primo passa attraverso un equilibrio di isomerizzazione tra glucosio e fruttosio (tautomeria cheto-enolica), mentre il secondo è l'idratazione di HMF prodotto nel primo passaggio. Come si osserva in Figura 1.10, sono possibili due strade diverse per la formazione di HMF: la prima è una deidratazione aciclica dall'intermedio 1,2-enediolo, che è il meccanismo prevalente, mentre la seconda è una deidratazione ciclica da fruttosio.

Per quanto riguarda i monosaccaridi C-5 che si ottengono da idrolisi dell'emicellulosa, il loro meccanismo di trasformazione è simile a quello osservato per i monosaccaridi C-6; questo processo prevede la loro deidratazione a furfurale (F), come mostrato in Figura 1.11: ^{36,37}

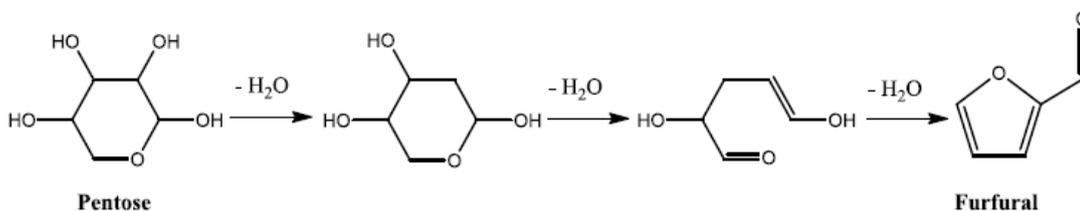


Figura 1.11: Meccanismo di conversione dei Pentosi a Furfurale.

In condizioni acide, oltre alla reazione descritta sopra, che comporta la formazione di prodotti ad alto valore aggiunto, si verificano anche reazioni di condensazione che coinvolgono il glucosio e HMF. ^{38,39,40}

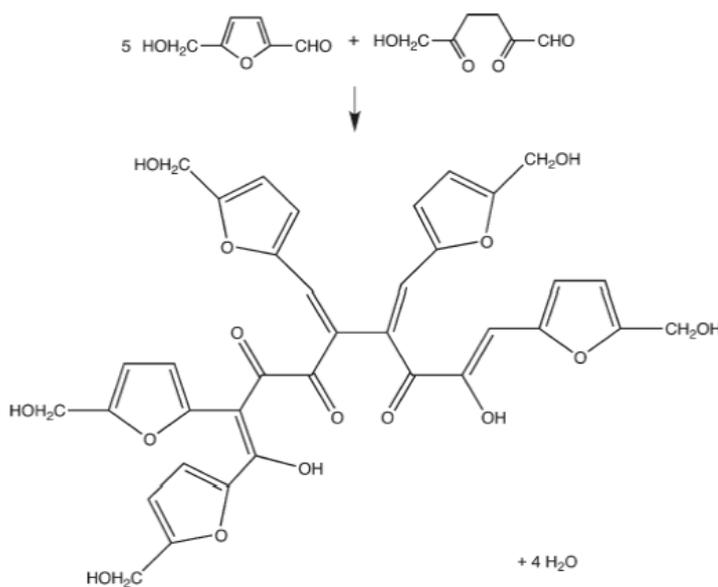


Figura 1.12: Esempio di formazione di umine da HMF.

Come si osserva in Figura 1.12, questa polimerizzazione porta alla formazione di composti indesiderati neri e insolubili, chiamati umine. L'energia di attivazione e l'ordine di reazione per la formazione delle umine a partire da glucosio e HMF, sono di gran lunga maggiori di quelli per la reazione desiderata. Questo rende la reazione molto più sensibile alla temperatura e alla concentrazione del substrato: per alti valori di questi due parametri, si avrà quindi un'elevata produzione di umine.

1.3.3 Bio-building blocks da lignocellulosa

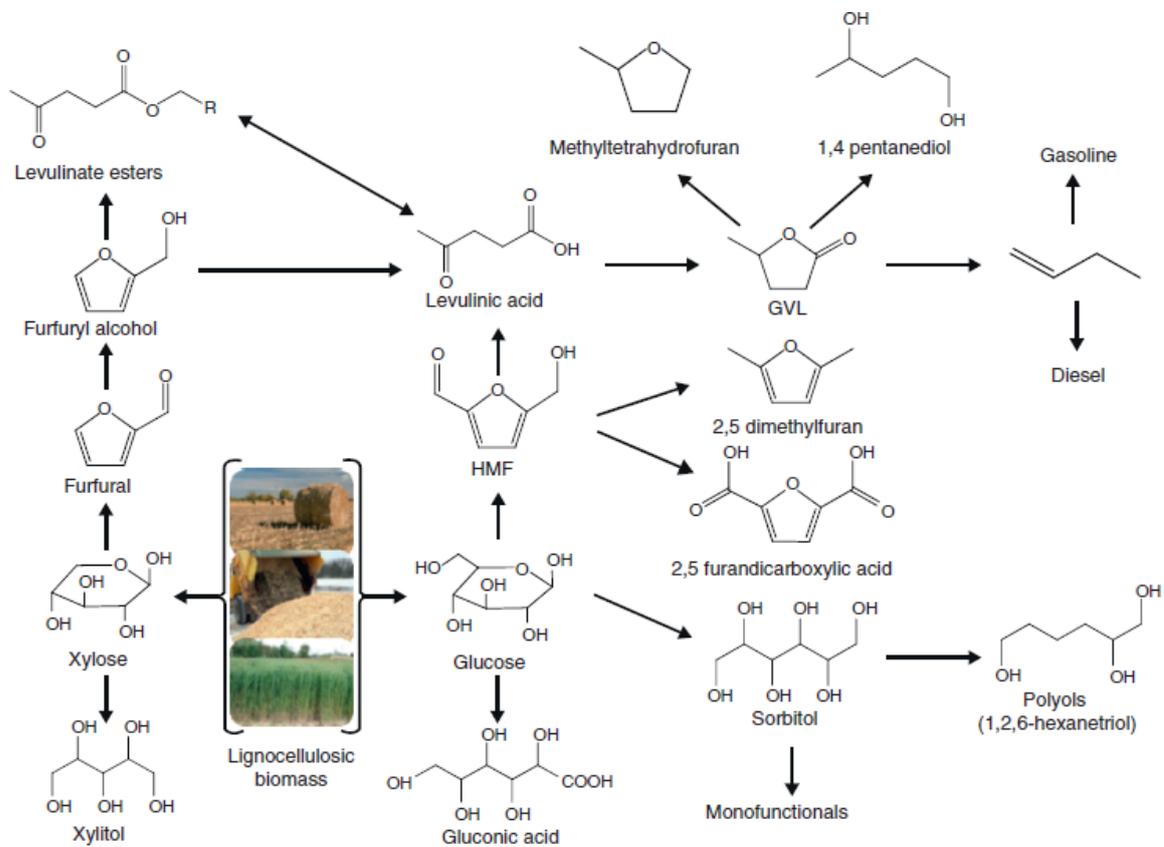


Figura 1.13: Principali composti ottenibili dall'idrolisi della lignocellulosa.²³

In Figura 1.13 sono mostrati i principali prodotti ottenibili dall'idrolisi della lignocellulosa. Tra questi, i più importanti sono 5-idrossimetilfurfurale, furfurale e acido levulinico, descritti nel paragrafo precedente. Queste molecole rappresentano degli importantissimi *buildings blocks* per l'industria chimica: infatti, a loro volta possono essere convertiti in una grandissima varietà di composti commerciali molto importanti.

La 5-idrossimetilfurfurale, è un composto furanico ottenuto dalla deidratazione del glucosio, e contiene due gruppi funzionali: quello aldeidico e quello alcolico. Rappresenta un importante intermedio per la formazione di *fuels* e di polimeri tramite diverse tipologie di reazioni, come mostrato in Figura 1.14:^{41,42,43}

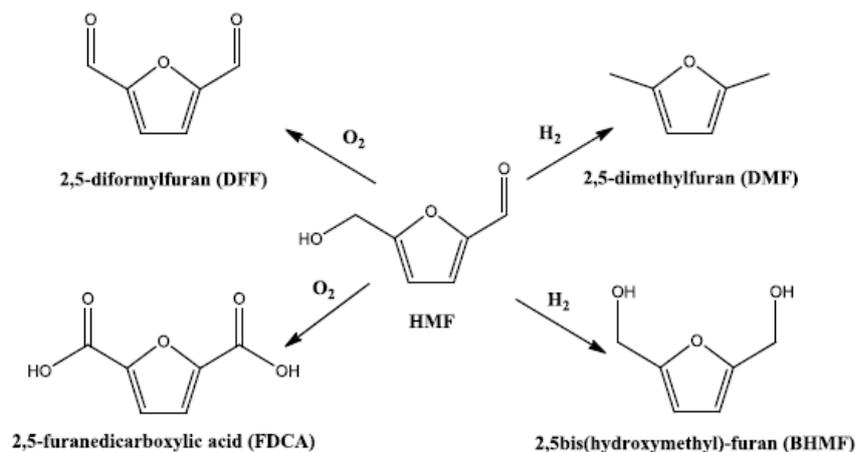


Figura 1.14: Derivati di HMF.

HMF può essere ossidata ad acido 2,5 furandicarbossilico (FDCA), che rappresenta un composto dal grande potenziale nell'industria dei polimeri, in quanto può andare a sostituire l'acido tereftalico nella produzione di polietilentereftalato (PET) o polibutilentereftalato (PBT); oppure può essere ossidata a 2,5 diformilfurano (DFF). Inoltre può anche essere ridotta a 2,3 bis-(idrossimetil) furano (BHMF), un diolo utilizzabile nella produzione di bio-polimeri quali poliesteri e poliuretani, e a 2,5-dimetilfurano (DMF), un componente per bio-combustibili con densità di energia comparabile a quella del gasolio.

Come HMF, anche la furfurale è un anello furanico, ottenuta però dalla deidratazione di zuccheri C-5, principalmente xilosio, perciò ha solo un gruppo funzionale (quello aldeidico) che ne riduce le possibilità di utilizzo rispetto a HMF. ^{5,44,45}

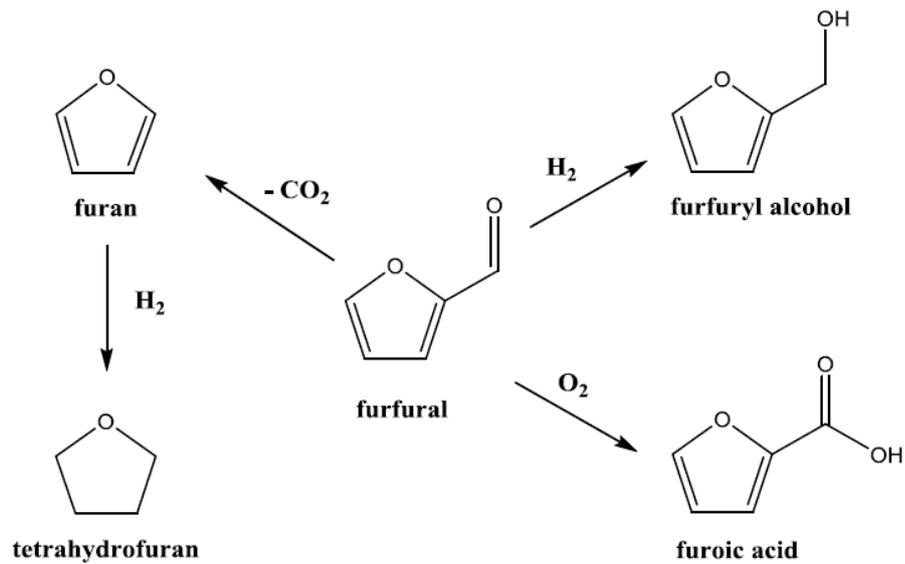


Figura 1.16: Derivati della furfurale.

L'acido levulinico è, come già detto, ottenuto dall'aggiunta di una molecola d'acqua a HMF. Nel 2004 è stato incluso nella lista dei dodici *building blocks* più promettenti stilata dal NREL.⁴⁶

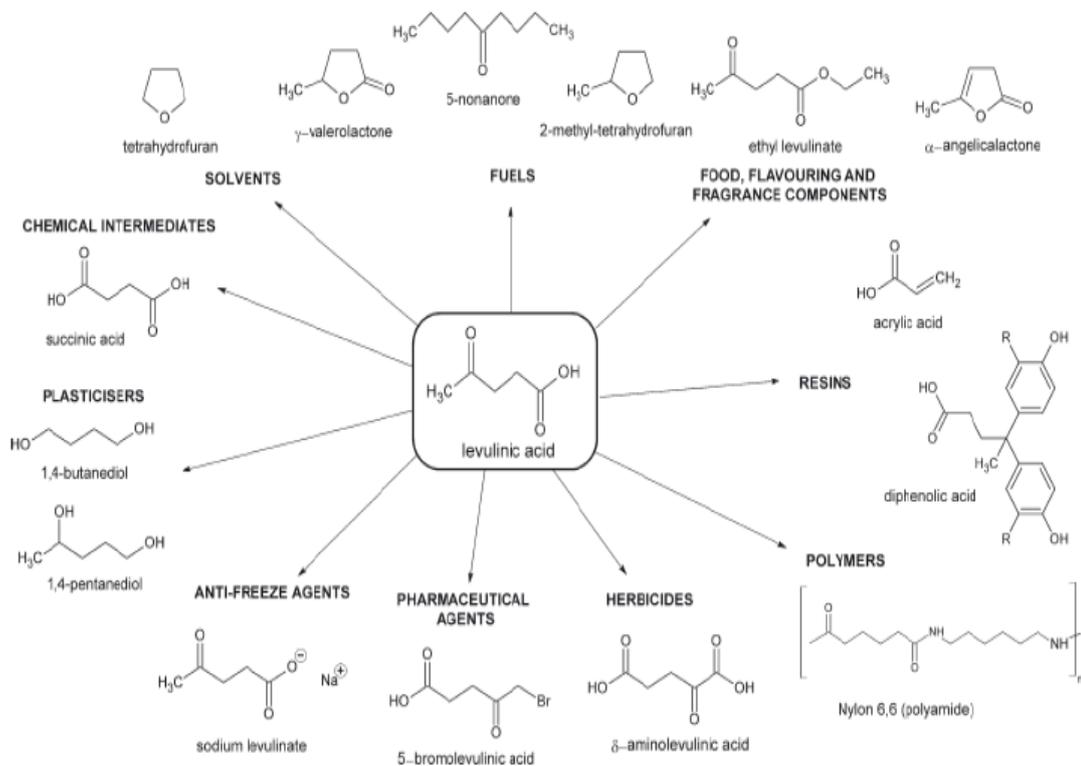


Figura 1.15: Prodotti derivati dell'acido levulinico.

