

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

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

Ossidazione elettrocatalitica della lignina su
schiume di Ni attivate

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Riccardo Ciriello

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Patricia Benito Martín

CORRELATORE

Dott. Giancosimo Sanghez De Luna

Dott. Claudio Gioia

Sessione II

Anno Accademico 2019-2020

Parole chiave

Lignina

Elettro-ossidazione

Schiume metalliche

Nichel

NiO

Vanillina

Sommario

Scopo della tesi	1
1. Introduzione	2
1.1 Le biomasse	3
1.1.1 Le biomasse lignocellulosiche.....	4
1.2 La bioraffineria	11
1.3 Produzione ed isolamento della lignina.....	12
1.3.1 Lignine commerciali.....	13
1.3.2 Altre lignine.....	16
1.4 Applicazioni industriali della lignina	18
1.5 Valorizzazione della lignina	19
1.5.1 Via termochimica	26
1.5.2 Via biochimica.....	28
1.5.3 Via catalitica.....	29
1.5.4 Via elettrochimica.....	35
1.6 Fondamenti di elettrocatalisi.....	36
1.6.1 Campo dell'elettrocatalisi	36
1.6.2 Concetti base dell'elettrocatalisi.....	36
1.6.3 Cinetica elettrocatalitica.....	38
1.6.4 Ossidazione elettrocatalitica.....	41
2 Parte sperimentale	55
2.1 Materiali e reagenti usati	55
2.2 Preparazione degli elettrocatalizzatori	56
2.3 Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori	56
2.3.1 Analisi SEM-EDS.....	56
2.3.2 Spettroscopia Raman	58
2.3.3 Diffrazione a raggi X	60

2.4 Studio elettrochimico degli elettrocatalizzatori	61
2.5 Estrazione dei prodotti di reazione.....	65
2.6 Analisi dei prodotti di reazione.....	66
2.6.1 Analisi di Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare	66
2.6.2 Gascromatografia con Spettroscopia di Massa (GC-MS).....	68
2.6.3 Analisi di Riflettanza Totale Attenuata.....	69
3 Discussione e risultati	71
3.1 Estrazione ed analisi dei prodotti di reazione	71
3.2 Caratterizzazione della lignina.....	71
3.3 Elettrocatalizzatori 3D: schiume di Ni	71
3.3.1 Caratterizzazione chimico fisica degli elettrocatalizzatori pre-reazione	79
3.3.2 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrocatalizzatori pre-reazione	81
3.3.3 Elettrolisi della lignina	84
3.3.4 Caratterizzazione chimico fisica degli elettrocatalizzatori post-reazione.....	90
3.3.5 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrocatalizzatori post-reazione	91
3.4 Caratterizzazione della lignina post-reazione	93
4 Conclusioni	95
Bibliografia	95

Riassunto

La depolimerizzazione ossidativa della lignina è un processo promettente per la produzione di molecole aromatiche, attualmente ottenute prevalentemente per via petrolchimica. Dalla degradazione della lignina Kraft è possibile ottenere Vanillina, un prodotto ad elevato valore aggiunto impiegato nell'industria alimentare e farmaceutica.

Recentemente è in fase di studio la depolimerizzazione ossidativa della lignina a Vanillina per via elettrochimica, un processo innovativo che permette l'impiego di condizioni di reazione blande, evitando l'utilizzo di O_2 .

In questo lavoro di tesi è stato investigato come i parametri di reazione (tempo, temperatura e potenziale) influenzino l'attività catalitica di schiume di Ni a cella aperta calcinate a $500^\circ C$ per 1 h, nella degradazione elettrochimica di una soluzione 10g/L di lignina Kraft, in NaOH 1M a 0,6V vs SCE. Si è osservato che la resa in Vanillina aumenta al decrescere del tempo di reazione, da 5h a 0,5h, con il massimo registrato dopo elettroossidazione per 1h. Queste condizioni limitano le reazioni parassite, che portano alla formazione di sottoprodotti tramite reazioni di ripolimerizzazione e riconsensazione dei prodotti. La temperatura non ha effetti significativi sulla produzione di Vanillina, quindi può essere conveniente lavorare a $25^\circ C$ piuttosto che a $60^\circ C$.

La calcinazione delle schiume di Ni attiva l'elettrodo per il processo studiato, infatti, a parità di condizioni, la resa in Vanillina ottenuta per la schiuma calcinata è maggiore rispetto alla Ni bare. Questa attività catalitica si manifesta anche a potenziali più bassi (0,5 V vs SCE, 1h $25^\circ C$), condizione in cui la schiuma di Ni non manifestava formazione di Vanillina.

Abstract

The oxidative lignin depolymerization is a promising process for the production of aromatics, which are currently mainly obtained by petrochemical processes. From the degradation of Kraft lignin it is possible to produce Vanillin, a high added value product useful for food and pharmaceutical industries.

Recently, the electrochemical oxidative depolymerization of Kraft lignin is gaining increasing interest since it is an innovative process that allows to work under mild reaction conditions, avoiding the use of O_2 .

In this Master thesis, it was investigated the effect of the reaction parameters (time, temperature and potential applied) on the activity of open cell Ni foams, calcined at 500°C for 1h, in the electrochemical degradation of a 10g/L Kraft lignin solution, in 1M NaOH at 0,6 V vs SCE.

The Vanillin yield increased by decreasing the reaction time, from 5 to 0,5 h, and the maximum was recorded after 1h of electrooxidation. These conditions limit side reactions, which lead to the formation of by-products through repolymerization and recondensation reactions of the products.

The temperature did not have a remarkable effect on Vanillin production, hence it may be convenient to work at 25°C rather than 60°C.

The calcination of Ni foam activated the investigated electrode, indeed, under the same reaction conditions, Vanillin yield obtained with the calcined foam is greater than for the Ni bare. This trend in the catalytic activity was also observed at lower potential (0,5 V vs SCE, 1h, 25°C), actually at this potential the Ni bare foam was not able to produced vanilin

Scopo della tesi

Le biomasse rappresentano un'alternativa all'uso delle materie prime fossili, per la produzione di prodotti ad alto valore aggiunto. Grazie alla loro variabilità chimica è possibile ottenere biocarburanti, molecole piattaforma e di chimica fine utili a sostituire i prodotti ottenuti da materie prime non rinnovabili. La lignina è una componente importante della biomassa lignocellulosica che sta guadagnando interesse per la produzione di molecole aromatiche a basso peso molecolare, come per esempio la vanillina, un prodotto ad alto valore aggiunto impiegato nella cosmesi, nell'industria farmaceutica e nell'industria alimentare. Attualmente, la maggior parte della vanillina prodotta è di origine sintetica da risorse fossili, ma negli ultimi anni si sta guardando con interesse la produzione da lignina mediante processi di catalisi convenzionale per la depolimerizzazione ossidativa del polimero. Un'alternativa alla termocatalisi è la via elettrocatalitica, un processo innovativo che permette di lavorare a temperatura e pressione ambiente e di utilizzare solventi come l'acqua come mezzo di reazione. Inoltre, la possibilità di poter svolgere l'intero processo con l'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili, lo rende completamente sostenibile.

Il lavoro sperimentale di questa tesi è stato incentrato sullo studio della reazione di depolimerizzazione elettro-ossidativa della lignina, condotta in celle elettrochimiche a tre compartimenti, in condizioni alcaline e a pressione ambiente, per l'ottenimento di vanillina. In particolare, è stato investigato l'effetto di tre variabili di processo: la temperatura, il potenziale applicato e il tempo di reazione, sull'attività catalitica di schiume metalliche a cella aperta a base di Ni, utilizzate tal quali o calcinate a 500 °C per 1h.

Le prestazioni dei catalizzatori sono state studiate in termini di conversione della lignina e resa in Vanillina (% p/p). L'analisi elettrochimica dei sistemi catalitici è stata realizzata tramite voltammetria ciclica, in soluzioni basiche (1 M NaOH) in assenza e in presenza di lignina. Gli elettrocatalizzatori sono stati osservati prima e dopo la reazione, per poter constatare eventuali differenze di composizione o morfologia della schiuma.

1. Introduzione

Sono detti “fossili” tutti quei combustibili formati dalla fossilizzazione della materia organica durante il corso di milioni di anni, essi rappresentano la principale fonte di energia attualmente sfruttata dall'uomo, contribuendo all'80% del fabbisogno energetico mondiale. Vengono usati inoltre anche per produrre sostanze chimiche per l'industria [1].

Il vantaggio nell'uso dei combustibili fossili deriva dall'elevato rapporto energia/volume che possiedono, dal costo relativamente basso, dalla facilità di trasporto e stoccaggio. Tuttavia, il loro impiego presenta anche molti svantaggi: di fatto sono molto inquinanti per l'ambiente, non sono rinnovabili e determinano un incremento netto di CO₂ in atmosfera, uno dei principali responsabili del surriscaldamento globale [2] [3].