Come mostrato in Figura 1.16, l'acido levulinico ha un ampio *range* di applicazioni^{35,45,47}, grazie alla vasta gamma di reazioni dei suoi gruppi funzionali:

- gruppo carbossilico: reazioni di esterificazione con alcoli in catalisi acida; gli esteri dell'acido levulinico, ad esempio etil levulinato, possono essere utilizzati come additivi nel diesel e nell'industria alimentare, o come agenti plastificanti.
- gruppo carbonilico: l'addizione di nucleofili porta alla formazione di composti ad alto valore aggiunto, come acido difenolico, utilizzato nell'industria farmaceutica come intermedio e nell'industria dei polimeri.
- gruppo metilico: l'alogenazione con bromuro o cloruro forma gli alogenuri organici, come l'acido bromolevulinico, impiegati come intermedi nella produzione di farmaci ed erbicidi.
- reazioni di ossidazione: ossidazione catalitica ad alta temperatura con catalizzatori eterogenei come ossido di vanadio, porta a prodotti di ossidazione, come acido succinico o acido acrilico, che possono essere utilizzati come intermedi nell'industria farmaceutica e nella produzione di polimeri e solventi.
- reazioni di riduzione: idrogenazione catalitica con catalizzatori eterogenei come ossido di platino o nickel-Raney, produce composti come γ -valerolattone, che trovano uso importante come solventi, lacche, insetticidi, adesivi e come additivi nelle benzine.

1.3.4 Idrolisi della lignocellulosa in catalisi acida omogenea

L'idrolisi acido-catalizzata della lignocellulosa, rappresenta il punto di partenza del modello di bioraffineria. Sebbene essa sia stata oggetto di diversi studi nel secolo scorso, non è stato condotto un continuo sviluppo di tale processo a livello industriale, dal momento che è stata preferita l'implementazione di processi produttivi ad alto profitto, che sfruttano risorse fossili come materie prime. Questo è probabilmente il motivo per cui questi processi non sono sufficientemente efficienti dal punto di vista dei costi per essere ampiamente sfruttati.

I processi più comuni per la conversione della biomassa lignocellulosica si avvalgono di sistemi omogenei, catalizzati da acidi minerali, ad esempio soluzioni diluite o concentrate di H_2SO_4 e HCl . L'utilizzo di queste sostanze comporta però una serie di svantaggi derivanti principalmente dall'uso di sostanze pericolose e corrosive, nonché quelli tipici della catalisi omogenea, come ad esempio la necessità di una fase di neutralizzazione, che comporta una consistente formazione di sali e di conseguenza la necessità di attuare ulteriori stadi di purificazione⁴⁸. Per ovviare questi problemi, sono stati quindi studiati processi alternativi, come l'utilizzo di acidi organici solubili, recuperabili mediante estrazione con solvente e quindi riciclabili, o l'utilizzo di acidi solidi, facilmente separabili dalla biomassa residua^{10,12}. Uno studio effettuato da Marzialetti et al.⁴⁹, ha mostrato come agendo sulle variabili impiegate durante il processo di idrolisi acida (temperatura, pH, tipo di acido impiegato e tempo di reazione), si ottengano differenze significative nella distribuzione dei prodotti. I risultati di questi esperimenti hanno mostrato come elevate temperature di idrolisi determinino una significativa quantità di monosaccaridi solubili convertiti sia in prodotti primari (HMF e furfurale) e secondari di degradazione; inoltre, l'aumento della concentrazione dell'acido utilizzato porta a un miglioramento dell'idrolisi, ma allo sviluppo di problemi di selettività e di corrosione. Inoltre, si è osservato come un aumento del tempo di reazione porti ad un significativo aumento della resa di prodotti di degradazione e umine, mentre l'utilizzo dell'acido trifluoroacetico (TFA) risulta molto selettivo nell'idrolizzare la frazione emicellulosica. Sebbene alcuni impianti industriali operino ancora in catalisi omogenea per la produzione di sostanze chimiche mediante idrolisi della lignocellulosa, l'obiettivo della ricerca è ad oggi quello dello sviluppo di sistemi catalitici alternativi che possano sostituire gli acidi minerali. In questo ambito, i processi migliori per l'idrolisi della lignocellulosa risultano essere quelli che utilizzano sistemi di acidi solidi in catalisi eterogenea.

1.3.5 Idrolisi della lignocellulosa in catalisi acida eterogenea

Nonostante i catalizzatori omogenei e gli enzimi risultino generalmente più selettivi e più utilizzati rispetto ai sistemi eterogenei, i problemi di recupero dei

primi e la scarsa versatilità degli enzimi, rendono preferibile l'uso di sistemi catalitici solidi. Il motivo principale è il facile recupero del catalizzatore dopo la reazione; infatti, al momento, i costi associati alla separazione, alla purificazione e al recupero, rappresentano una frazione considerevole del costo totale di un processo chimico, costituendo quindi, insieme alla selettività nei prodotti desiderati, un fattore fondamentale per il successo dello sviluppo di nuovi processi^{32,50}.

L'idrolisi della biomassa in catalisi acida eterogenea è limitata da numerosi fattori, principalmente dovuti alla natura della biomassa e al modo in cui essa interagisce con i catalizzatori solidi: infatti, la lignocellulosa ha natura polimerica, e per questo presenta numerosi meccanismi in grado di proteggerla da attacchi di agenti chimici e trasformazioni di tipo biologico, risultando quindi insolubile nei comuni solventi polari, inclusa l'acqua.

Sebbene il non utilizzo di solventi sia la migliore opzione per processi "green", i materiali lignocellulosici, essendo solidi, richiedono almeno la presenza di un disperdente come mezzo di reazione. Recenti studi hanno individuato i liquidi ionici come possibili solventi, poiché in grado di dissolvere bene sia la cellulosa che il legno, lavorando a basse temperature (100°C) e con resine acide come catalizzatori. Tuttavia, essi non risultano utilizzabili come solventi nell'idrolisi acida delle biomasse a causa di numerosi fattori quali costo elevato, capacità di dissolvere una minima frazione di cellulosa (10% circa), influenza degli ioni alogenuro sull'attività e acidità del catalizzatore, difficoltà nella separazione dai prodotti, problemi legati alla loro tossicità.

Durante il processo di idrolisi è inoltre possibile che si formino prodotti chelanti e acidi che, modificando l'ambiente di reazione, lo rendono più aggressivo. Quindi, risulta necessario utilizzare catalizzatori resistenti a eventuali variazioni di pH, che non subiscano *leaching* o cambiamenti strutturali che possano influenzarne l'attività e la selettività. Nonostante siano stati provati diversi tipi di catalizzatori, quelli che hanno fornito risultati più interessanti e promettenti sono quelli che riproducono le peculiarità degli acidi minerali nei sistemi solidi, come ad esempio resine acide funzionalizzate, che mostrano attività comparabili ai migliori sistemi di acidi minerali. Un esempio è l'Amberlyst, un copolimero stirene-divinilbenzene con gruppi solfonici (-SO₃H), proposto per la prima volta da Schuth et al.⁵¹, oppure il Nafion, un copolimero solfonato di tetrafluoroetilene che ha portato ad

ottimi risultati in termini di conversione della biomassa e rese nei prodotti desiderati. Altri sistemi catalitici che hanno mostrato un'attività catalitica ancora superiore sono i materiali solfonati a base di carbonio, preparati per solfonazione di polimeri naturali non completamente carbonizzati come la cellulosa e l'amido; questi materiali, costituiti da un foglio di grafene uniforme funzionalizzato con gruppi solfonici, fenolici e carbossilici, manifestano un'elevata capacità di incorporazione di molecole idrofiliche, che rendono più facile l'interazione della lignocellulosa con i gruppi $-SO_3H$ comportando così un aumento della capacità catalitica. Inoltre, i test effettuati hanno mostrato buone possibilità di recupero e riutilizzo.

1.3.5.1 Sistemi catalitici a base di Niobio Fosfato

Come menzionato precedentemente, la maggior parte delle reazioni acido-catalizzate utilizza sistemi catalitici omogenei, con conseguenti problemi di tossicità, corrosione, difficoltà di separazione e recupero. Per risolverli, vengono quindi utilizzati sistemi a base di acidi solidi, la cui separazione e recupero è molto più semplice.

Un'ulteriore problema nell'industria chimica è rappresentato dalle reazioni che utilizzano acqua come reagente, solvente o prodotto. In acqua, come in qualsiasi altro mezzo molto protico, pochi acidi solidi possono mantenere le caratteristiche desiderabili di attività e stabilità senza disattivare i siti acidi presenti. Lo sviluppo di sistemi resistenti all'acqua può offrire perciò grandi vantaggi nelle applicazioni industriali.

Ossidi e fosfati metallici rappresentano un'ampia classe di acidi solidi che vengono utilizzati per una grande varietà di reazioni (idrolisi, esterificazioni, disidratazioni).

In particolare, i catalizzatori a base di fosfati di metallo (IV) hanno dimostrato di essere selettivi e attivi per le reazioni di disidratazione acido-catalizzata in fase acquosa e per le reazioni di isomerizzazione. Numerosi studi effettuati per determinare le proprietà chimico-fisiche e acide di questi catalizzatori, hanno dimostrato come la loro forma amorfa presenti una maggiore attività rispetto a quella cristallina, a causa di una maggiore acidità ed area superficiale. Inoltre,

essi risultano vantaggiosi se utilizzati come supporti per ossidi metallici grazie alle loro proprietà strutturali e acide.

In questa classe di materiali, i catalizzatori contenenti niobio hanno trovato applicazioni in diversi processi catalitici che richiedono forti proprietà acide anche in fase acquosa. In particolare, l'acido niobico e il fosfato di niobio hanno attirato grande interesse come catalizzatori, grazie alle loro proprietà acide che possono essere conservate in liquidi polari e a temperatura relativamente alta.^{52,61}

Al loro interno, questi catalizzatori presentano due tipi di siti acidi: siti acidi di Brønsted e siti acidi di Lewis. Per quanto riguarda il fosfato di niobio, l'acidità di Lewis può essere attribuita a siti Nb^{5+} insaturi, mentre i siti acidi di Brønsted sono rappresentati dai gruppi P-OH superficiali e, in misura minore, gruppi Nb-OH, come dimostrato da Armaroli et al.⁵³

1.3.6 Altri processi di trasformazione della lignocellulosa

Oltre ai processi di idrolisi acida sopra descritti, la lignocellulosa può essere utilizzata come materia prima in altri processi di produzione, che si basano su diversi tipi di tecnologie.

Idrolisi enzimatica

Approcci differenti per la conversione della biomassa lignocellulosica prevedono l'utilizzo di microorganismi, che producono enzimi capaci di idrolizzare la cellulosa in glucosio. L'efficienza idrolitica è il risultato delle azioni concertate e sinergiche di un sistema enzimatico multicomponente, appartenente alla famiglia delle cellulasi, costituita da tre gruppi principali di enzimi: endo- β -glucanasi, eso- β -glucanasi e β -glucosidasi^{54,55,56}. Fattori cruciali per il funzionamento dell'idrolisi enzimatica sono i fenomeni di trasferimento e l'assorbimento dell'enzima sul substrato per formare intermedi reattivi, cui seguono l'idrolisi e il desorbimento dei prodotti in fase acquosa. La conversione di biomassa lignocellulosica mediante idrolisi enzimatica permette di ottenere rendimenti più elevati, maggiore selettività, minori costi energetici e condizioni operative più

blande di quelle dei processi chimici, ma presenta tuttavia numerosi svantaggi⁵⁷: infatti, gli enzimi sono estremamente sensibili alle variazioni di condizioni di reazione, in particolare temperatura e pH, e risultano facilmente avvelenabili. Inoltre, l'elevato costo delle materie prime, la scarsa produttività, gli elevati tempi di reazione e la difficoltà nel recupero degli enzimi, rendono questo tipo di processi difficilmente scalabili a livello industriale.

L'industria biotecnologica di oggi non è stata ancora in grado di scoprire alcun microorganismo naturale in grado di produrre un sistema enzimatico ideale nell'idrolisi di cellulosa, per cui l'obiettivo da perseguire rimane quello di sviluppare nuove fonti enzimatiche con caratteristiche migliori, come attività più elevate e specifiche, migliore stabilità termica e resistenza agli inibitori ambientali, oltre ad una migliore combinazione sinergica.

Hot Compressed Water

La cellulosa può essere convertita utilizzando acqua calda e compressa in condizioni sub- e supercritiche, in assenza di catalizzatore, ad una temperatura che può variare tra i 200 e i 400°C e ad una pressione di 200 bar per un breve periodo di tempo. Questo metodo presenta numerosi problemi, quali bassa selettività, dovuta ad un alto numero di reazioni di degradazione, problemi di corrosione, dati dalle caratteristiche estremamente acide dell'acqua supercritica e dagli elevati costi energetici.

Trasformazione Termochimica

È possibile ottenere *chemicals* trattando la biomassa lignocellulosica ad alta temperatura, generalmente sopra ai 700°C. In questo modo si effettua una trasformazione termochimica. Come avviene per la gassificazione, utilizzando piccole quantità di ossigeno, la lignocellulosa può essere decomposta a *syngas* (CO + H₂); in assenza di ossigeno invece viene generata una miscela di gas, oli e catrame⁵⁸. Nonostante tale tecnologia sia nota da tempo, essa risulta scarsamente utilizzata su scala industriale, poiché è difficile ottenere un'elevata selettività nei confronti di qualsiasi composto; inoltre, l'elevata temperatura di

esercizio porta a decomposizione degli zuccheri, formazione di sottoprodotti pesanti ed elevati costi energetici.

Trasformazione della lignocellulosa in singolo stadio

Negli ultimi tempi sono stati sviluppati catalizzatori bifunzionali in grado di convertire la lignocellulosa in un singolo stadio, andando quindi a produrre *chemicals* direttamente dalla biomassa⁶. Questi catalizzatori combinano quindi la funzionalità acida, necessaria per lo *step* di idrolisi, a quella redox, che serve per la successiva trasformazione nei prodotti desiderati.

2. Materiali e Metodi

In questo capitolo sono descritti i metodi di preparazione e le tecniche utilizzate per caratterizzare i sistemi catalitici. Inoltre, vengono descritte le condizioni operative utilizzate per gli esperimenti di reattività e i metodi utilizzati per analizzare le miscele di reazione.

2.1 Preparazione dei sistemi catalitici

Nb/P/O sintetizzato con metodo idrotermale in acqua (Nb/P/O 1)

Nb/P/O 1 è stato preparato per precipitazione, secondo il metodo riportato da Mal e Fujiwara⁵⁹. Durante la sintesi, 50 ml di soluzione acquosa 0.4M di H₃PO₄ vengono aggiunti lentamente a 50 ml di soluzione acquosa 0.2 M di NbCl₅ e la miscela viene continuamente agitata per 30 minuti; successivamente si aggiunge una soluzione di ammoniaca al 25%, fino al raggiungimento di un valore di pH di 2.6, ottenendo così la formazione di un precipitato bianco. Il precipitato risultante viene filtrato, lavato più volte con acqua distillata e aggiunto a 10 ml di una soluzione di esadecilamina 0.6 M in un becher in teflon; la miscela così formata, viene mantenuta in agitazione per 30 minuti, quindi viene aggiunto H₃PO₄ al 85% w/w fino al raggiungimento di un pH di 3.9. Il gel risultante viene riscaldato in un'autoclave di teflon a 65°C per 2 giorni in pressione autogena; infine, il prodotto ottenuto viene filtrato, lavato con acqua, essiccato a 120°C e calcinato in muffola in condizioni statiche a 400°C per 3 ore con velocità di 10°C/min.

Nb/P/O sintetizzato con metodo idrotermale in etanolo (Nb/P/O 2)

La metodica utilizzata per la sintesi di Nb/P/O 2 è la stessa utilizzata per Nb/P/O 1, con l'unica differenza che in questo caso è stato utilizzato etanolo come solvente.

Nb/P/O sintetizzato senza templante in etanolo (Nb/P/O 3)

Per la sintesi di Nb/P/O 3 si è utilizzata la stessa metodica utilizzata per Nb/P/O 2, senza però sottoporlo alla fase di formatura mediante aggiunta di esadecilamina come templante, ma calcinando direttamente il catalizzatore sintetizzato a 850°C per 3 ore, con velocità di 10°C/min.

Nb/P/O sintetizzato senza metodo idrotermale in etanolo (Nb/P/O 4)

Nb/P/O 4 è stato sintetizzando seguendo la stessa metodica utilizzata per Nb/P/O 2, senza però utilizzare il metodo idrotermale. Durante la fase di formatura, il catalizzatore sintetizzato non è stato messo in un'autoclave di teflon, ma posto in stufa direttamente nel becher.

2.2 Tecniche di caratterizzazione

La descrizione delle tecniche utilizzate per caratterizzare i catalizzatori è divisa in funzione della proprietà fisico-chimica indagata.

2.2.1 Proprietà strutturali

Area Superficiale Specifica (BET)

L'area superficiale specifica viene determinata tramite l'utilizzo dello strumento *Sorpty 1700 Instrument* (Carlo Erba), che utilizza il modello di adsorbimento fisico multistrato *Brunauer-Emmet-Teller*, denominato BET, a singolo punto.

In una tipica analisi si pongono 0.5 g di campione solido nell'apposito portacampione, e si riscalda a 150°C sotto vuoto per far desorbire le eventuali impurezze e le molecole di acqua adsorbite sulla superficie del campione.

Il campione viene successivamente termostato in un bagno di azoto liquido ($T=77K$) e su di esso viene fatto fluire lentamente N_2 gassoso, che si adsorbe nelle porosità e sulla superficie del campione.

Il valore dell'area superficiale viene ricavato dallo strumento tramite il volume di azoto adsorbito, applicando l'equazione del modello BET.

Diffrazione dei raggi X (XRD)

Questa tecnica permette di determinare le caratteristiche cristallografiche dei catalizzatori studiati, come natura delle fasi cristalline, dimensioni dei cristalliti e distorsioni reticolari.

Lo strumento utilizzato per queste analisi è un diffrattometro *Philips* goniometro verticale PW 1050/81, con catena a conteggio PW 1710, che permette di raccogliere gli spettri in forma digitalizzata. I pattern di diffrazione sono stati registrati attraverso il metodo delle polveri.

Le analisi sono state effettuate utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$, resa monocromatica tramite un filtro di nichel, con $\lambda = 0,15418$ nm.

L'intervallo utilizzato per le analisi è $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, con *step* di $0,2^\circ$ e il conteggio di intensità è stato effettuato ogni 2 secondi. Gli spettri sono stati successivamente elaborati graficamente mediante un software apposito.

2.2.2 Composizione

Fluorescenza a Raggi X (XRF)

La spettroscopia XRF è una tecnica non distruttiva in emissione di raggi X, che consente di individuare la composizione elementare del campione esaminato. Tale tecnica permette quindi di stabilire la presenza o meno di un determinato elemento e, attraverso un'appropriata metodologia di misura e di analisi dei dati, determinare la concentrazione di esso nel campione. Per le analisi è stato utilizzato lo strumento *PANalytical Axios Advanced*. Il termine fluorescenza si riferisce al fatto che in seguito all'irraggiamento si ottiene una emissione di radiazione con lunghezza d'onda maggiore di quella incidente. Questo strumento è dotato di tubo in rodio di potenza 4 Kw; le radiazioni generalmente utilizzate sono dell'ordine di decine di KeV e coinvolgono quasi esclusivamente gli elettroni di core, per questo motivo risulta essere una tecnica non distruttiva.

Spettroscopia EDS

La spettroscopia EDS è una tecnica analitica strumentale utilizzata per la caratterizzazione qualitativa di sostanze solide e per l'analisi elementare, con la possibilità di rilevare anche la presenza di elementi in tracce. Essa è basata sull'emissione di raggi X, generati da un fascio elettronico accelerato incidente su un campione. Quando in un nucleo interno si creano lacune elettroniche causate da una radiazione incidente ad alta intensità, una transizione elettronica dal livello esterno ai posti vacanti, porta ad un'emissione di radiazioni caratteristiche. L'intensità delle radiazioni emesse può essere collegata alla differenza di energia tra i livelli elettronici, tipica di ogni elemento. Infatti, ogni elemento produce uno spettro complesso, derivante da una vasta gamma di possibili transizioni elettroniche. In particolare, la radiazione emessa può essere classificata secondo il guscio da cui viene espulso l'elettrone (K, L e M dall'interno) e la larghezza della transizione elettronica (α come livello uno, β e γ rispettivamente livelli due e tre). Inoltre, la presenza di sottolivelli contribuisce a creare uno spettro complicato e unico per ogni elemento. Le prove sono state effettuate con uno strumento *E-SEM Zeiss EVO 50 Series Instrument* (Carl Zeiss SPA) equipaggiato con un sistema di microanalisi *INCA Energy 350 EDS* (Oxford Instruments Analytical).

2.2.3 Proprietà Superficiali

Desorbimento in Programmata di Temperatura (TPD)

Per mezzo di ammoniaca come molecola sonda, il desorbimento in programmata di temperatura consente di determinare la concentrazione totale dei siti acidi di un catalizzatore e, in funzione della temperatura di desorbimento, anche la loro forza. Lo strumento utilizzato per queste analisi è un *Micromeritics Autochem 2*. Durante l'analisi, 0.1 g di campione vengono pretrattati a 400°C in un flusso di elio, in modo da far desorbire le molecole d'acqua e le impurezze presenti; quindi, a 100°C in un flusso al 10% di NH₃ in elio, l'ammoniaca viene adsorbita sul campione fino a saturazione. Infine, il campione viene riscaldato

fino a 650°C per 30 minuti, con una rampa di 10°C/min, e l'ammoniaca desorbita viene misurata con rivelatore TCD e MS.

Spettroscopia FT-IR in riflettanza diffusa (DRIFTS)

Le analisi in riflettanza diffusa nell'IR (DRIFT), consentono di analizzare un materiale o la sua superficie, rivelando i gruppi funzionali delle specie chimiche presenti sia come componenti principali, che come specie superficiali. Lo strumento utilizzato è modello *Vertex 70 Bruker*, ed è schematizzato in figura 2.1:

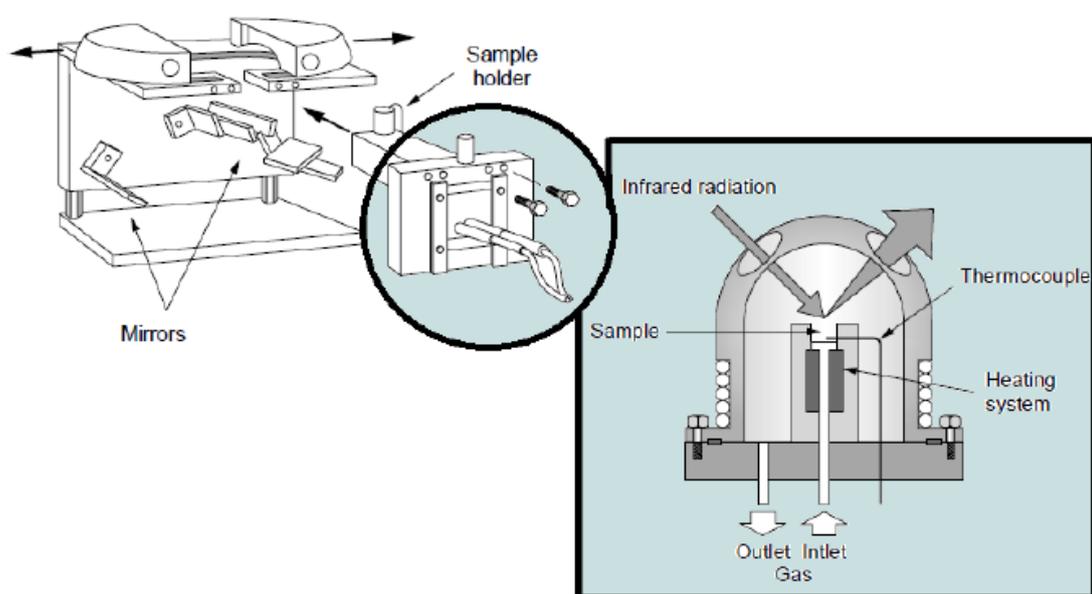


Figura 2.1: Schema dello strumento DRIFTS.

In questo strumento, il raggio infrarosso viene indirizzato sulla superficie del campione, posto in un porta campione, da una serie di specchi; la radiazione diffusa viene poi raccolta da una sfera integratrice cava dopo essere stata riflessa dalla polvere in tutte le direzioni e, attraverso una fessura, una frazione costante raggiunge il rivelatore. La cella in cui si trova il campione è alimentata con un gas in modo da assicurare il controllo della temperatura e il monitoraggio delle reazioni superficiali alla temperatura desiderata.

Le prove effettuate mediante analisi DRIFT sono state volte alla determinazione della presenza di siti acidi all'interno dei sistemi catalitici presi in esame: per fare

questo, è stata fatta desorbire sul campione piridina, che, essendo una molecola basica, provoca una perturbazione elettronica che si traduce in una perturbazione vibrazionale dell'adsorbato. In figura 2.2 è mostrato uno schema dei modi di adsorbimento della piridina su un ossido metallico:

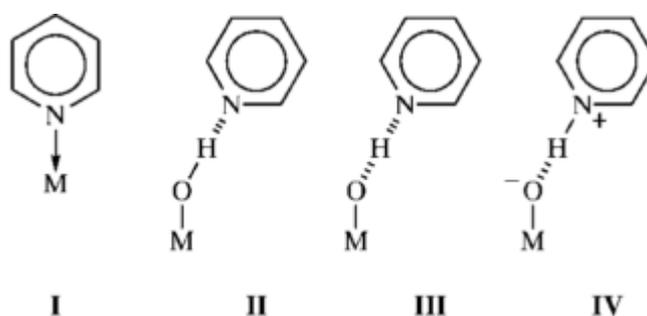


Figura 2.2: Schema dei modi di adsorbimento della piridina su siti di Lewis (I) e siti di Brønsted (II-IV) di un ossido metallico⁶⁰.

In tabella sono mostrate le frequenze caratteristiche della banda vibrazionale della piridina adsorbita rispettivamente sui siti di Lewis e Brønsted:

Lewis	Brønsted
1632-1580 cm^{-1}	1640 cm^{-1}
1455-1438 cm^{-1}	1540 cm^{-1}

Tabella 2.1: Frequenze degli adsorbimenti della piridina adsorbita sui siti di Lewis e Brønsted.

2.3 Test Catalitici

Le prove di idrolisi catalitica dei substrati lignocellulosici sono state eseguite in un'autoclave d'acciaio, il cui schema è rappresentato in Figura 2.3.

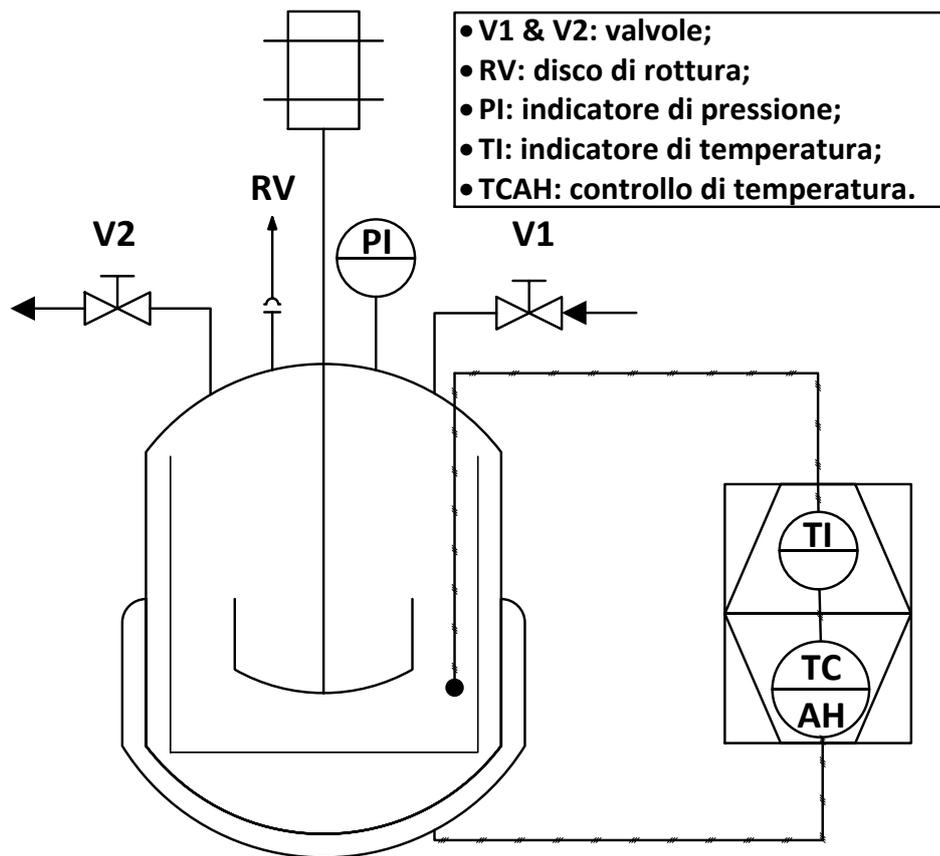


Figura 2.3: Schema dell'impianto utilizzato.

Le prove catalitiche sono state condotte caricando all'interno del reattore batch substrato e catalizzatore con un rapporto in massa di 1:1, e 50 ml di H₂O. La temperatura scelta per i test eseguiti è di 150°C, mentre la pressione è autogena (in queste condizioni raggiunge 4.76 bar); l'agitazione della miscela di reazione è di 300 giri/minuto. Le prove sono state condotte in funzione del tempo di reazione: il tempo zero viene preso nel momento in cui la temperatura raggiunge stabilmente i 150 °C, non considerando quindi il tempo impiegato per il raggiungimento della temperatura di reazione; mentre il tempo di fine reazione è rappresentato dal momento in cui viene spento il mantello riscaldante ed inizia il raffreddamento. Al termine della reazione, quando il sistema raggiunge temperatura ambiente, avviene la separazione della biomassa non reagita e del catalizzatore dalla soluzione acquosa contenente i prodotti di idrolisi (idrolizzato). La separazione viene eseguita per filtrazione sottovuoto su *büchner*, utilizzando H₂O come solvente di lavaggio.

Il residuo solido della reazione viene così separato e successivamente essiccato in stufa ad 80°C per una notte, dopodiché si procede alla pesata al fine di calcolare la conversione della biomassa.

Dall'idrolizzato vengono preparati i campioni che, dopo filtrazione con filtro a siringa da 0.45 µm e opportune diluizioni, vengono analizzati tramite cromatografia liquida ad alta prestazione, per la quantificazione rispettivamente di monosaccaridi e prodotti successivi.

La reazione di idrolisi acida delle biomasse lignocellulosiche, come visto precedentemente, è composta da due stadi fondamentali: la disgregazione della lignocellulosa nei suoi 3 componenti polimerici principali e la depolimerizzazione a monosaccaridi.