Dall'inizio della seconda rivoluzione industriale infatti si è registrato un aumento medio della temperatura della Terra di 0,98°C, la cui causa è direttamente riconducibile alle attività umane, tra cui l'utilizzo intensivo di combustibili fossili [4].

Per cercare di risolvere il problema dell'aumento della temperatura terrestre, e i cambiamenti climatici ad esso legati, il 12 dicembre 2015 a Parigi è stato siglato un trattato, entrato poi in vigore il 4 novembre 2016. Questo è un accordo universale, tra i 195 stati firmatari, che fissa come obiettivo quello di limitare l'aumento della temperatura al di sotto di 2°C rispetto ai livelli preindustriali, con l'intento di contenerlo entro 1,5°C e cercando di ridurre entro il 2030 il 40 % le emissioni dei gas serra [5].

Secondo gli ultimi dati pubblicati dall'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA), nel 2019 le emissioni mondiali di CO₂ del comparto energetico non sono aumentate, rimanendo ferme ai valori del 2018, con un valore di 33 miliardi di tonnellate di CO₂ [6]. Per quanto riguarda l'anno 2020, le emissioni globali di CO₂ sono diminuite del 5% nel primo trimestre e, a causa della crisi legata al Covid-19, si prevede che diminuiranno dell'8% nei mesi successivi, rispetto al 2019, quasi 2,6 miliardi di tonnellate in meno di CO₂, il livello più basso dal 2010 [7].

Una tale riduzione da un anno all'altro sarebbe la più grande di sempre, sei volte più grande della precedente riduzione record di 0,4 GT nel 2009, causata dalla crisi finanziaria globale, e due volte più grande del totale combinato di tutte le riduzioni precedenti dalla fine della Seconda Guerra Mondiale [7].

Un'alternativa all'uso delle materie prime fossili, grazie alla loro variabilità chimica, è l'impiego delle biomasse (figura 1.1) per la produzione di composti chimici e prodotti ad alto valore aggiunto.



Figura 1.1: Esempi di biomassa sfruttabili per la produzione di energia e prodotti chimici: erba (A), noci di cocco (B), cotone (C) e jatropha (D), rifiuti urbani (E), girasoli (F), noci di palma (G), colza (H), grano (I), canna da zucchero (J), legno (K) e riso (L) [8].

1.1 Le biomasse

Il termine biomassa indica tutti quei materiali di origine organica (vegetale o animale) e biodegradabili, derivanti dal ciclo agricolo, industriale e umano; dove con biodegradabile si fa riferimento alla capacità di sostanze e materiali organici di essere degradati in prodotti più semplici come acqua e anidride carbonica, grazie all'azione di microorganismi e altri componenti fisici fra i quali il sole e l'acqua [9].

La caratteristica principale che accomuna tutti i tipi di biomasse è l'accumulo di energia attraverso il processo di fotosintesi, mediante il quale l'energia del sole viene sfruttata per la conversione dell'anidride carbonica presente nell'aria in carboidrati e materia organica, la quale può essere bruciata per produrre energia o trasformata mediante processi chimici per ottenere prodotti di maggiore interesse [9].

Il principale vantaggio delle biomasse, rispetto alle fonti fossili, è che esse rientrano tra le fonti rinnovabili; inoltre, la CO₂ emessa dal loro impiego è la medesima che le piante hanno prima assorbito per svilupparsi, quindi da questo punto di vista la biomassa viene vista come una fonte energetica neutrale [10] [11].

Le principali fonti di biomassa potenzialmente utilizzabili per l'ottenimento di prodotti chimici sono [12] :

- a) foreste a basso tempo di rotazione (salici, pioppi, eucalipti)
- b) rifiuti legnosi (residui di foreste, segatura, residui industriali della lavorazione del legno)
- c) raccolti di prodotti ricchi in zuccheri (barbabietola da zucchero, canna da zucchero)
- d) raccolti di prodotti ricchi in amido (mais e frumento)
- e) raccolti di prodotti erbosi e legno-cellulosici
- f) raccolti di prodotti oleosi (semi di girasole, ravizzone, canola, colza, soia, arachidi)
- g) scarti di agricoltura (paglia)
- h) residui solidi urbani
- i) residui di lavorazione industriale (industria alimentare)

Tuttavia, non tutte le biomasse possono essere utilizzate allo stesso modo e produrre gli stessi vantaggi, soprattutto se viene presa in considerazione la loro origine. In base a questo, le biomasse vengono classificate come [13]:

- *biomasse di prima generazione*: derivante da colture dedicate e sottratte all'industria agroalimentare, quindi in concorrenza con essa. Vengono ottenute in genere da zucchero, amido, verdura, grassi di origine animale o vegetale, semi o cereali come mais, grano e colza.
- *biomasse di seconda generazione*: derivata da colture non alimentari tra cui ad esempio materiali lignocellulosici come i residui agricoli, della silvicoltura, scarti di lavorazioni e rifiuti da smaltire.
- *Biomasse di terza generazione*: prodotta a partire dal trattamento di alghe marine.

D'altra parte c'è da considerare gli svantaggi legati all'utilizzo di biomassa, come la composizione chimica dipendente dalla sua origine, la produzione non costante durante l'anno, l'occupazione di aree per la coltivazione delle biomasse e la bassa resa energetica [10].

1.1.1 Le biomasse lignocellulosiche

La lignocellulosa è il principale costituente delle pareti cellulari vegetali, è composto da tre principali biopolimeri: cellulosa, emicellulosa e lignina, dove la percentuale di

questi può variare in base alla provenienza e al tipo di biomassa. In minore quantità si registra anche la presenza di pectine, tannini, grassi, cere, sali inorganici ecc. (Tabella 1.1).

	Composizione della Lignocellulosa in peso %		
	Cellulosa	Emicellulosa	Lignina
Legno dolce	46-50	19-22	21-29
Legno duro	40-46	17-23	18-25
Erbacea	28-37	23-29	17-20

Tabella 1.1: Composizione della biomassa lignocellulosica in base alla sua origine [14].

La cellulosa ha il compito di donare resistenza, si presenta come catene lineari e rigide che si riuniscono in fasci cablati di fibrille cristalline, impacchettate tra loro prevalentemente in maniera parallela, così da associarsi in reticoli cristallini tenuti insieme da legami a idrogeno e di Van Der Waals. Queste fibre, a loro volta, sono avvolte da emicellulosa e pectine, un altro polisaccaride con il quale l'emicellulosa forma una reticolazione e che ha il compito di impedire un eccessivo impacchettamento della cellulosa. La lignina infine riempie gli spazi vuoti tra la cellulosa, l'emicellulosa e le pectine; è covalentemente legata all'emicellulosa, ha il compito di tenere insieme la matrice lignocellulosica, donando rigidità e idrofobicità alla struttura, e di proteggere dall'idrolisi enzimatica la cellulosa e l'emicellulosa (figura 1.2) [15] [16].

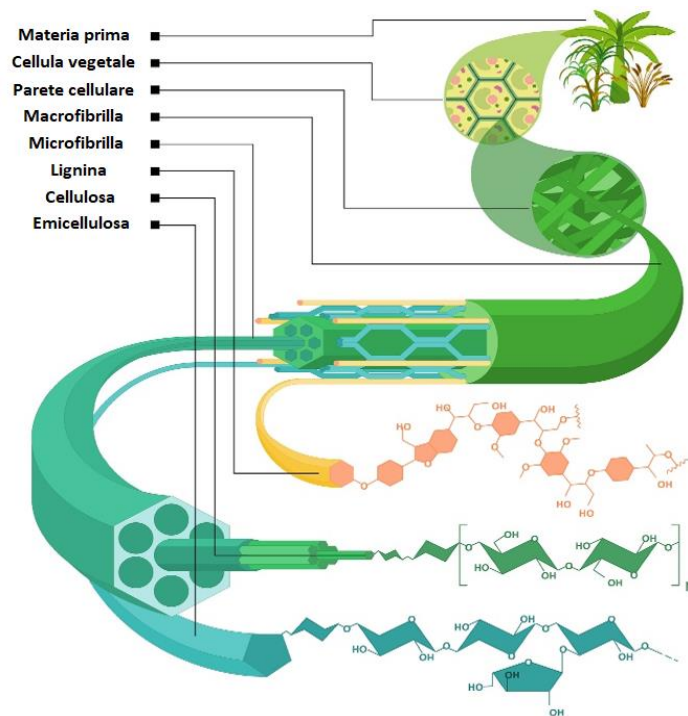


Figura 1.2: Struttura della biomassa lignocellulosica [17].

Cellulosa

La cellulosa (figura 1.3) è un biopolimero costituito da circa 10000 - 15000 unità di β -D(+)-Glucosio, in cui è presente un legame glicosidico, indicato con $\beta(1-4)$, che si differenzia dal legame glicosidico $\alpha(1-4)$ presente nell'amido in base alla sola disposizione nello spazio del gruppo OH del carbonio 1. La struttura più stabile della cellulosa risulta essere quella β , a causa di un'alternanza di tutti i gruppi OH in posizione equatoriale. Il β -D(+)-Glucosio e α -D(+)-Glucosio vengono chiamati tra di loro anomeri (figura 1.4) [18] [19].