Questo secondo stadio però non è sempre completo, infatti si ha una rilevante frazione di cellulosa ed emicellulosa non totalmente convertite, che rimangono in soluzione come oligosaccaridi, ovvero polimeri costituiti da un numero variabile di monosaccaridi compreso tra 10 e 50. P

La determinazione di questi oligosaccaridi è stata eseguita utilizzando una metodica che prevede un'ulteriore attacco acido sull'idrolizzato ottenuto dalla prova catalitica, utilizzando una piccola quantità di acido solforico (H₂SO₄), che è in grado di depolimerizzare fino a monosaccaridi tutti gli oligomeri presenti in soluzione. Inizialmente viene misurato il pH del campione da trattare, ossia dell'idrolizzato ottenuto dalla prova catalitica, aggiungendo poi un volume opportuno di acido. La reazione di idrolisi è eseguita in autoclave a 121°C ad agitazione costante per un'ora; al termine della reazione, all'idrolizzato ottenuto si aggiunge CaCO₃ fino al raggiungimento della neutralità, procedendo poi alla sua analisi mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni dopo filtrazione.

Per considerare l'effetto degradativo che l'acido può avere sui monosaccaridi già presenti in soluzione, sono state eseguite prove di degradazione con una quantità nota di monosaccaride, eseguendo poi la reazione nelle medesime condizioni; questo ha permesso di determinare un fattore di correzione che poi è stato applicato a tutte le analisi. Per semplicità, si sono eseguite le prove correttive solamente su glucosio e xilosio, in quanto si è considerato che gli oligomeri della cellulosa portino esclusivamente alla formazione di glucosio, mentre per quanto riguarda gli oligomeri dell'emicellulosa si è considerata rilevante solamente la formazione di xilosio.

2.4 Analisi HPLC

L'analisi quantitativa dei prodotti di reazione è stata effettuata mediante cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC); lo strumento utilizzato è un sistema *HPLC Agilent 1260 Infinity Series* dotato di un iniettore manuale con un *loop* calibrato da 20 μ l.

Colonna e rivelatore utilizzati per l'analisi dipendono dalla natura dei prodotti da determinare:

- per i monosaccaridi è stata utilizzata una colonna *Agilent Hi-Plex Pb* (lunghezza = 30 cm, diametro 7.7, dimensione particellare = 8 μ m), la cui fase stazionaria è costituita da un copolimero divinilbenzene-stirene funzionalizzato con ioni Pb^{2+} ; la colonna viene termostata a 80°C e come eluente si utilizza un flusso di 0,6 ml/min di acqua UPP. La rilevazione dei prodotti avviene mediante un rivelatore ad indice di rifrazione (RID), termostato a 40°C;
- per i prodotti di degradazione degli zuccheri, come acidi organici e furani, è stata utilizzata una colonna *Phenomenex Rezex ROA-H* (lunghezza = 30 cm, diametro = 7.,7, dimensione delle particelle = 8 μ m), la cui fase stazionaria è costituita da un copolimero divinilbenzene-stirene funzionalizzato con ioni H^+ ; la colonna viene termostata a 60°C e come eluente si utilizza un flusso di 0,6 ml / min di una soluzione di H_2SO_4 0,0025M. La rilevazione dei prodotti avviene mediante un rivelatore a matrice a raggi UV (UV-DAD), registrando l'assorbanza a 253, 205, 192 nm; a questi valori di lunghezza d'onda si verifica il maggiore assorbimento dei prodotti da determinare.

2.5 Espressione dei Risultati

Le prestazioni catalitiche ottenute nell'idrolisi della lignocellulosa sono espresse in termini di percentuale in massa, come riportato nelle seguenti equazioni:

- Conversione del substrato

$$X \text{ lignocellulosa} = \frac{m \text{ lignocellulosa caricata} - m \text{ lignocellulosa residua}}{m \text{ lignocellulosa caricata}} \cdot 100$$

- Resa in monosaccaridi e prodotti di degradazione

$$Y \text{ prodotto} = \frac{m \text{ prodotto}}{m \text{ lignocellulosa caricata}} \cdot 100$$

- Resa in oligomeri

$$Y \text{ oligomeri da cellulosa} = \frac{m \text{ glucosio totale} - m \text{ glucosio idrolizzato}}{m \text{ lignocellulosa caricata}} \cdot 100$$

$$Y \text{ oligomeri da emicellulosa} = \frac{m \text{ xylosio totale} - m \text{ xylosio idrolizzato}}{m \text{ lignocellulosa caricata}} \cdot 100$$

3. Risultati e Discussione

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di sintetizzare nuovi catalizzatori a base di fosfato di niobio e valutarne poi le prestazioni nella reazione di idrolisi delle biomasse lignocellulosiche.

Diversi studi hanno mostrato come catalizzatori a base di fosfato di niobio mostrino buone proprietà catalitiche in questo tipo di reazione, grazie alla grande quantità di siti acidi che contengono, sia di tipo Lewis che di tipo Brønsted.⁶¹

In questo capitolo verranno presentati i risultati relativi alla caratterizzazione dei catalizzatori sintetizzati e ai test di reattività. In particolare, si cercherà di spiegare la relazione tra i risultati di questi test e le caratteristiche chimico-fisiche dei catalizzatori utilizzati.

3.1 Caratterizzazione delle biomasse lignocellulosiche

Sono stati effettuati test di caratterizzazione sui sette substrati utilizzati per andare a quantificare il contenuto di cellulosa, emicellulosa e lignina. I risultati ottenuti, in termini di massa percentuale, sono mostrati in figura 3.1:

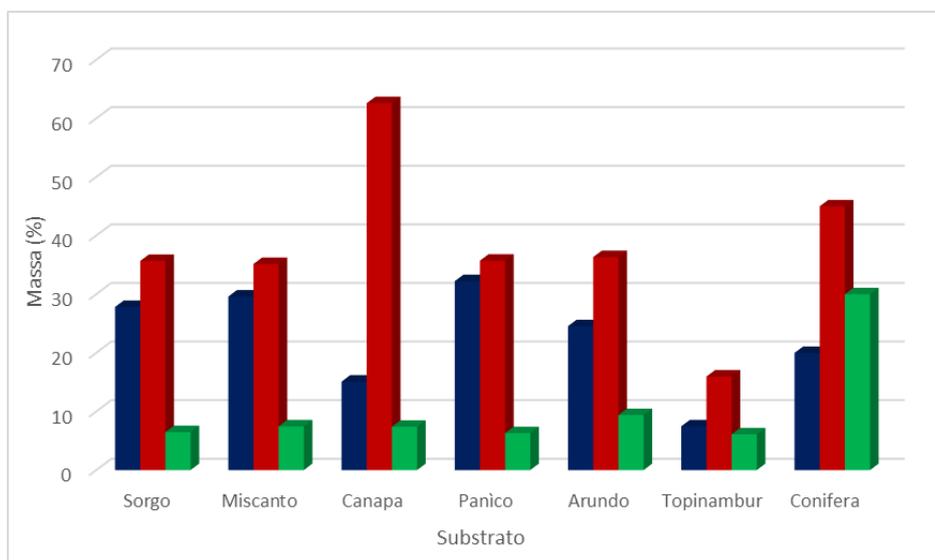


Figura 3.1: Grafico di composizione dei legni (composizione percentuale in ordinata), in blu (■) è indicata la frazione emicellulosica, in rosso (■) è indicata la frazione cellulosa ed in verde (■) la frazione di lignina.

I risultati dei test di caratterizzazione delle biomasse in esame mostrano come le composizioni in termini di cellulosa, emicellulosa e lignina, siano molto differenti da substrato a substrato. Ciò comporta, a parità di catalizzatore utilizzato, una notevole diversificazione delle prestazioni nella reazione di idrolisi acida delle biomasse: infatti, data l'elevata cristallinità della cellulosa, i substrati che presentano la quantità maggiore risulteranno più difficilmente idrolizzabili.

3.2 Caratterizzazione dei sistemi catalitici

Come descritto nel paragrafo 2.1, sono stati sintetizzati quattro diversi tipi di niobio fosfato, caratterizzati poi utilizzando diverse tecniche: determinazione dell'area superficiale (BET), desorbimento in programmata di temperatura, diffrazione dei raggi X, XRF. I quattro catalizzatori confrontati e le differenze nei metodi di sintesi sono le seguenti:

- Nb/P/O 1 sintetizzato con metodo idrotermale in acqua;
- Nb/P/O 2 sintetizzato con metodo idrotermale in etanolo;
- Nb/P/O 3 sintetizzato senza templante;
- Nb/P/O 4 sintetizzato senza metodo idrotermale in etanolo.

Determinazione dell'area superficiale (BET)

I valori di area superficiale specifica dei catalizzatori analizzati sono riportati in tabella 3.1:

Sistema Catalitico	Area Superficiale Specifica (m ² /g)
Nb/P/O 1	140 ±10
Nb/P/O 2	160 ± 10
Nb/P/O 3	0
Nb/P/O 4	30 ± 5

Tabella 3.1: Valori di area Superficiale specifica dei 4 catalizzatori.

Come si osserva in tabella 3.1, i quattro catalizzatori in esame presentano valori di area superficiale specifica molto diversi tra loro; in particolare, si può osservare che: l'utilizzo di un template organico nella seconda fase di sintesi dei sistemi a base di niobio fosfato, è fondamentale per lo sviluppo di una struttura porosa, come dimostra l'assenza di area superficiale del Nb/P/O 3; inoltre, anche lo sviluppo di condizioni idrotermali durante la fase di formatura del catalizzatore ha un ruolo importantissimo, come si osserva dai valori molto diversi di area superficiale tra il Nb/P/O 4 e i sistemi 1 e 2. Infine, si può anche affermare che il solvente in cui avviene la sintesi non ha una grossa influenza sulla porosità di questi sistemi, infatti Nb/P/O 1 e Nb/P/O 2, pur essendo stati sintetizzati rispettivamente in acqua ed in etanolo, hanno valori di area superficiale paragonabili.

Diffrazione a Raggi X

Le analisi di diffrazione a raggi X permettono di individuare le diverse fasi cristalline all'interno della struttura catalitica. I pattern delle analisi XRD per i quattro catalizzatori sintetizzati sono mostrati in figura 3.2:

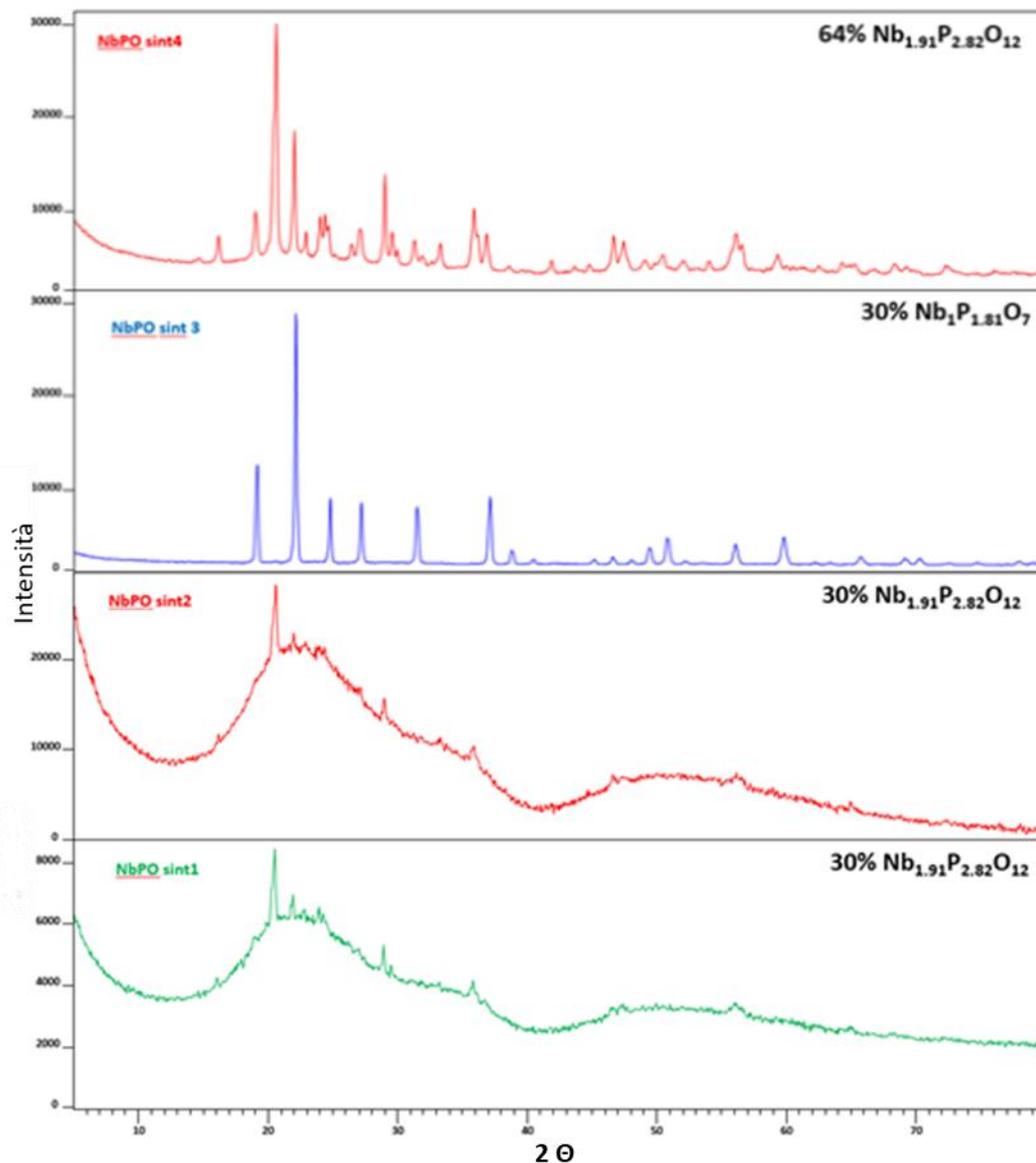


Figura 3.2: Diffattogrammi XRD dei diversi catalizzatori.

Come ci si poteva attendere, dall'analisi dei diffattogrammi riportati in figura, è possibile osservare come la seconda fase di sintesi dei sistemi a base di niobio fosfato, ossia la formatura, abbia un effetto determinante anche sulla struttura cristallina; infatti il sistema sintetizzato senza il template (Nb/P/O 3) presenta un pattern completamente diverso da quello degli altri tre sistemi, in cui invece è stato utilizzato il template: infatti il sistema 3 presenta il picco principale a 22° e da letteratura è possibile attribuire questo pattern ad una fase di composizione $\text{Nb}_1\text{P}_{1.81}\text{O}_7$ ⁶².

Gli altri sistemi invece presentano il picco principale a 20°, che da letteratura è possibile attribuire al pattern della fase cristallina $\text{Nb}_{1.9}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ ⁶². Questi sistemi

poi si diversificano tra loro per la percentuale di fase amorfa: infatti si può osservare come per il Nb/P/O 4 la fase amorfa sia meno presente che nei sistemi 1 e 2, e anche questo effetto può essere attribuito alla fase di formatura del catalizzatore: infatti, lo sviluppo di condizioni idrotermali durante la fase di formatura di questi due ultimi sistemi, consentono la formazione di una struttura porosa più pronunciata, che porta perciò ad una maggiore deformazione del reticolo cristallino di base, e quindi ad una maggiore presenza di fase amorfa nel catalizzatore.

Fluorescenza a Raggi X (XRF)

Le analisi XRF effettuate hanno permesso di ottenere i rapporti molari P/Nb dei quattro catalizzatori analizzati. I risultati ottenuti sono mostrati in tabella 3.2.

Sistema Catalitico	Rapporto molare P/Nb
Nb/P/O 1	0.60 ± 0.05
Nb/P/O 2	0.90 ± 0.05
Nb/P/O 3	1.10 ± 0.05
Nb/P/O 4	0.90 ± 0.05

Tabella 3.2: Rapporto molare fosforo/niobio dei quattro catalizzatori analizzati mediante XRF.

I risultati ottenuti dalle analisi XRF, mostrano come il tipo di solvente utilizzato per la sintesi dei sistemi di niobio fosfato, abbia un effetto molto importante sulla determinazione del rapporto molare dei due elementi principali: infatti, si può osservare che i catalizzatori sintetizzati in etanolo (Nb/P/O 2-3-4) presentano rapporto molare P/Nb confrontabile tra loro, prossimo all'equimolarità tra i due elementi; ciò è appunto concorde con quanto riportato in letteratura, che per i sistemi di niobio fosfato prevede una fase principale di tipo NbOPO₄⁶³.

Il sistema Nb/P/O 1, ossia quello sintetizzato in acqua, mostra invece un eccesso di niobio nella sua composizione; questo può essere dovuto appunto

alla sintesi in acqua: infatti, in un solvente protico molto forte come l'acqua, il precursore di niobio utilizzato, ossia il NbCl_5 , subisce una parziale idrolisi e precipita sotto forma di niobio ossido (Nb_2O_5), il quale è impossibile da separare dal niobio fosfato, portando così appunto ad un eccesso di niobio nel sistema finale.

Spettroscopia EDS

Le analisi di spettroscopia EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) sfruttano l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione per andare a determinare il rapporto fosforo/niobio. I risultati delle analisi eseguite sui quattro catalizzatori sintetizzati sono mostrati in tabella 3.3:

Sistema Catalitico	Rapporto Molare P/Nb
Nb/P/O 1	1.10 ± 0.05
Nb/P/O 2	1.30 ± 0.05
Nb/P/O 3	2.50 ± 0.05
Nb/P/O 4	1.50 ± 0.05

Tabella 3.3: Rapporto molare fosforo/niobio dei quattro catalizzatori analizzati mediante EDS.

Dai risultati delle analisi EDS effettuate, è possibile osservare come questi mostrino per i quattro sistemi sintetizzati valori di niobio/fosfato molto diversi da quelli ottenuti con analisi XRF: più precisamente, tutti e quattro i campioni presentano un eccesso di fosforo non osservato dalle analisi XRF. Questo effetto può essere in parte spiegato considerando una sottostima del contributo di niobio durante l'analisi: infatti, la riga spettrale del niobio e quella del fosforo risultano essere parzialmente sovrapposte tra loro, ma, essendo quest'ultima più intensa, può portare ad una parziale copertura di quella del niobio.

D'altro canto, si deve però anche sottolineare come il rapporto molare fosforo/niobio per i sistemi Nb/P/O 1-2-4, sia pressoché concorde con la

composizione della fase cristallina indicata dal pattern di diffrazione a raggi X di questi catalizzatori, e con il largo eccesso di fosforo (10:1 in peso rispetto al niobio) utilizzato in fase di sintesi.

Infine, per quanto riguarda il confronto dei dati EDS tra i vari catalizzatori analizzati, si può osservare come il sistema Nb/P/O 1 sia quello che presenta il rapporto molare più basso: ciò, come descritto nel paragrafo precedente, può essere dovuto alla presenza di niobio in forma di ossido, formatosi per idrolisi parziale del precursore di niobio.

Dai rapporti molar Fosforo / Niobio molto diversi da quelli ottenuti dalle analisi XRF, tuttavia, il sistema catalitico Nb/P/O 1 è sempre quello con rapporto molare minore, mentre il rapporto molare maggiore tra i quattro è sempre quello del Nb/P/O 3.

Desorbimento in Programmata di Temperatura (TPD)

Le analisi TPD mediante l'utilizzo di ammoniaca come molecola sonda, hanno permesso di determinare quantitativamente l'acidità dei catalizzatori sintetizzati. I risultati ottenuti sono mostrati in tabella 3.4:

Sistema Catalitico	Concentrazione dei siti acidi (mmol/g)
Nb/P/O 1	0.50 ± 0.05
Nb/P/O 2	0.26 ± 0.05
Nb/P/O 3	0.03 ± 0.01
Nb/P/O 4	0.39 ± 0.05

Tabella 3.4: Concentrazione dei siti acidi dei quattro sistemi catalitici.

Si osserva come i quattro sistemi catalitici presentino acidità totalmente diverse, che andranno ad influenzarne le prestazioni durante la reazione di idrolisi acida. In particolare, si può osservare come il sistema Nb/P/O 1 risulti essere il sistema più acido, mentre il sistema Nb/P/O 3 risulta avere un'acidità praticamente nulla:

si può perciò affermare che la fase di formatura con templante durante la sintesi dei catalizzatori a base di niobio fosfato, non incide solo sugli aspetti strutturali, ma è anche fondamentale per sviluppare proprietà acide.

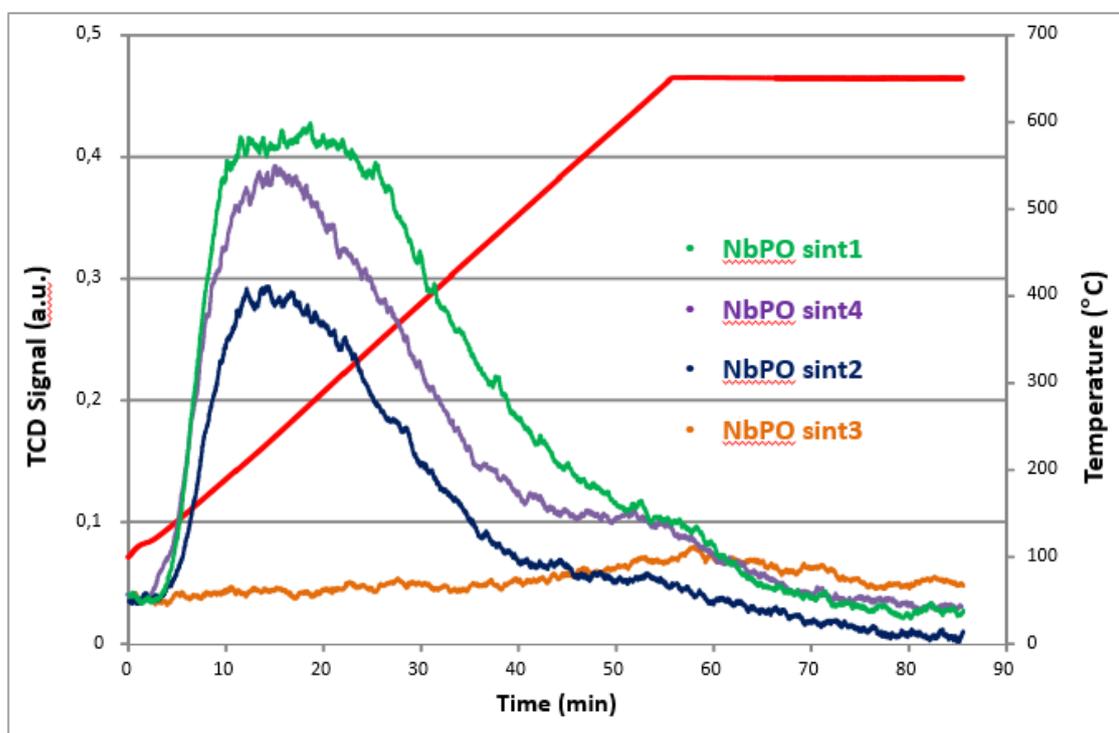


Figura 3.3: Andamento del desorbimento di ammoniaca in funzione della temperatura per i quattro sistemi catalitici.

Dal grafico riportato in figura 3.3, che mostra l'andamento del desorbimento di ammoniaca in funzione della temperatura, si può ricavare la forza dei siti acidi presenti nei sistemi analizzati. Nonostante i risultati mostrati in tabella 3.4, che mostrano concentrazioni di siti acidi molto diverse, si osserva come i sistemi Nb/P/O 1-2- 4 abbiano profili di desorbimento simili, che evidenziano la presenza di siti acidi a forza medio-bassa, mentre non si osserva la presenza di picchi caratteristici di siti acidi forti; inoltre, il risultato precedente, che mostrava come Nb/P/O 3 avesse concentrazione dei siti acidi nulla, è confermato da questo profilo di temperatura, che non evidenzia il desorbimento di ammoniaca, e quindi la presenza di siti acidi di alcun tipo.

Spettroscopia FT-IR in riflettanza diffusa (DRIFTS)

Le analisi in riflettanza diffusa nell'IR (DRIFT), sono state effettuate per determinare qualitativamente la presenza di siti acidi all'interno di due dei quattro sistemi catalitici presi in esame, in particolare NbPO 1 e NbPO 4, in quanto, come mostrato in precedenza dalle analisi TPD con ammoniaca, presentano acidità differenti. I risultati ottenuti sono mostrati in figura 3.4:

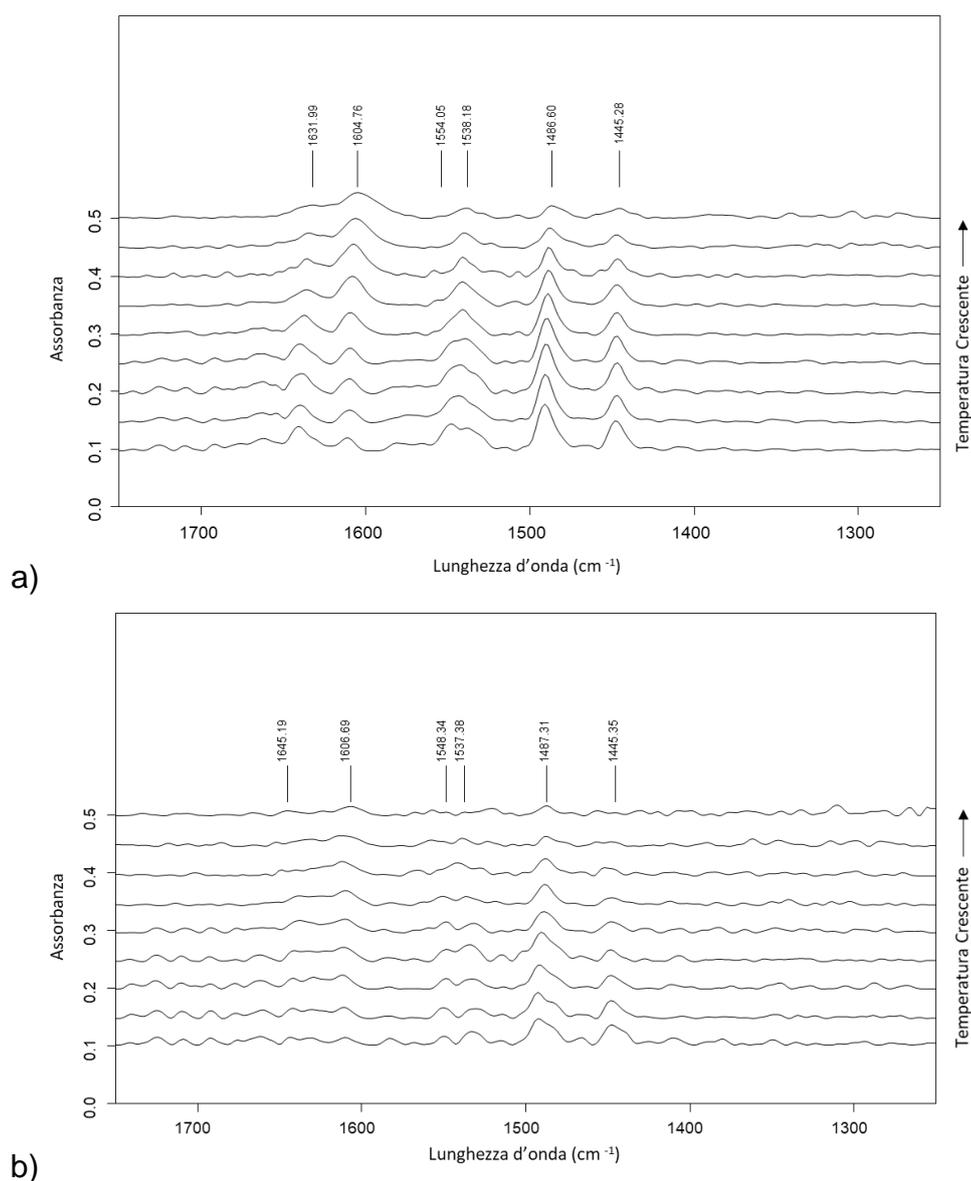


Figura 3.4: Analisi DRIFT su: a) NbPO 1; b) NbPO 4.

I risultati delle analisi DRIFT effettuate su NbPO 1 e NbPO 4 sono in accordo con quanto emerso dalle analisi di desorbimento in programmata di temperatura:

queste ultime, hanno infatti mostrato come il catalizzatore NbPO 1 presenti una maggiore quantità di siti acidi rispetto a NbPO 4. Inoltre, Le analisi DRIFT permettono anche di distinguere le diverse tipologie di siti acidi presenti nei due catalizzatori sintetizzati, ossia siti acidi di Lewis e di Brønsted, rispettivamente a 1487 e 1540 cm^{-1} : si osserva come essi siano meno intensi per il sistema catalitico NbPO 4, che risulta quindi meno acido di NbPO 1.

3.3 Prove di Reattività

Dopo aver determinato le caratteristiche chimico-fisiche dei catalizzatori, sono state effettuate prove di reattività sui diversi substrati lignocellulosici presi in esame, in modo tale da valutare come le proprietà descritte nel paragrafo precedente, influenzino l'andamento della reazione di idrolisi acida.