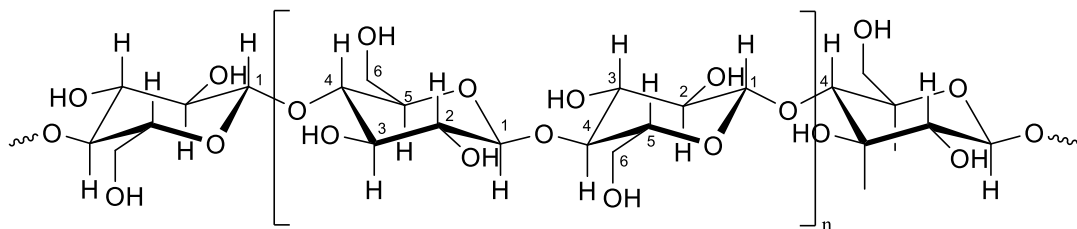


Figura 1.3: Struttura della cellulosa con unità monomerica di cellobiosio messa in evidenza.

L'idrolisi completa della cellulosa porta quindi alla formazione di unità di monosaccaride di β -D(+)-Glucosio, mentre l'idrolisi parziale dà luogo alla formazione di unità di disaccaride denominate cellobiosio (formato da due unità di β -

D(+)**Glucosio**) [18] [19].

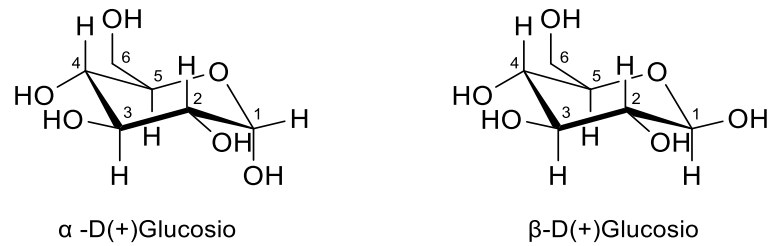


Figura 1.4 Struttura del β -D(+)**Glucosio** e α -D(+)**Glucosio** a confronto.

Emicellulosa

L'emicellulosa è un biopolimero che si presenta come una catena lineare principale con possibili ramificazioni laterali, è costituito da vari monosaccaridi, che possono avere 5 atomi di carbonio (β -D-xilosio, α -L-arabinosio), 6 atomi di carbonio (α -D-galattosio, β -D-mannosio, β -D-glucosio, α -D-acido galatturonico) e 7 atomi di carbonio (acido- α -D-4-O-metil glucuronico), ecc (Figura 1.5) [20] [21].

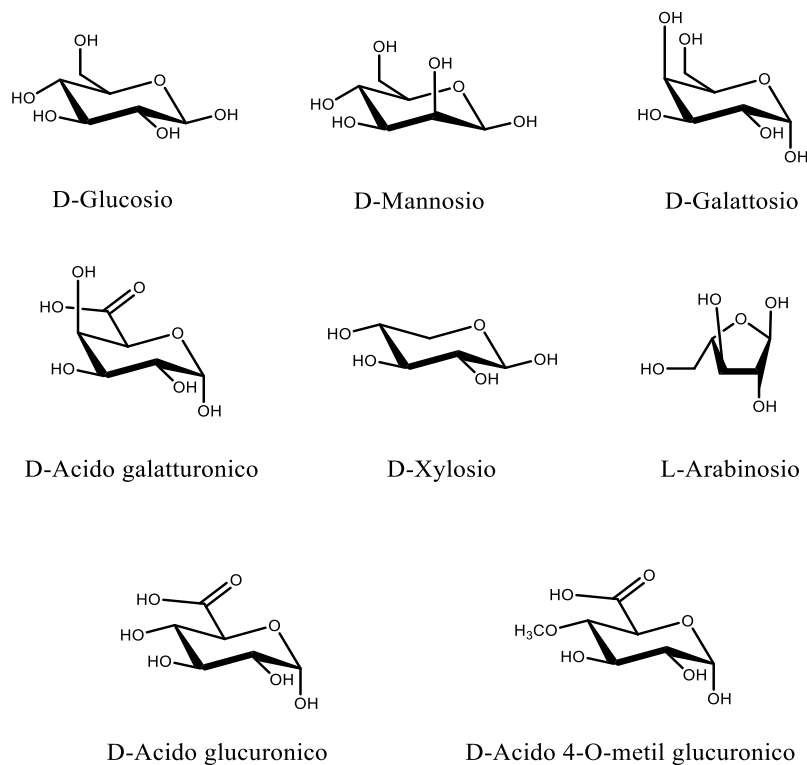


Figura 1.5: Strutture dei principali monosaccaridi presenti nell'emicellulosa.

I polimeri di emicellulosa sono di dimensioni molto più piccole (500-3000 unità) rispetto alla cellulosa e questo li rende di fatto solubili in ambiente basico e in acqua

a temperature maggiori di 180 °C [21].

L'emicellulosa può essere classificata in quattro gruppi a seconda della composizione [20]:

- Xiloglucani (scheletro di glucosio e ramificazioni di xilosio)
- Xilani, che si dividono a sua volta in glucuronoxilani (scheletro di xilosio e ramificazioni di acido glucuronico), arabinoxilani (scheletro di xilosio e ramificazioni di arabinosio) e glucuronoarabixilani (scheletro di xilosio e ramificazioni di arabinosio e acido glucuronico) (figura 1.6)
- Mannani (scheletro di mannosio), glucomannani (scheletro di mannosio e glucosio), galattomannani (scheletro di mannosio e ramificazioni di galattosio) e galattoglucomannani (scheletro di mannosio e glucosio e ramificazioni di galattosio)
- β -1-3;1-4 glucani (scheletro di glucosio e ramificazioni di glucosio)

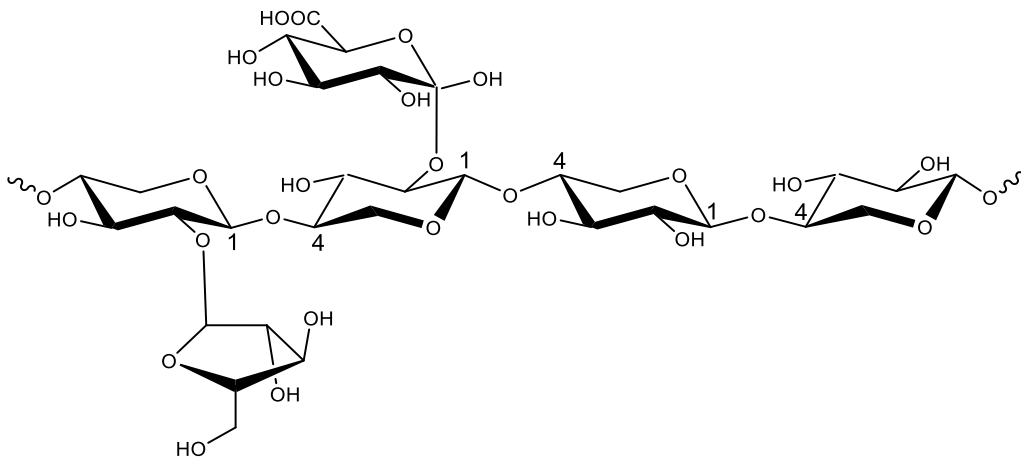


Figura 1.6: Struttura esempio dell'emicellulosa glucuronoarabixilanica

Lignina

La lignina è un polimero amorfo di natura fenil-propionica, generato dalla polimerizzazione radicalica dei monolignoli alcol p-coumarilico (unità H), alcol coniferilico (unità G) ed alcol sinapilico (unità S) (Figura 1.7), la cui composizione può variare in base alla provenienza e al tipo di lignina (Tabella1.2) [14].

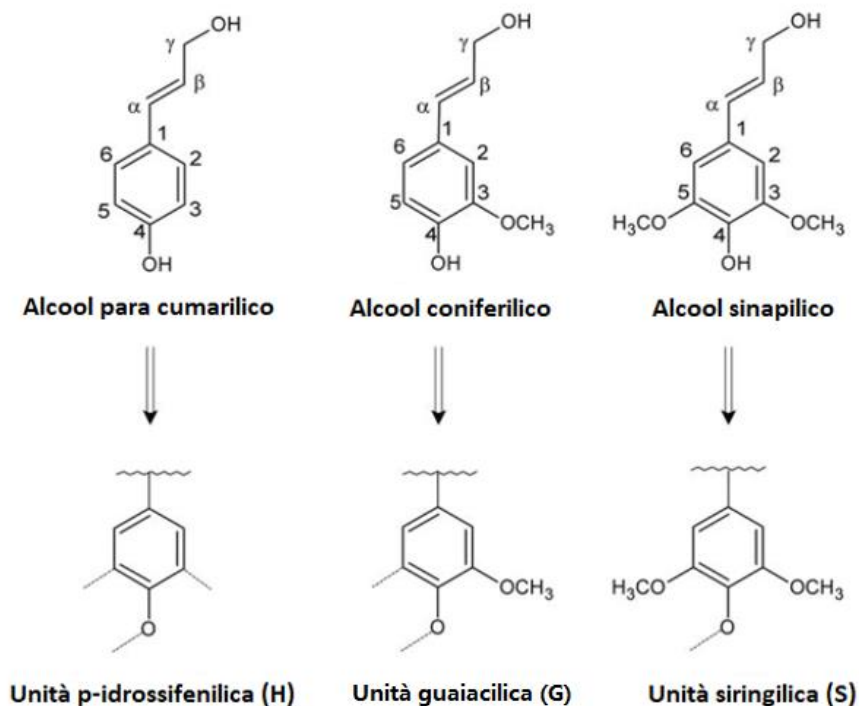


Figura 1.7: Struttura chimica dei principali monolignoli della lignina [22].

	Distribuzione dei monolignoli nella lignina %		
	H	G	S
Legno dolce	<5	>95	0
Legno duro	0-8	25-50	45-75
Erbacea	5-35	35-80	20-55

Tabella 1.2: Composizione delle tre unità principali della lignina in base al tipo di biomassa che la compone [14].

Le unità fenilpropanoidiche (S, G, H) sono legate tra loro attraverso una serie di differenti legami intermonomerici in configurazione random (figura 1.8) [23].

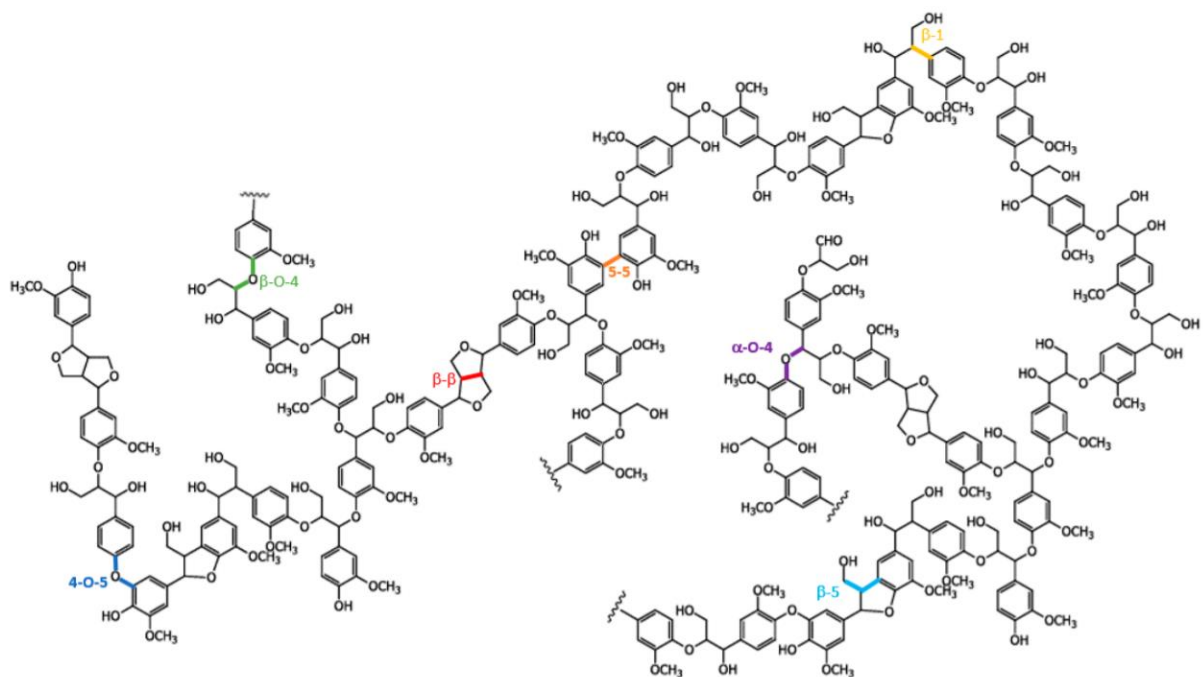


Figura 1.8. Struttura della lignina [23].

I legami intermonomerici sono molteplici, i principali vengono riassunti nella tabella 1.3. Come si può vedere, la loro abbondanza dipende dal tipo di lignina, ma anche dal tipo di processi impiegati per la sua estrazione dalla matrice lignocellulosica.

	%	
Legame	Legno duro	Legno dolce
β-O-4	50-65	43-50
β-5 + α-O-4 (ciclico)	4-6	9-12
α-O-4 (non ciclico)	4-8	6-8
4-O-5	6-7	4
β-β	3-7	2-4
5-5	4-10	10-25
β-1	5-7	3-7

Tabella 1.3: Distribuzione percentuale dei principali tipi legami della lignina in base al tipo di biomassa [22].

La mancanza di sequenze ripetitive di specifici legami intermonomerici e di

specifiche subunità rende la caratterizzazione strutturale e la valorizzazione delle lignine una delle sfide più importanti.

Il grande interesse dietro la possibile valorizzazione della lignina è dovuto alla grande varietà di gruppi funzionali che la compongono, i principali sono: gruppi idrossilici alifatici e fenolici, metossilici, carbonilici e sulfurici, la cui distribuzione dipende dall'origine della lignina e dal processo che ha subito per essere estratta [24] [25].

I principali gruppi funzionali presenti nella lignina nativa vengono mostrati in tabella 1.4

Gruppo funzionale	Abbondanza % su C9
Carbonile	10-15
Benzil alcool	15-20
Fenolo	15-30
Metossi	92-96

Tabella 1.4: Abbondanza % su C9 dei principali gruppi funzionali della lignina nativa [25].

1.2 La bioraffineria

Il termine bioraffineria è apparso per la prima volta negli anni 90 in risposta alla richiesta crescente della domanda energetica, alla maggiore consapevolezza dei vantaggi economici ed ambientali apportati dall'utilizzo delle biomasse, all'interesse per la sintesi di prodotti ad alto valore aggiunto dalla biomassa lignocellulosica [26].

Il concetto di bioraffineria è analogamente uguale a quello di una raffineria di petrolio, dove però si impiegano come materie prime le biomasse di origine agricola, industriale o naturale, per produrre biocarburanti, fertilizzanti, mangimi, prodotti chimici, polimeri ecc [27]. Un ulteriore vantaggio delle bioraffinerie è che operano secondo il concetto di "Zero Waste", che si basa sull'idea di considerare qualsiasi materiale di scarto come una possibile risorsa per altri processi. In questo modo verrebbe meno il concetto di rifiuto, inteso come "qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia l'intenzione o l'obbligo di disfarsi" [28].

Nell'ambito delle attività di bioraffinazione rientrano differenti tipologie di materie prime in ingresso e processi, di conseguenza le bioraffinerie possono dividersi in [29]:

a) bioraffinerie di prima generazione: sistemi con capacità di processo fissa e privi di

flessibilità, con una filiera di produzione a partire da biomassa e prodotti di origine agricola o forestale e anche della filiera agricola convenzionale.

b) bioraffinerie di seconda generazione: sistemi che possono produrre diversi materiali per una pluralità di possibili utilizzi a partire da biomassa e prodotti di origine agricola o forestale, scarti dell'industria agroalimentare e alimentare (es. grassi animali), oli esausti.

c) bioraffinerie di terza generazione: sistemi che possono produrre diversi materiali per una pluralità di possibili utilizzi a partire da biomasse ottenute mediante valorizzazioni di terreni marginali o non agricoli o in mare.

Tuttavia, data la grande varietà di composizione della biomassa le bioraffinerie richiedono nelle prime fasi del processo produttivo più linee di preparazione e trattamento della materia prima in ingresso.

1.3 Produzione ed isolamento della lignina

Oltre alle più recenti bioraffinerie, sono le industrie cartiere che storicamente sfruttano grandi quantità di biomassa lignocellulosica per la produzione di carta, tanto che si può pensare all'integrazione di una bioraffineria a valle delle stesse.

Ogni anno, dalle industrie cartiere, vengono prodotte 50 milioni di tonnellate di lignina tecnica come materiale di scarto. Di questa circa il 98% viene incenerita per il recupero energetico, mentre il rimanente 2% viene utilizzato per produrre prodotti chimici ad alto valore aggiunto [30] [31].

A seconda del processo impiegato per la produzione della pasta di cellulosa vengono prodotti diversi tipi di lignina, con caratteristiche differenti. Le più comuni sono la Kraft, la lignina al solfito, la organosolv e la soda, anche se si prevede di produrre ancora più lignina dalle bioraffinerie che trattano biomassa lignocellulosica (Figura 1.9).