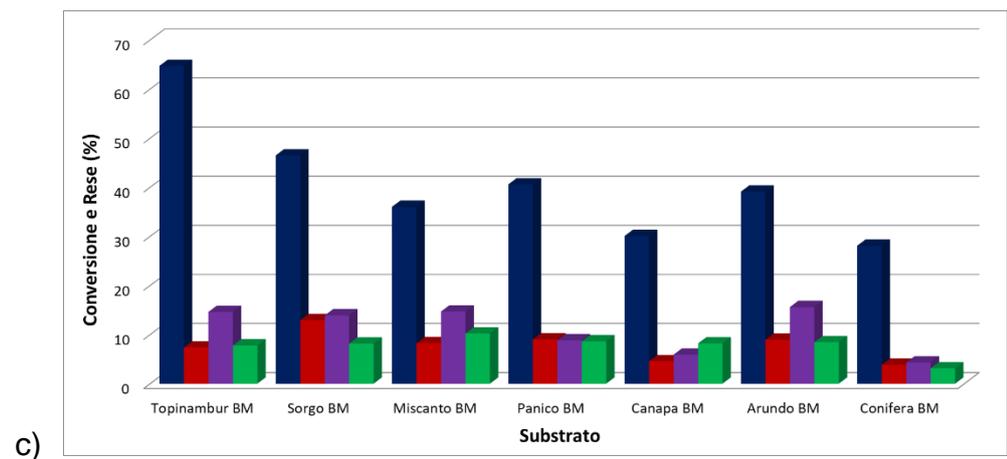
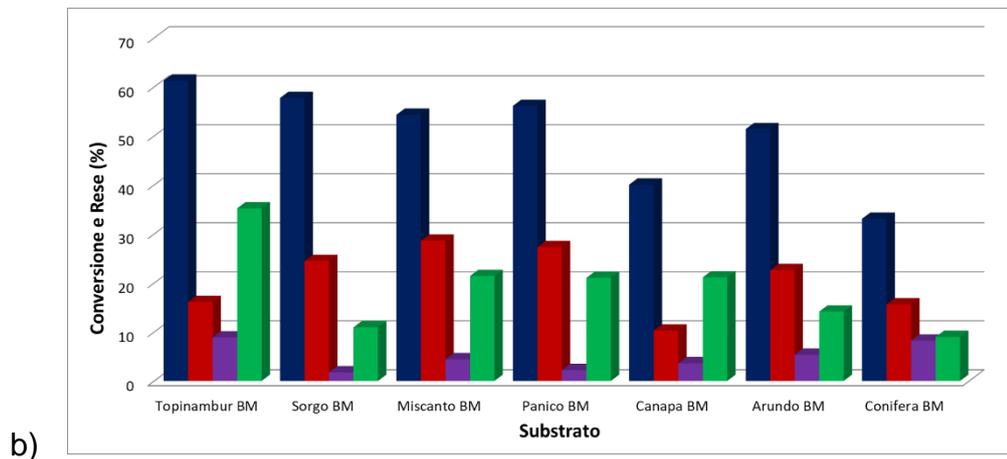
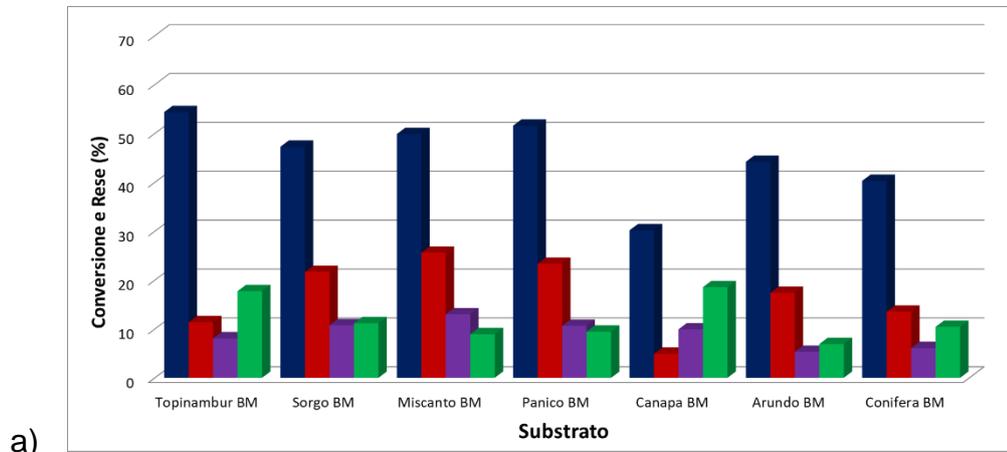
Inizialmente, sono state effettuate prove catalitiche con i quattro catalizzatori a base di niobio fosfato su diversi tipi di lignocellulosa, in maniera tale da verificare l'effetto che la composizione della biomassa ha sulle prestazioni catalitiche nella reazione di idrolisi. Successivamente a questo *screening* iniziale, si è scelto un particolare tipo di substrato lignocellulosico per effettuare prove di cinetica, ossia in funzione del tempo di reazione, per tutti e quattro i catalizzatori. Infine, sono state condotte prove di recupero e riutilizzo dei catalizzatori, per valutare la disattivazione di questi sistemi.

3.3.1 Idrolisi Acida dei Substrati Lignocellulosici

Le reazioni di idrolisi acida sono state eseguite a condizioni di reazione prestabilite ($T = 150^\circ\text{C}$, $t = 1\text{h}$) sui sette substrati lignocellulosici caratterizzati nel paragrafo precedente, ossia:

- Topinambur;
- Sorgo;
- Miscanto;
- Panico;
- Canapa;
- Arundo;
- Conifera.

Le prove sono state effettuate utilizzando i quattro sistemi catalitici sintetizzati a base di niobio fosfato. I risultati ottenuti sono i seguenti:



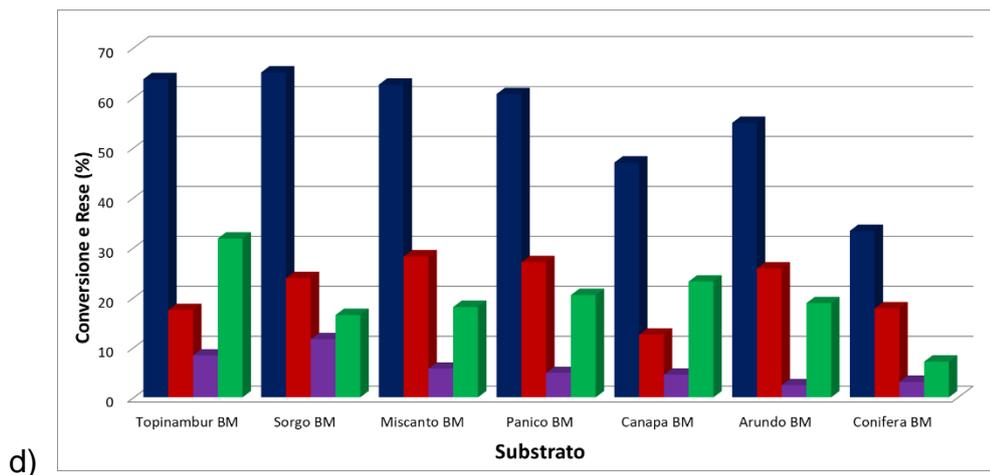


Figura 3.5: Idrolisi Acida di substrati lignocellulosici con: a) NbPO 1; b) NbPO 2; c) NbPO 3; d) NbPO 4. Legenda: ■ Conversione; ■ Rese monosaccaridi; ■ Rese oligomeri; ■ Rese prodotti successivi.

Come era atteso, dal confronto dei risultati riportati, è possibile osservare che le prestazioni catalitiche sono influenzate dalla composizione dei substrati, indipendentemente dal sistema catalitico utilizzato per l'idrolisi:

- la quantità di cellulosa presente, che è più difficile da idrolizzare rispetto all'emicellulosa, influenza il valore di conversione ottenuto: infatti, i substrati che ne contengono una percentuale maggiore, ossia la canapa, come mostrato in figura 3.1, forniscono valori di conversione inferiori;
- al contrario, la quantità di emicellulosa contenuta nel substrato lignocellulosico, influenza la distribuzione delle rese nei prodotti di idrolisi: infatti, i substrati che presentano un contenuto maggiore di questa frazione, come ad esempio il sorgo, presentano rese maggiori in monosaccaridi e prodotti successivi, grazie al fatto che l'emicellulosa è più facilmente idrolizzabile rispetto alla cellulosa;
- la frazione di lignina, che nelle condizioni da noi studiate non viene convertita, non mostra un'influenza significativa sulle prestazioni catalitiche.

Per quanto riguarda invece il confronto delle prestazioni in funzione del tipo di catalizzatore utilizzato, è utile per prima cosa eseguire un test di idrolisi dei sette substrati lignocellulosici in bianco, ossia nelle stesse condizioni di reazione

utilizzate per i test catalitici ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{h}$), ma senza la presenza di catalizzatore: questo permette di valutare il contributo termico al processo di idrolisi. I risultati ottenuti dalla prova in bianco sono mostrati in Figura 3.6:

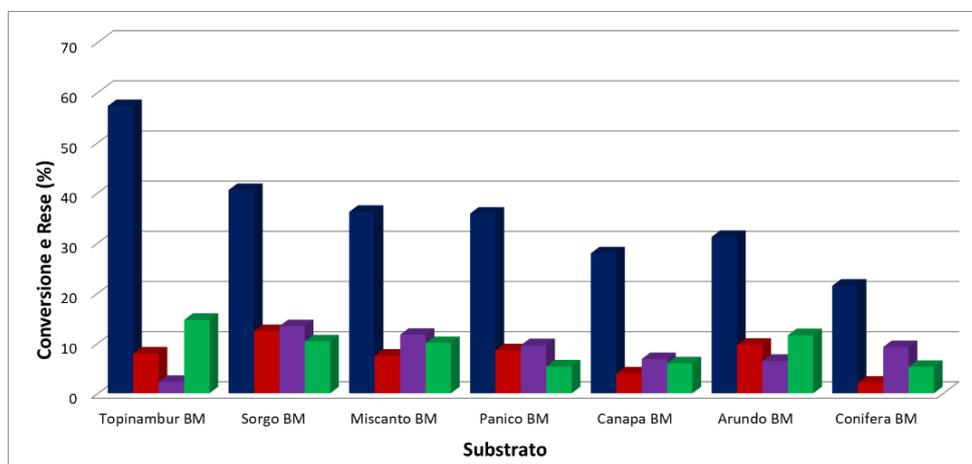


Figura 3.6: Reazioni di Idrolisi acida 1h 150°C senza catalizzatore. Legenda: ■ Conversione; ■ Rese monosaccaridi; ■ Rese oligomeri; ■ Rese prodotti successivi.

Innanzitutto, dal confronto dei dati ottenuti dalla prova in bianco con quelli del catalizzatore Nb/P/O 3, è possibile osservare che le prestazioni sono paragonabili tra loro; questo conferma quanto emerso dalla caratterizzazione acida per il sistema Nb/P/O 3: infatti, la quasi totale assenza di acidità mostrata da questo catalizzatore nell'analisi TPD con ammoniaca, fa sì che questo sistema non dia un reale contributo alla reazione di idrolisi dei substrati lignocellulosici, ma che le prestazioni ottenute siano dovute esclusivamente all'effetto termico.

Per quanto riguarda invece gli altri tre sistemi, si osserva come il sistema NbPO 1 fornisca prestazioni complessive inferiori ai sistemi NbPO 2 e 4, sebbene dalle analisi di caratterizzazione risulti essere il catalizzatore più acido. Questo può essere spiegato dal fatto che NbPO 1 è l'unico sistema catalitico ad essere sintetizzato in acqua, mentre gli altri sono sintetizzati in etanolo. Come è noto in letteratura⁶⁴, l'acqua tende a modificare l'acidità dei sistemi a base di metallo fosfato: in particolare, è stato dimostrato che il suo effetto è quello di trasformare i siti acidi di Lewis, in nuovi siti di tipo Brønsted. Si può perciò supporre che un'ulteriore effetto dell'acqua, sia quello di andare ad idrolizzare i legami Nb-P-O, con generazione *in-situ* di gruppi P-OH, che si comportano come siti acidi di

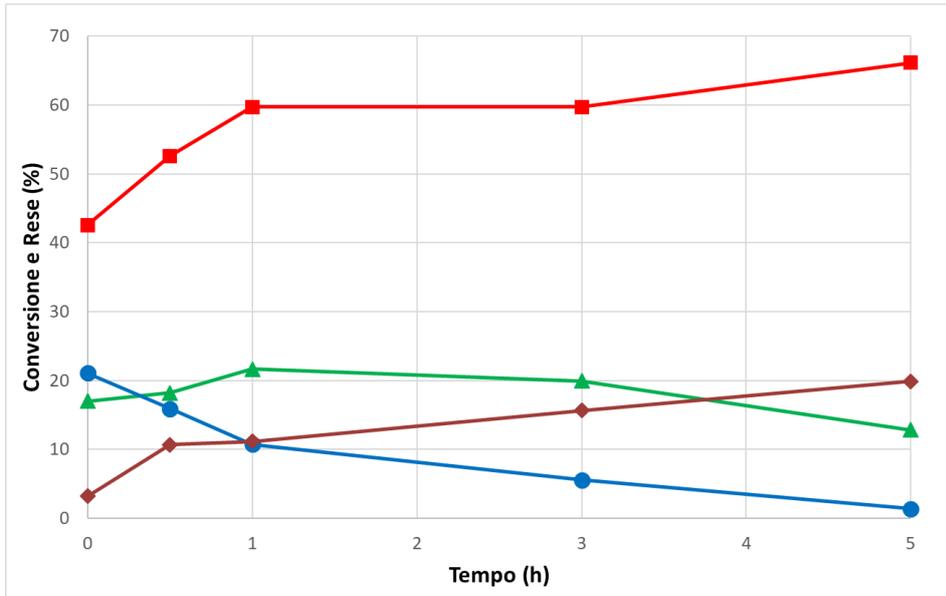
tipo Brønsted; questo andrebbe perciò a modificare l'acidità dei sistemi catalitici, aumentando sensibilmente la concentrazione di siti acidi, rispetto a quanto osservato dall'analisi TPD con ammoniaca, eseguita sui catalizzatori prima della reazione in ambiente acquoso. Questo effetto poi risulterà essere sicuramente maggiore per i sistemi NbPO 2 e 4 rispetto al catalizzatore NbPO 1, in quanto questi sono stati appunto sintetizzati in etanolo, perciò non hanno subito fenomeni di idrolisi dei legami Nb-P-O già in fase di sintesi: in questo modo si può supporre che l'acidità di questi due sistemi sia maggiore di quanto emerso dalle analisi TPD con ammoniaca, risultando così maggiore anche di quella nel catalizzatore NbPO 1, in accordo con quelle che sono le prestazioni nella reazione di idrolisi.

3.3.2 Prove cinetiche di reattività

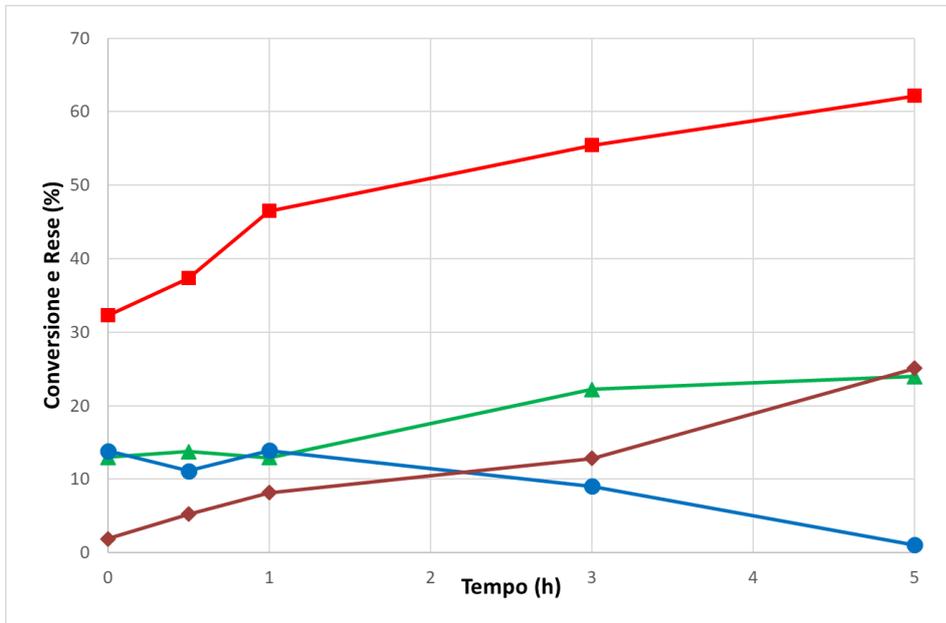
Successivamente allo studio descritto nel paragrafo precedente condotto sull'idrolisi delle diverse biomasse, sono state condotte prove di reattività a tempi di reazione variabili, in modo tale da valutare l'effetto che ha il tempo di reazione sulle prestazioni catalitiche. La biomassa scelta per la conduzione di queste prove è il sorgo: infatti, questo è risultato essere, dalle prove precedenti, la biomassa più facilmente idrolizzabile, grazie alla sua composizione in emicellulosa.

Le prove di reazione sono state effettuate su tutti e quattro i sistemi catalitici sintetizzati, per valutare se l'impiego di un tempo di reazione maggiore può andare a favorire l'utilizzo di Nb/P/O che presentano minore acidità.

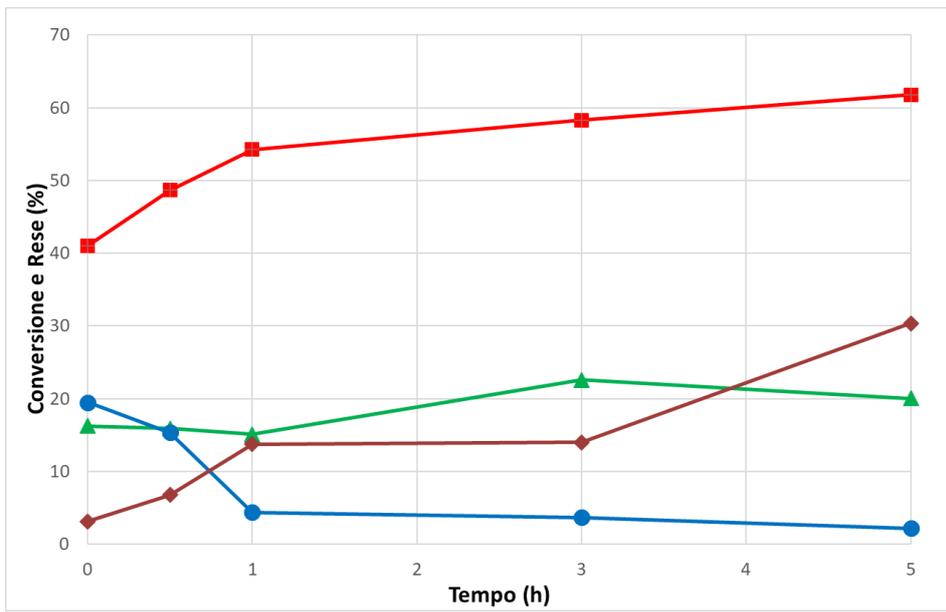
I risultati di queste prove sono mostrati di seguito:



a)



b)



c)

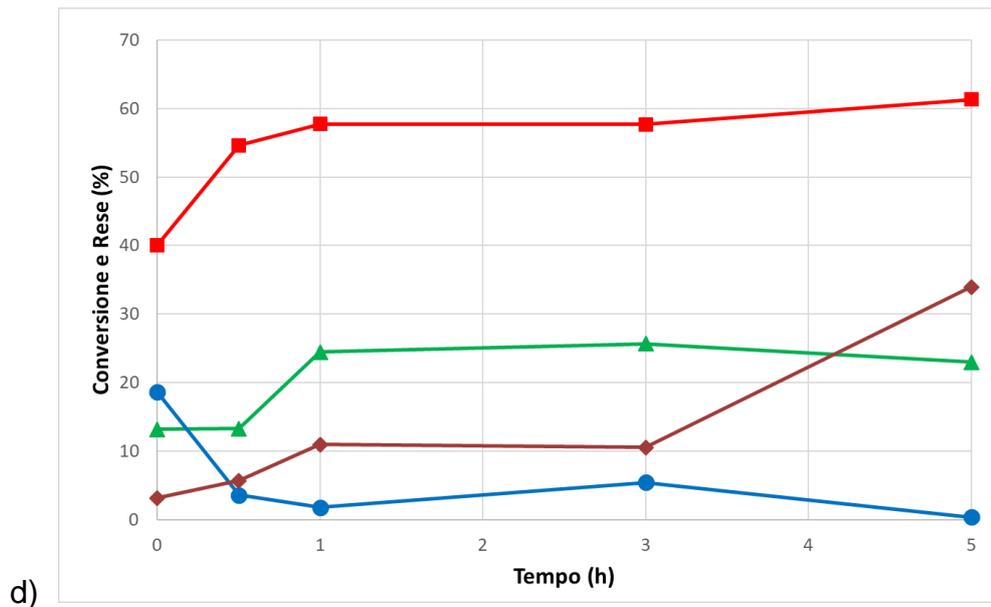


Figura 3.7: Prove cinetiche di reattività per: a) NbPO 1; b) NbPO 2; c) NbPO 3; d) NbPO 4.

Legenda: ■ Conversione; ▲ Rese monosaccaridi; ● Rese oligomeri; ◆ Rese prodotti successivi.

I grafici riportati in figura, mostrano gli andamenti di conversione e rese in monosaccaridi, oligomeri e prodotti successivi in funzione del tempo di reazione. Essi rispecchiano il meccanismo di reazione per l'idrolisi di substrati lignocellulosici; infatti si osserva che:

- gli oligomeri presentano il massimo della resa al tempo zero di reazione, indice del fatto che sono necessari tempi di reazione più lunghi per depolimerizzare completamente la cellulosa e l'emicellulosa; i valori di resa in oligomeri tendono infatti a calare rapidamente all'aumentare del tempo, raggiungendo il minimo a 5 ore per ogni catalizzatore;
- per tutti e quattro i catalizzatori studiati, il massimo della resa in monosaccaridi si osserva a tempi di reazione medio-bassi, generalmente 1 o 3 ore, a seconda della forza acida del catalizzatore; queste tendono poi a calare a tempi maggiori, a causa della trasformazione dei monosaccaridi in prodotti successivi;
- le rese in prodotti successivi sono minime a tempi di reazione bassi, poi crescono progressivamente nel tempo, seguendo l'andamento del meccanismo di reazione dell'idrolisi; si nota infatti che, al raggiungimento del massimo di resa in monosaccaridi, le rese in prodotti successivi

subiscono un notevole incremento dovuto alla trasformazione degli zuccheri, che sono presenti in massima quantità, appunto in prodotti successivi;

L'andamento delle conversioni è crescente nel tempo, arrivando ad un massimo di circa il 60% per tutti e quattro i catalizzatori a 5 ore di reazione, valore che rappresenta appunto la somma delle frazioni cellulosiche ed emicellulosiche del sorgo, come mostrato in figura 3.1. Come in precedenza, per andare a valutare come l'effetto termico influenzi l'andamento della reazione di idrolisi acida nel tempo, è stata effettuata una prova cinetica di reattività in bianco, ossia in assenza di catalizzatore, ottenendo i risultati mostrati in Figura 3.8:

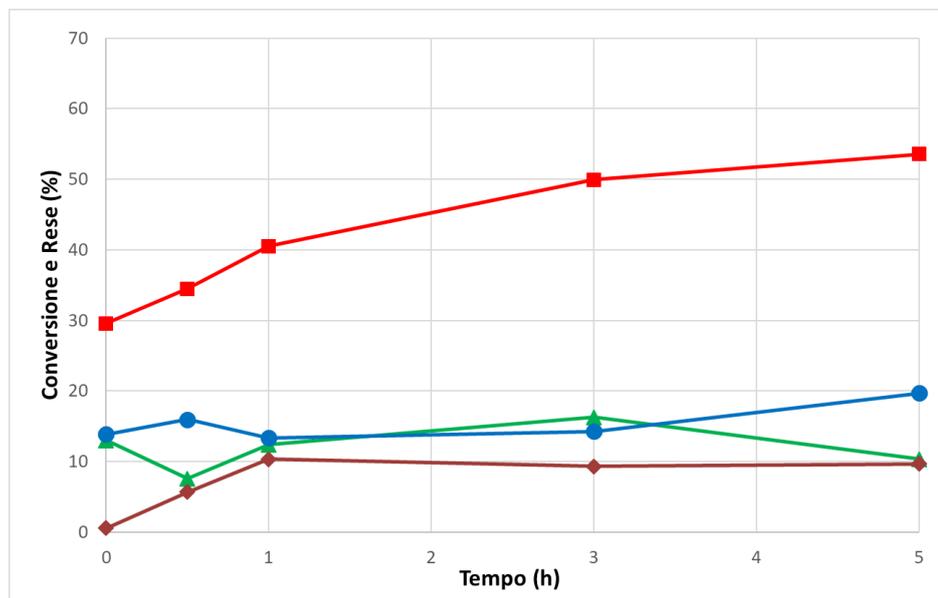


Figura 3.8: Cinetica substrato lignocellulosico senza catalizzatore. Legenda: ■ Conversione; ▲ Rese monosaccaridi; ● Rese oligomeri; ◆ Rese prodotti successivi.

Come è possibile osservare dal grafico, si può affermare che le proprietà acide dei sistemi catalitici a base di niobio fosfato hanno un effetto determinante anche sugli andamenti in funzione del tempo di conversione e rese per la reazione di idrolisi. Dalla prova in bianco, emerge che il solo effetto termico non è sufficiente per depolimerizzare completamente la lignocellulosa: infatti la presenza di oligomeri rimane significativa anche a tempi lunghi di reazione, comportando così valori più bassi per le rese in monosaccaridi ed oligomeri; inoltre, anche la

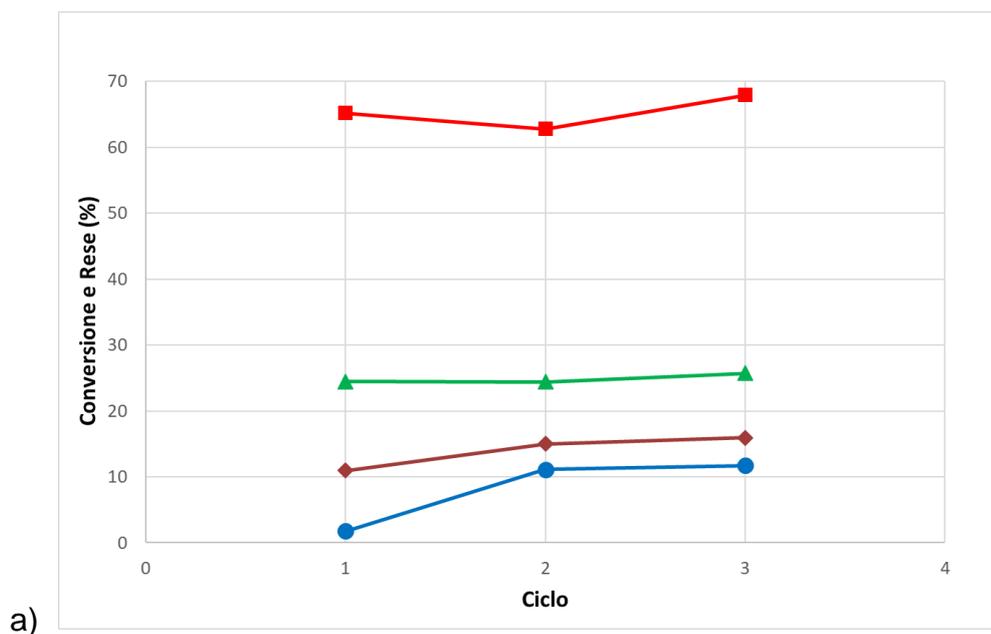
conversione, che aumenta progressivamente nel tempo, non raggiunge entro le 5 ore di reazione il valore massimo di circa il 60% ottenuto con l'utilizzo dei catalizzatori. Perciò si può appunto affermare che le peculiarità acide dei sistemi a base di niobio fosfato, sono fondamentali per migliorare le prestazioni della reazione di idrolisi.

L'effetto positivo delle proprietà acide emerge anche confrontando tra loro i diversi sistemi catalitici sintetizzati; il Nb/P/O 3, che, come emerso dalle caratterizzazioni, ha un'acidità praticamente nulla, mostra un andamento complessivo per la reazione di idrolisi più lento, ossia, essendo meno attivo, richiede un maggior tempo di reazione per arrivare alle stesse prestazioni ottenute con gli altri sistemi: infatti, questo catalizzatore, a tempi lunghi di reazione, rispetto ai sistemi Nb/P/O 1-2-4, presenta una resa più elevata in oligomeri e monosaccaridi, ossia in quelli che sono i prodotti primari dell'idrolisi, a discapito ovviamente della formazione dei prodotti successivi, che infatti presenta una resa più bassa.

Per quanto riguarda invece le differenze di acidità tra gli altri tre sistemi sintetizzati, i risultati ottenuti confermano l'ipotesi formulata in precedenza, relativa all'effetto dell'acqua sull'acidità dei sistemi NbPO 2 e 4, ossia l'idrolisi dei gruppi Nb-P-O a formare nuovi siti acidi di tipo Brønsted P-OH, con conseguente aumento della concentrazione di siti acidi rispetto a ciò che emerge dall'analisi TPD con ammoniaca⁶⁴. Dalle prove cinetiche di reattività si osserva infatti che, a tempi di reazione bassi, ossia compresi tra 0 e 1 ora, il sistema NbPO 1 fornisce le migliori prestazioni catalitiche in termini di resa nei prodotti di reazione, mentre, a tempi di reazione maggiori, il catalizzatore NbPO 4 è quello che presenta le rese maggiori: si può infatti assumere che un'ora di reazione, sia il tempo necessario per "l'attivazione" dei sistemi NbPO 2 e 4, ossia il tempo in cui si esercita l'effetto dell'acqua, portando così questi sistemi ad avere un'acidità totale maggiore di quella del catalizzatore NbPO 1, e di conseguenza migliori prestazioni nella reazione di idrolisi della lignocellulosa.