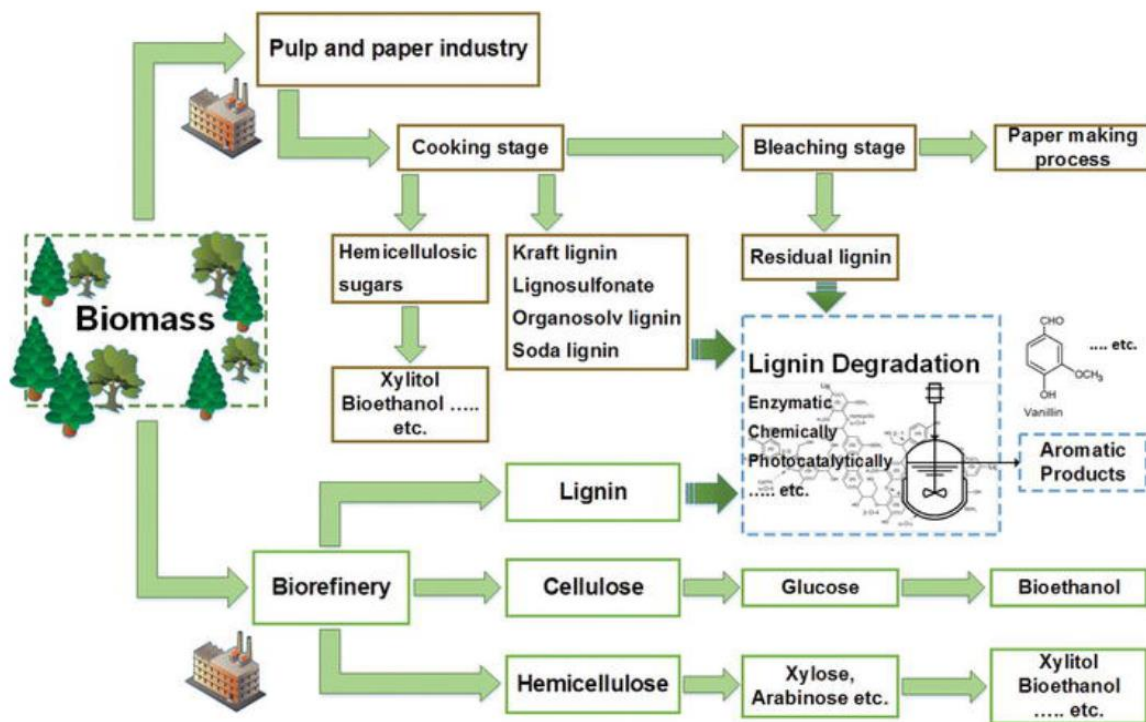


Figura 1.9: Percorsi per la produzione di lignina e di composti derivati dalla biomassa, ottenuti dall'industria cartiera e dalla bioraffineria [22].

1.3.1 Lignine commerciali

L'obiettivo di qualsiasi processo di pulping della lignocellulosa mira a rimuovere la lignina per separarla dalle fibre cellulosiche, producendo così una polpa adatta alla fabbricazione di carta e altri prodotti correlati.

Le lignine prodotte in maggiore quantità sono le lignosolfonate, la lignina Kraft e la lignina soda; in quantità semi-industriali, per circa 1.500 tonnellate annue, si produce anche la lignina Organosolv, ma è relativamente costosa, a causa dell'utilizzo di solventi organici e la necessità di predisporre impianti di riciclo [32].

Lignina Kraft

La lignina Kraft (figura 1.10) deriva dall'omonimo processo Kraft, il più usato per la produzione di pasta di cellulosa, con cui si produce circa l'85 % della lignina. Il primo stadio, chiamato digestione, è in grado di dissolvere circa il 90-95 % della lignina presente nei derivati lignocellulosici il processo viene condotto a una temperatura compresa tra 150-170°C, pressione di 7-10 Bar e pH = 13. Questi derivati lignocellulosici vengono trattati con una soluzione di (NaOH)/(Na₂S) (white liquor) per

una o due ore, al termine delle quali si ottiene un liscivio di colore nero (black liquor) che viene poi filtrato per separare la cellulosa, insolubile in fase acquosa. Il liscivio contiene a questo punto lignina, zuccheri e altre sostanze organiche in concentrazione minore; può essere bruciato per ottenere energia oppure purificato mediante acidificazione per far precipitare la lignina [25] [33] [34] [35].

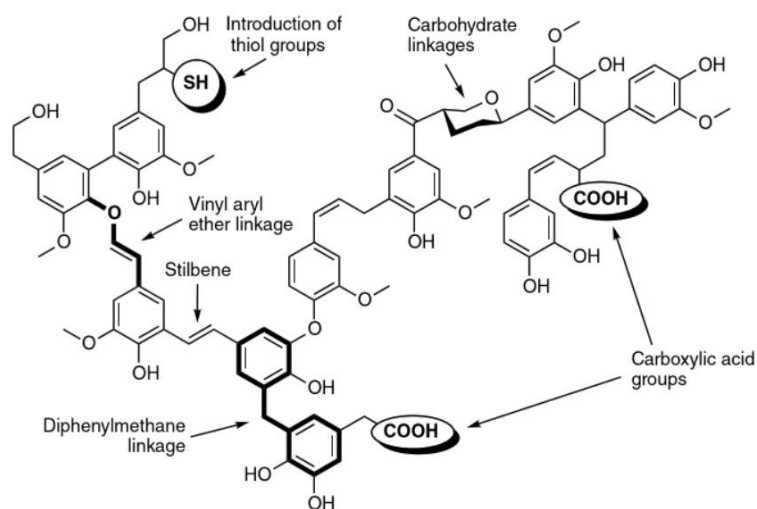


Figura 1.10: Struttura modello della lignina Kraft [25].

Da questo processo si ottiene una lignina con un basso peso molecolare Mw (1500-5000 Da), quindi con solubilità maggiore rispetto alla lignina nativa, bassa polidispersità Mw/Mn (2,5-3,5) e con un contenuto di zolfo del 3 % sotto forma di gruppi solfridrilici. Durante la digestione, oltre alla scissione della maggior parte dei legami lignina-carboidrati, si verifica la depolimerizzazione ad opera di reazioni con ioni OH⁻ e SH⁻ e nuove reazioni di ripolimerizzazione dei frammenti prodotti. Inoltre si ha la formazione di nuovi gruppi funzionali e legami, come lo stil-benzenico e il vinil aril eterico [25] [33] [34] [35].

Lignina al solfito

La lignina al solfito (Figura 1.11) deriva dall'omonimo processo utilizzato per la produzione di pasta di cellulosa. La materia prima legnosa passa attraverso una fase di digestione a 130-150°C con una miscela da anidride solforosa, bisolfito di calcio Ca(HSO₃)₂ o solfito di calcio Ca(SO₃)₂ a pH = 1-5, ambiente generato dallo stesso anione, per 3-7 ore. L'attacco ad opera del bisolfito/solfito solubilizza la lignina sotto forma di acidi lignosolfonici, tramite reazioni di solfonazione.

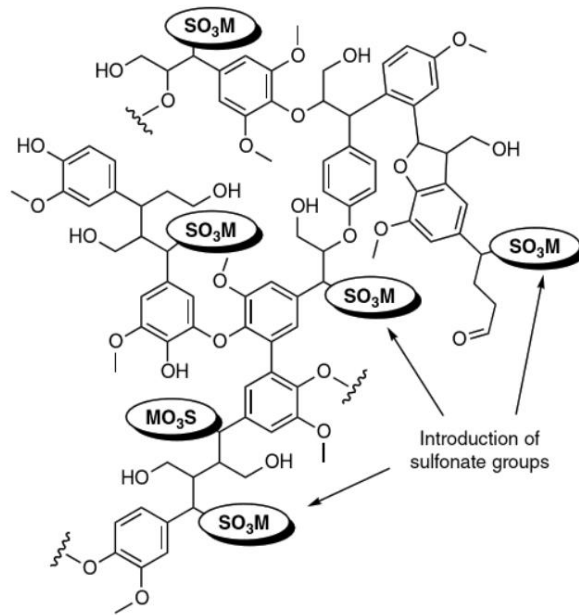


Figura 1.11: Struttura modello della lignina al solfito [25].

La lignina prodotta in questo processo ha un peso molecolare $M_w = 1000-50000$ Da, maggiore della lignina Kraft, polidispersità $M_w/M_n = 4-7$ e un contenuto di zolfo dell'8 %, data dalla presenza dei gruppi solfonici che hanno anche la caratteristica di rendere la lignina solubile in acqua a qualsiasi valore di pH. Pertanto, la sua separazione dal black liquor risulta molto più complessa rispetto al processo Kraft e non può avvenire senza dover ricorrere all'uso di agenti complessanti, operazioni unitarie come la distillazione o estrazione con solvente (ottil ammina, N,N dimetilesadecilammina, ecc). Ci sono anche altre varianti di questo processo in cui si cambia il catione del bisolfito (Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+), questo permette di operare in condizioni meno acide [25] [33] [34] [35].