3.3.3 Prove di Recupero

Infine, dopo aver osservato come le prove cinetiche di reattività rispecchino l'andamento del meccanismo di reazione, sono state effettuate prove di recupero del catalizzatore, in modo tale da valutare l'effetto della disattivazione sui sistemi catalitici nella reazione di idrolisi. Queste prove sono state effettuate su due dei quattro catalizzatori sintetizzati, in particolare su Nb/P/O 2 e 4, che sono quelli che hanno fornito le migliori prestazioni in termini di conversione e rese in monosaccaridi e prodotti successivi, utilizzando un tempo di reazione di 3 ore, che dalle prove precedenti è risultato essere quello ottimale. Dopo ogni prova, il recupero del catalizzatore è stato eseguito mediante calcinazione in muffola a 750°C per 12 ore, in maniera tale da eliminare sia la parte di substrato non convertito che i residui carboniosi (umine) che si sono depositati sulla superficie. I risultati delle prove di recupero sono mostrati di seguito:



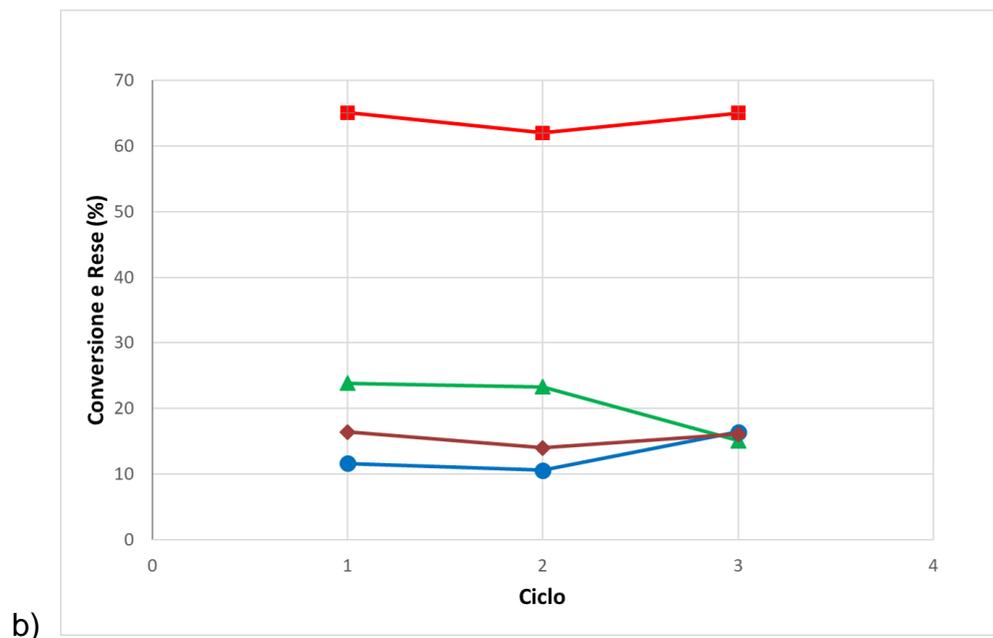


Figura 3.9: Prove di recupero su: a) Nb/P/O 2; b) Nb/P/O 4.. Legenda: ■ Conversione; ▲ Rese monosaccaridi; ● Rese oligomeri; ◆ Rese prodotti successivi.

I risultati delle prove di recupero mostrano come la conversione, dopo 3 cicli di reazione, rimanga pressoché costante per entrambi i catalizzatori. Per quanto riguarda invece le rese, si può osservare che il sistema Nb/P/O 2 non manifesta fenomeni di disattivazione, in quanto appunto al terzo ciclo di reazione, le rese nei vari prodotti sono praticamente costanti. Il catalizzatore Nb/P/O 4 invece, già al terzo ciclo mostra un aumento della resa in oligomeri, con conseguente diminuzione di quella in monosaccaridi; si può perciò affermare che questo catalizzatore, già al terzo di ciclo di reazione non sia più sufficiente attivo per convertire completamente gli oligomeri formati in monosaccaridi, e che quindi vada incontro a fenomeni di disattivazione.

4. Conclusioni

Il lavoro svolto durante il mio lavoro di tesi si è concentrato sullo studio e lo sviluppo di nuovi sistemi catalitici eterogenei a base di fosfato di niobio per la trasformazione di biomasse lignocellulosiche in *chemicals*, al fine di contribuire allo sviluppo di un modello di produzione sostenibile, in grado di sostituire l'industria convenzionale, basata sull'utilizzo di risorse di origine fossile. In particolare sono stati condotti studi su quattro sistemi catalitici a base di NbPO, che si distinguono tra loro per il diverso metodo di sintesi, e quindi diverse proprietà finali.

Tutte le prove effettuate hanno mostrato come la presenza di siti acidi all'interno dei catalizzatori sintetizzati sia fondamentale per l'andamento della reazione di idrolisi acida. Il catalizzatore più acido è risultato essere NbPO 1, sintetizzato in acqua, sia dalle prove di desorbimento in programmata di temperatura sia dalle analisi DRIFT: esso fornisce infatti le prestazioni migliori in termini di resa a tempi brevi di reazione, ossia vicini allo zero.

Il catalizzatore peggiore è risultato essere invece NbPO 3, il quale non presenta una propria acidità; questo è stato confermato anche dalle analisi in bianco, ossia in assenza di catalizzatore, che hanno mostrato risultati simili a quelli ottenuti in presenza di questo catalizzatore.

A tempi brevi di reazione, NbPO 2 e 4 hanno portato ad avere prestazioni inferiori a quelle ottenute con NbPO 1, tendenza che si è però invertita per tempi di reazione più lunghi; questo fa ipotizzare che il solvente utilizzato durante la sintesi del catalizzatore giochi un ruolo importante per quanto riguarda la distribuzione dei siti acidi all'interno del sistema catalitico: tra i quattro catalizzatori sintetizzati, infatti, Nb/P/O 1 è stato l'unico sintetizzato utilizzando acqua come solvente, mentre per gli altri sono stati preparati utilizzando etanolo. È quindi possibile che l'acqua presente nell'ambiente di reazione abbia effetto sulla concentrazione di siti acidi presenti nel catalizzatore, a conferma di quanto osservato in studi precedenti, che hanno mostrato come in ambiente acquoso avvenga una trasformazione dei siti acidi di Lewis in siti acidi di Brønsted. Si può infatti ipotizzare che l'acqua vada ad idrolizzare parte dei legami Nb-P-O presenti nei catalizzatori sintetizzati, portando così alla formazione di gruppi P-OH, che

agiscono da nuovi siti acidi di tipo Brønsted, aumentando perciò la concentrazione totale di siti acidi; questo effetto dell'acqua risulta essere molto più incisivo per i sistemi NbPO sintetizzati in etanolo, ossia 2 e 4, in quanto appunto non hanno subito, se non in maniera molto inferiore, fenomeni di idrolisi già in fase di sintesi.

Le prove di reattività hanno permesso inoltre di definire le caratteristiche dei substrati lignocellulosici in esame. Innanzitutto, si è osservato come i substrati più facilmente idrolizzabili siano quelli che presentano una minore concentrazione di cellulosa, che, essendo cristallina, risulta più difficilmente disgregabile, o una bassa quantità di lignina, che non viene attaccata dai catalizzatori utilizzati. Di contro perciò, le biomasse migliori sono risultate essere quelle con una frazione emicellulosica prevalente, in quanto essa risulta facilmente idrolizzabile (sorgo, miscanto e arundo). Queste permettono di ottenere buoni risultati sia per quanto riguarda la produzione di monosaccaridi, che per quanto riguarda la produzione di prodotti successivi.

Dalle prove cinetiche di reazione, effettuate sul sorgo in quanto è risultato essere il substrato più facilmente idrolizzabile, si è osservato come il tempo ottimale per condurre la reazione sia di tre ore: infatti, al tempo zero i prodotti favoriti sono gli oligomeri, mentre a bassi tempi di reazione è favorita la produzione di monosaccaridi; al raggiungimento della massima concentrazione di questi ultimi, si osserva un incremento della concentrazione di prodotti successivi, confermando quindi quello che è il meccanismo della reazione di idrolisi acida delle biomasse lignocellulosiche.

Nell'ottica di creare un processo produttivo ideale, sarebbe inoltre molto importante trovare un metodo di valorizzazione delle umine, prodotti indesiderati la cui concentrazione cresce all'aumentare del tempo di reazione, che vengono inevitabilmente prodotte.

Infine, le prove di recupero, effettuate sui due sistemi catalitici che hanno fornito prestazioni migliori (NbPO 2 e 4), hanno mostrato come il primo non presenti disattivazione, quindi diminuzione di conversione e rese, dopo il terzo ciclo di riutilizzo, mentre il secondo mantiene valori costanti per i primi due cicli, per poi iniziare a disattivare.

5. Riferimenti

-
- ¹ P. Fornasiero, M. Graziani, *Renewable Resources and Renewable Energy*, CRC press, 2012.
- ² F. Cavani, S. Albonetti, F. Basile, A. Gandini, *Chemicals and Fuels From Bio-based Building Blocks*, Wiley-VCH, 2016.
- ³ B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH, 2010.
- ⁴ R. Luque, *Curr. Green Chem.*, 2015, **2**, 90-95.
- ⁵ S. Rama Mohan, *Biores. Technol.*, 2016, **215**, 76-83.
- ⁶ S. Van de Vyver, L. Peng, J. Geboers, H. Schepers, F. De Clippel, C.J. Gommès, B. Goderis, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *Green Chemistry* 12 (2011) 1560–1563.
- ⁷ J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5266–5281.
- ⁸ S. G. Wettstein, D. M. Alonso, E. I. Gürbüz, J. A. Dumesic, *Curr. Opt. Chem. Eng.*, 2012, **1**, 218-224.
- ⁹ K. Shimizu, A. Satsuma, *Ener. Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3140-3153.
- ¹⁰ Van de Vyver S., Geboers J., Jacobs P.A., Sels B.F., *ChemCatChem* **2011**, **3**, 82-94.
- ¹¹ Dhepe P.L., Fukoka A., *ChemSusChem*, **2008**, **1**, 969-975.
- ¹² R. Rinaldi, F. Schüth, *Ener. Environ. Sci.*, 2009, **2**, 610-626.
- ¹³ P. Kumar, D. M. Barret, M. J. Delwiche, P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 3713-3729.
- ¹⁴ Kumar P, Barrett DM, Delwiche MJ, Stroeve P. *Ind Eng Chem Res.* 2009;48:3713–3729.
- ¹⁵ Agbor VB, Cicek N, Sparling R, Berlin A, Levin DB. *Biotechnol Adv.* 2011;29:675–685.
- ¹⁶ Viola E, Cardinale M, Santarcangelo R, Villone A, Zimbardi F. 2008;32:613–618.
- ¹⁷ Duff SJB, Murray WD. *Bioresour Technol.* 1996;55:1–33.
- ¹⁸ Ramos LP. *Quim Nov.* 2003;26:863–871.
- ¹⁹ Sridar V. *Curr Sci.* 1998;74:446–450.

-
- ²⁰ González G, Urrutia H, Roeckel M, Aspe E. J Chem Technol Biotechnol. 2005;157:151–157.
- ²¹ Us E, Perendeci NA. Chem Eng J. 2012;181–182:120–131.
- ²² Hayes D.J., Ross J., Hayes M.H.B., Fitzpatrick S., Biorefineries – Industrial processes and products. Wiley; 2006: 139-164.
- ²³ Stephanie G Wettstein, David Martin Alonso, Elif I Gu" rbu" z and James A Dumesic - Current Opinion in Chemical Engineering 2012, 1:218–224
- ²⁴ P. Calvini, Cellulose, 2005,**12**, 445-447.
- ²⁵ J. T. Edward, Chem. Ind., 1955, **3**, 1102-1104.
- ²⁶ T. P. Nevell, W. R. Upton, Carbohydr. Res., 1976, **49**, 163-174.
- ²⁷ B. Philipp, V. Jacopian, F. Loth, W. Hirte, G. Schultz, Adv. Chem. Ser., 1979, **181**, 127-143.
- ²⁸ X. Qian, M. R. Nimlos, D. K. Johnson, M. E. Himmel, Appl. Biochem. Biotechnol., 2005, **124**, 989-997.
- ²⁹ E. Palmqvist, B. Hahn-Hagerdal, Biores. Technol., 2000, **74**, 25-33.
- ³⁰ K. Freudenberg, G. Blomqvist, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1935, **68**,2070-2082.
- ³¹ H. G. Higgins, A. W. McKenzie, J. Polym. Sci., 1958, **32**, 247-252.
- ³² H. Krassig, J. Schurz, R. G. Steadman, K. Schliefer, W. Albrecht, M. Mohring, H. Schlosser, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2004.
- ³³ H. A. Krassig, Cellulose: Structure Accessibility and Reactivity Polymer Monographs, Gordon and Breach Science Publishers, 1992.
- ³⁴ B.G. Ranby, R.H. Marchessault, J.Polym. Sci., 1959, 36, 561-564
- ³⁵ J. Horvat, B. Klaic, B. Metelko, V. Sunjic, Tetra. Lett., 1985, **26**, 2111–2114.
- ³⁶ D. W. Rackemann, W. O. S. Doherty, Biofuels Bioprod. Bioref., 2011, **5**, 198-214.
- ³⁷ J. M. Lee, Y. C. Kim, I. T. Hwang, N. J. Park, Y. K. Hwang, J. S. Chang, J. S. Hwang, Biofuels, Bioproducts and Biorefineries, Wiley-VCH, 2008.
- ³⁸ S. McKibbins, J. F. Harris, J. F. Saeman, W. K. Neill, Forest Prod. J., 1962, **12**, 17-23.
- ³⁹ I. Van Zandvoort, Y. Wang, B. C. Rasrendra, E. R. H. Van Eck, P. C. A. Bruijnininx, H. J. Heeres, B. M. Weckhuysen, Chem. Sus. Chem., 2013, **6**, 1745-1758.
- ⁴⁰ S. K. R. Patil, C. R. F. Lund, Ener. & Fuels, 2011, **25**, 4745-4755.

-
- ⁴¹ S. P. Teong, G. Yi, Y. Zhang, *Green Chem.*, 2014, **16**, 2015-2026.
- ⁴² R. J. Van Putten, J. C. Van der Waal, E. De Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 1499-1597.
- ⁴³ A. Mukherjee, M. Dumont, V. Raghavan, *Biomass Bioenerg.*, 2015, **72**, 143-183.
- ⁴⁴ P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1538-1558.
- ⁴⁵ I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, P. L. Arias, *Catal. Today*, 2014, **234**, 42-58.
- ⁴⁶ T. Werpy, G. Petersen, National Renewable Energy Laboratory (NREL) Report, 2004.
- ⁴⁷ T. Wang, M. W. Nolte, B. H. Shanks, *Green Chem.*, 2014, **16**, 548-572.
- ⁴⁸ H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P.L. Dhepe, K. Kasai, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem* (2010) 440–443.
- ⁴⁹ T. Marzalletti, M.B. Valenzuela Olarte, C. Sievers, T.J. C. Hoskins, P. K. Agrawal, C.W. Jones, *Ind. Eng. Chem*, 2008,47,7131-7140
- ⁵⁰ G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 2008.
- ⁵¹ R. Rinaldi, F. Schuth, R. Palkovits, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 8047-8050.
- ⁵² P. Carniti, A. Gervasini, S. Biella, A. Auroux, *Catal. Today*, 2006, 118, 373–378.
- ⁵³ T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 2000, **151**, 233-243.
- ⁵⁴ M.P.Coughlan, *Biores Tech.* 1992, 39, 107.
- ⁵⁵ Y.P.Zhang, L. R. Lynd, *Biotechnol. Bioeng*, 2004, 88, 797-
- ⁵⁶ L.T. Fan, M. M. Gharpuray, Y. H. Lee, *Cellulose Hydrolysis*, Springer, 1987, Berlin.
- ⁵⁷ H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P. L. Dhepe, K. Kasai, K. Hara, A. Fukuoka, *Chem. Sus. Chem.*, 2010, **3**, 440-443.
- ⁵⁸ C. H. Zhou, X. Xia, C. X. Lin, D. S. Tong, J. Beltramini, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5588-5617.
- ⁵⁹ N. K. Mal, M. Fujiwara, *Chem. Commun.*, 2002, **22**, 2702–2703.
- ⁶⁰ Busa, G. *Phys Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1 (5), 723-736.

-
- ⁶¹ I. Nowak, M. Ziolek, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 3603–3624.
- ⁶² J. J. Zah-Letho, A. Verbaere, A. Jouanneaux, F. Taulelle, Y. Piffard, M. Tournoux, *J. Sol. Sta. Chem.*, 1995, **116**, 335-342.
- ⁶³ T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 2000, **151**, 233-243.
- ⁶⁴ R. Weingarten et. al. *Journal of Catalysis*, 304 (2013) 123–134.