Lignina Organosolv

Viene prodotta dal processo Organosolv per la produzione di pasta di cellulosa. Il processo di digestione avviene a $T = 140-220$ °C in presenza di acqua e un solvente organico e, a volte, catalizzatori acidi/basici (HCl, H_2SO_4 , NaOH, ecc). La concentrazione dell'acqua in volume varia da 40 a 80%, mentre la pressione di lavoro dipende dalla temperatura di ebollizione del solvente. In base al solvente organico utilizzato il processo assume nomi diversi: Organocell (MeOH), Alcell (EtOH), Formacell (acido formico, acido acetico), ecc. La separazione della lignina

avviene per solubilizzazione, da questo processo si ottengono lignine di qualità relativamente elevata, perché di fatto la struttura non viene quasi per niente degradata, con valori di polidispersità $M_w/M_n = 2,5 - 6,5$.

Questi processi possono suddividersi a loro volta in processi Organosolv alcalini, in cui la lignina viene precipitata poi a pH acidi, e processi Organosolv acidi, in cui la precipitazione della lignina avviene per diluizione con acqua del black liquor. Uno dei principali vantaggi è quello di lavorare in assenza di solfuri, evitando quindi la formazione di gruppi sulfurici sulla lignina, e di poter recuperare a fine ciclo il solvente organico utilizzato; mentre uno dei principali svantaggi è l'utilizzo di solventi infiammabili ad elevate pressioni.

Le proprietà fondamentali di questo tipo di lignina sono la buona solubilità nei solventi organici e la pessima solubilità in acqua. Altre importanti caratteristiche sono l'elevato grado di purezza e il basso peso molecolare M_w , minore di 3000 Da [25] [33] [34] [35].

Lignina Soda

La lignocellulosa viene trattata con una soluzione acquosa di NaOH a temperature minori di 160°C. In queste condizioni si verifica la depolimerizzazione, a causa della rottura dei legami α e β aril etere, e la saponificazione dei legami intermolecolari estere che legano la lignina all'emicellulosa. A fine trattamento la lignina viene recuperata, acidificando la soluzione fino a causarne la precipitazione come residuo solido.

La lignina prodotta in questo processo non contiene solfuri, ha un peso molecolare basso (M_w 1000-3000 Da) e polidispersità $M_w/M_n = 2,5-3,5$, è insolubile in ambiente acido e solubile in ambiente alcalino [25] [36].

1.3.2 Altre lignine

Esistono altri processi per l'estrazione della lignina dalla lignocellulosa e si dividono in processi che rimuovono cellulosa ed emicellulosa, lasciando la lignina come residuo insolubile, e quelli che rimuovono la lignina dalla cellulosa ed dall'emicellulosa solubilizzandola in soluzione [25].

Idrolisi acida

Il processo Klason produce lignina separandola come residuo insolubile

dall'ambiente di reazione. In particolare viene usato H_2SO_4 al 72 % v/v per promuovere l'idrolisi degli zuccheri della biomassa, seguita da una diluizione con acqua e riscaldamento a 100-125 °C, per promuovere una seconda idrolisi. Successivamente la lignina, che risulta insolubile, viene filtrata, lavata e seccata. Con questo processo si è in grado di recuperare fino all'80 % della lignina [37] [38].

Ci sono molte varianti in cui vengono utilizzati acidi e condizioni di reazione diverse: ad esempio il processo Willstatter [39] usa HCl 40 % v/v a 15°C, il processo Urban [40] in cui si utilizza una miscela di HCl e H_3PO_4 (3:1 v/v), il processo Freudenberg [41] che impiega H_2SO_4 1% v/v e una soluzione cuproammoniacale (Tetraammino rame (II)) e il processo Halse [42] in cui viene usata una miscela di HCl e H_2SO_4 .

Processo Brauns

Questo processo, e quelli descritti in seguito, separano invece la lignina come residuo solubile.

Nel processo Brauns la lignina viene ottenuta trattando la biomassa lignocellulosica con etanolo 96 % v/v per 3-4 giorni. Il solvente viene successivamente fatto evaporare, ottenendo un residuo resinoso che viene lavato con acqua ed etere etilico, per eliminare i componenti resinici. In seguito, dalla soluzione acquosa viene fatta precipitare la lignina mediante aggiunta di diossano in etere, ottenendo un solido sotto forma di polvere molto fine, da questo processo si ottengono rese molto basse di lignina 2-10 % [43] [44].

Macinatura

Questo metodo prevede una macinazione accurata del materiale vegetale, seguita dall'estrazione con diossano/acqua (96: 4, v/v) per 24 ore, quindi i solventi vengono rimossi per evaporazione e riciclati, mentre il solido secco recuperato. I rendimenti di questo processo sono generalmente bassi (25 % di lignina recuperata), probabilmente a causa dei cambiamenti chimici che si verificano durante la macinazione; ovvero formazione di radicali reattivi. Miglioramenti nel recupero della lignina si possono ottenere effettuando più cicli di estrazione [45].

Processi enzimatici

La biomassa lignocellulosica viene macinata finemente e successivamente dissolta

in soluzione acquosa con enzimi che sono in grado di degradare gli zuccheri, per poi venire recuperati tramite estrazione con una miscela di diossano/acqua. Successivamente, tramite l'aggiunta di acido acetico si promuove la precipitazione della lignina, in questo modo si rimuove parte dei polisaccaridi, aumentando la resa in lignina [46].

Liquidi ionici

I liquidi ionici sono sali con punto di fusione di norma inferiore a 100 °C e proprietà modificabili in base alla scelta del catione o dell'anione (solubilità, temperatura ebollizione, ecc.). Possiedono una tensione di vapore trascurabile e una buona stabilità termica, per questo vengono utilizzati come solventi di estrazione per la separazione della lignina dalla cellulosa ed emicellulosa. Un esempio è l'etilmetilimidazolio acetato [EMIM][OAc], che è di fatto uno dei migliori liquidi ionici in grado di estrarre selettivamente la lignina dalla lignocellulosa, lasciandone inalterata la struttura [47].

Steam explosion

Ha un futuro promettente come processo per una separazione semplice ed economica dei componenti della biomassa lignocellulosica, anche se al momento non è possibile ancora del tutto produrre lignina con un elevato grado di purezza. La materia in ingresso viene trattata con vapore ad alta temperatura (180-230 °C) e pressione (1,5–3,0 MPa) per 1–20 min, seguita da un'improvvisa decompressione che garantisce la disgregazione delle fibrille. La lignina successivamente viene recuperata tramite estrazione in ambiente alcalino o con solventi organici. Con questa procedura, la lignina che si ottiene ha una massa molecolare bassa, molto spesso vengono aggiunti catalizzatori acidi come H₂SO₄ e SO₂, per favorire l'idrolisi degli zuccheri [48].

1.4 Applicazioni industriali della lignina

Storicamente, la lignina ha rappresentato un prodotto di scarto derivante da altri processi industriali (come nelle cartiere) con scarse applicazioni, in seguito utilizzato principalmente per la produzione di energia mediante combustione. Tuttavia, considerando la sua non tossicità, la grande disponibilità in massa, i costi

relativamente bassi e, soprattutto, il suo grande potenziale per la produzione di prodotti chimici aromatici a base biologica, è stato possibile creare diversi possibili percorsi di applicazione industriale in cui vengono sfruttate le sue proprietà chimico fisiche. In particolare, l'effetto sinergico che si crea quando viene addizionata insieme ad un altro componente; la struttura altamente ramificata della lignina che fornisce supporto, rigidità e stabilità termica; le sue proprietà da antiossidante conferite dalla presenza di gruppi quali fenoli, OH-alifatici, carbonili e carbossili, che si prestano molto bene a neutralizzare o inibire i processi di ossidazione [32] [25].

Le applicazioni industriali della lignina si dividono in applicazioni di [32]:

Piccola scala (10.000 – 500 ton solido/anno) in cui viene utilizzata come additivo nelle formulazioni delle gomme, micronutriente per terreni, produzione di nerofumo, stabilizzante di emulsioni.

Media scala (50.000-10.000 ton solido/anno) impiegata come gesso per intonaco, agente disperdente per pesticidi e pigmenti, e per la produzione di adesivi.

Larga scala (100.000-50.000 ton solido/anno) usata come additivo nel calcestruzzo e nei mangimi, asfalto antipolvere e produzione di fibre di carbonio.

1.5 Valorizzazione della lignina

Le vie per ottenere prodotti ad alto valore aggiunto dalla lignina passano tutti attraverso la sua depolimerizzazione, al fine di rompere la matrice ligninica e ridurre il peso molecolare della macromolecola. Questo aumenta la reattività dei frammenti generati per una successiva reazione di valorizzazione. I principali prodotti sono molecole con strutture fenoliche, cresoliche, catecoliche, resorcinoliche, chinoniche, guaiacoliche e derivati ossidati (come per esempio la vanillina), i quali sono prodotti chimici ad alto valore aggiunto, che si possono ricavare anche dall'industria petrolchimica classica (figura 1.12) [25] [49] [50] [51].

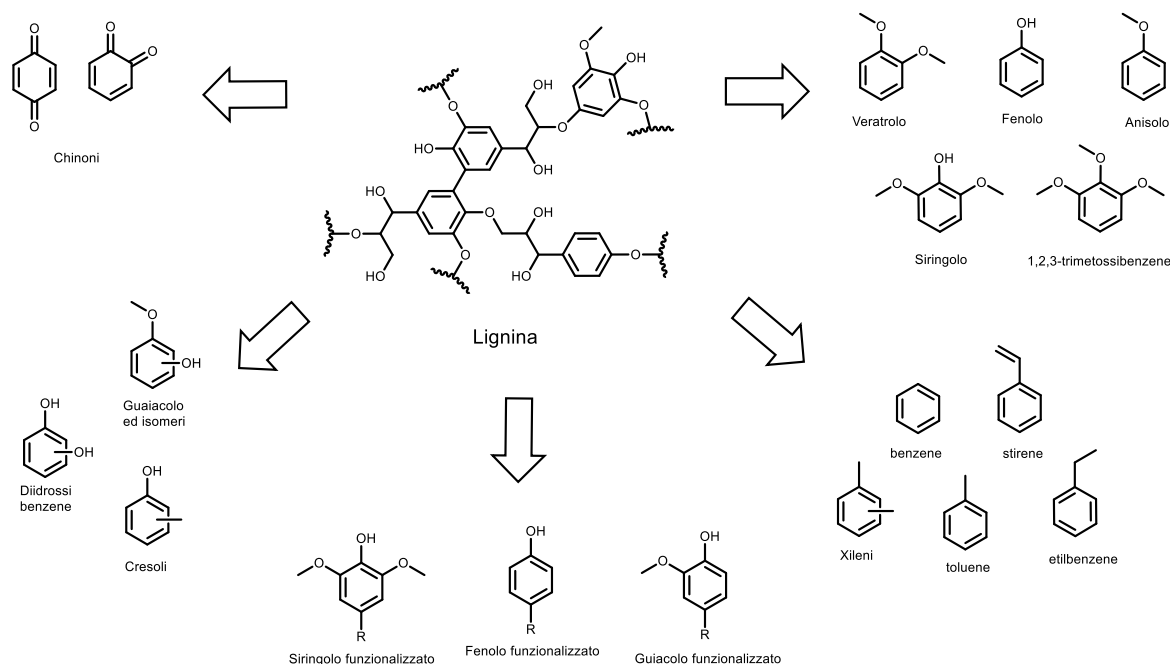


Figura 1.12: Possibili classi di prodotti ottenibili dalla valorizzazione della lignina.

Nonostante la lignina sia una fonte così promettente per la produzione di prodotti chimici aromatici, i percorsi per ottenerli sono ancora in fase iniziale di sviluppo e sono poche le applicazioni sufficientemente sviluppate e disponibili in commercio. Inoltre, sebbene questi prodotti aromatici derivino da una materia prima rinnovabile, i processi non sono ancora economicamente competitivi rispetto ai processi petrolchimici a causa della loro complessità. Ad esempio, i legami etere C-O e alchilici C-C presenti nella lignina non sono suscettibili ad attacchi tipo l'idrolisi, ciò la rende molto resistente alla degradazione; inoltre data la varietà di monomeri, legami e gruppi funzionali presenti, è molto complesso riuscire a degradare selettivamente ed efficientemente il polimero e soprattutto purificare queste miscele dato che i prodotti sono molto simili tra di loro. Per tanto è opportuno sviluppare vie alternative, per esempio processi catalitici o enzimatici, con fluidi super critici, liquidi ionici ecc. che aumentino l'efficienza e la selettività della degradazione (tabella 1.15) [52].

Product	Technology status ^a	Market risk ^b	Challenges	Market volume ^b
Hydrocarbon and aromatic chemicals				
BTX	PD	L	Catalytic challenges: selective dehydroxylation, demethoxylation and dealkylation	H
Phenol/substituted phenols	PD	L	-do- and secondary derivatization of BTX chemicals	H
Aromatic polyols	E	?	-do-	?
Biphenyls	E	?	-do-	M
Cyclohexane	E	L	-do-	H
Aromatic monomers	E	?	Selective hydrogenolysis	?
Oxidized products (vanillin/DMSO)	D	H	Biocatalytic route for selective oxidation	L
C ₁ – C ₇ gases and mixed liquid fuels	E	L	Catalyst life, reduce process steps, process scale-up	H

^aD = developed, PD = partially developed, E = emerging.

^bL = low, M = moderate, H = high.

Tabella 1.15: Prodotti, tecnologie e sfide per la valorizzazione della lignina [25].

Ci sono varie classi di prodotti ricavabili dalla lignina che vengono attualmente ottenuti da una fonte non rinnovabile come il petrolio, in seguito ad una distillazione o da trasformazioni chimiche delle frazioni ottenute per distillazione.

Aldeidi, chetoni e acidi carbossilici

Uno dei prodotti target ottenibili in maggiore quantità dalla valorizzazione della lignina è la vanillina (C₈H₈O₃), un'aldeide aromatica usata come agente aromatizzante in alimenti, bevande, prodotti farmaceutici e nell'industria delle fragranze e come componente di molti oli e balsami. La fonte più nota di vanillina è la pianta di vaniglia (*Vanilla planifolia*), un membro della famiglia delle orchidee. In questa pianta, la vanillina si presenta sottoforma di glicoside che, se idrolizzato, genera vanillina e glucosio. Tuttavia, la domanda per l'aroma di vaniglia supera di gran lunga la produzione ottenuta dai soli baccelli di vaniglia, tanto che è viene largamente prodotta per via sintetica da fonti non rinnovabili. E' quindi opportuno trovare dei metodi alternativi per l'ottenimento di questa molecola, come per esempio la valorizzazione della lignina (figura 1.13) [25] [53].

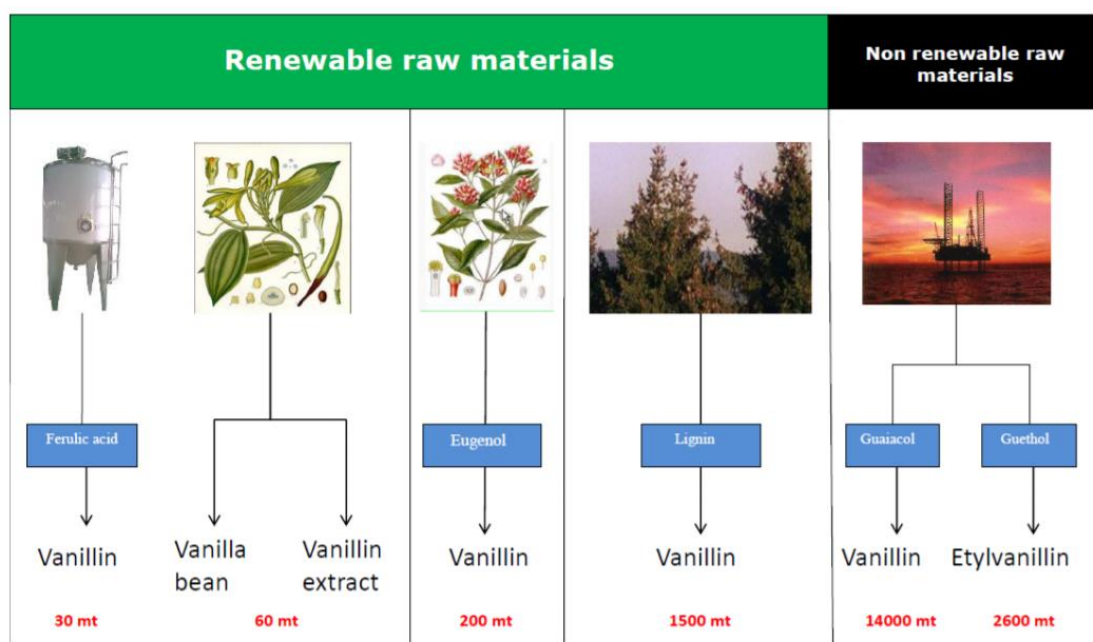


Figura 1.13: Fonti principali per l'ottenimento di vanillina.

Altre aldeidi ottenibili dalla valorizzazione della lignina sono invece la siringaldeide ($C_9H_{10}O_4$) e la para-idrossibenzaldeide ($C_7H_6O_2$).

Per quanto riguarda la famiglia dei chetoni aromatici è possibile produrre piceolo ($C_8H_8O_2$), acetosiringone ($C_{10}H_{12}O_4$) e acetovanillone ($C_9H_{10}O_3$) come prodotti principali, invece della famiglia degli acidi carbossilici aromatici è possibile produrre acido siringico ($C_9H_{10}O_5$), acido p-idrossibenzoico ($C_7H_6O_3$) e acido vanillico ($C_8H_8O_4$) come prodotti principali.

Aldeidi, acidi carbossilici e chetoni vengono usati principalmente come molecola di partenza per le sintesi organiche e come fragranza [25].

Nella seguente figura 1.14 vengono riportate le strutture molecolari appena citate.

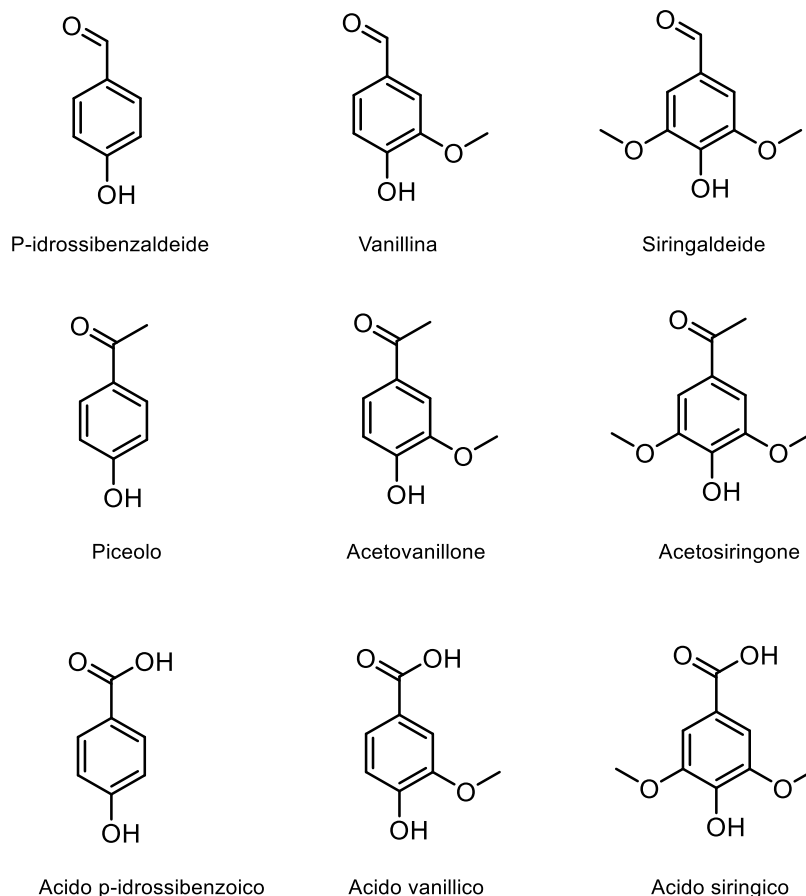


Figura 1.14: Aldeidi, acidi carbossilici e chetoni come prodotti ottenibili dalla valorizzazione della lignina.

Miscela Benzene Toluene Xilene (BTX)

Dalla valorizzazione della lignina è possibile ottenere anche la cosiddetta miscela “BTX” che è uno degli intermedi petrolchimici fondamentali che normalmente viene prodotto solo dalla naphtha. La miscela è formata dal benzene (C_6H_6), toluene (C_6H_8) e xilene (C_8H_{10}). Il primo è un building block molto versatile, utilizzato nella fabbricazione di oltre 250 differenti prodotti; i più importanti derivati del benzene sono l’etilbenzene, convertito a stirene e poi a polistirene, il cumene che se ossidato è in grado di dare fenolo e acetone, e il cicloesano da cui è possibile produrre acido adipico per la sintesi del Nylon 6.6.

Il gruppo degli xileni, noti anche come xileni misti, è formata da tre diversi isomeri aromatici: il p-xilene, l’o-xilene, il m-xilene. Gli xileni vengono impiegati in piccole quantità per la produzione di solventi, ma la maggior parte di essi è sottoposta a purificazione per separarli tra di loro ed impiegargli in ulteriori processi chimici, con lo scopo di ottenere altri prodotti. Per esempio il p-xilene, è utilizzato quasi

esclusivamente per la produzione di fibre, resine e pellicole a base di poliesteri.

Il toluene prodotto viene invece recuperato per la fabbricazione di solventi, ma la maggior parte è utilizzata per produrre benzene e xileni, ulteriori usi del toluene sono la produzione di disocianato di toluene, il principale precursore per la produzione di poliuretani [53] [54].

Nella seguente figura 1.15 vengono riportate le strutture molecolari appena citate.

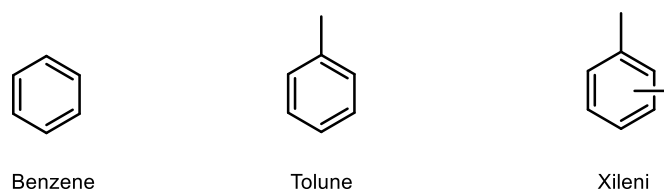


Figura 1.15: Miscela BTX come prodotto ottenibile dalla valorizzazione della lignina.

Fenolo e fenolo derivati

Il fenolo (C_6H_6O) e suoi derivati sono una classe building block aromatici, molto importanti per l'industria chimica e per la sintesi organica. Il fenolo viene ottenuto industrialmente dall'ossidazione del cumene e utilizzato come materiale di partenza per la produzione di resine fenoliche (novolacche e resoli). Il fenolo trova impiego anche come antisettico, mentre a basse concentrazione viene utilizzato come disinfettante. Infine viene usato come intermedio per altri prodotti come il 2,4,6 trinitrofenolo, usato come esplosivo, o di farmaci come l'acido acetilsalicilico.

Il gruppo dei cresoli (C_7H_8O) è formato da tre diversi isomeri: orto, meta e para. I cresoli vengono ricavati normalmente dalla frazione di oli medi ottenuta per distillazione del catrame di carbon fossile. Tutti e tre gli isomeri hanno energiche proprietà battericide, trovano anche applicazione per la conservazione del legno e come prodotti di partenza per preparare profumi, esplosivi, plastificanti.

Il gruppo dei diidrossibenzeni ($C_6H_6O_2$) vengono impiegati come antisettici, come materiali di partenza per la produzione di poliesteri, antiossidanti ecc.

Il Guaiacolo ed isomeri (meta e para) ($C_7H_8O_2$) vengono utilizzati come building block, in particolare il guaiacolo il più importante degli isomeri ha applicazione come farmaco antipiretico e analgesico. [53] [55].

Nella seguente figura 1.16 vengono riportate le strutture molecolari appena citate.

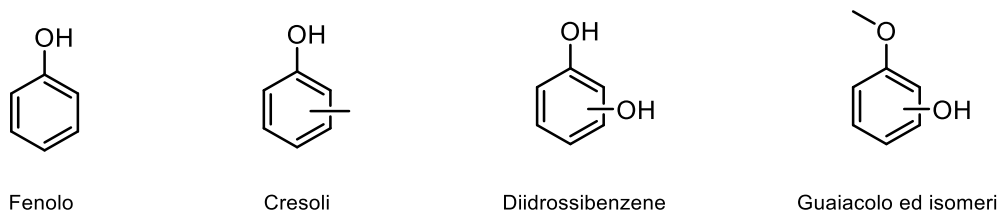


Figura 1.16: Fenolo e fenolo derivati come prodotti ottenibili dalla lignina.

Benzochinoni

I benzochinoni sono molecole presenti in natura e giocano un ruolo importante nelle funzioni biologiche. Essendo biologicamente attive (vitamina K₁, ubichinone, ecc), trovano applicazioni in campo farmacologico (reina, emodina, ecc) e in ambito industriale. I chinoni sono molecole organiche usate soprattutto in ambito industriale, per esempio nella sintesi di acqua ossigenata tramite l'ossidazione del diidroantrachinone con O₂ [25] [53].

Nella seguente figura 1.17 vengono riportate le strutture molecolari appena citate.

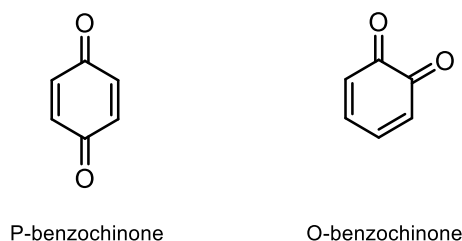


Figura 1.17: Chinoni come prodotti ottenibile dalla valorizzazione della lignina.

Bifenile

Viene ottenuto dalla distillazione del catrame e del petrolio greggio, viene usato come fluido per il trasporto di calore e per la produzione di decaclorobifenile, un fluido dielettrico. [25] [53].

Nella seguente figura 1.18 vengono riportate le strutture molecolari appena citate.

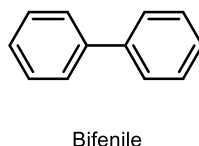


Figura 1.18: Bifenile come prodotto ottenibile dalla valorizzazione della lignina.

Dimetilsolfossido (DMSO)

Il dimetilsolfossido è un solvente polare aprotico incolore e non tossico, è in grado di dissolvere molecole polari ed apolari e molti sali e per questo viene usato come solvente. Il DMSO è stato prodotto industrialmente dal 1961 al 2010 per ossidazione del dimetil solfuro (DMS) con N_2O o O_2 ; prodotto residuo derivante dalla lignina Kraft o lignina al solfito (figura 1.19).

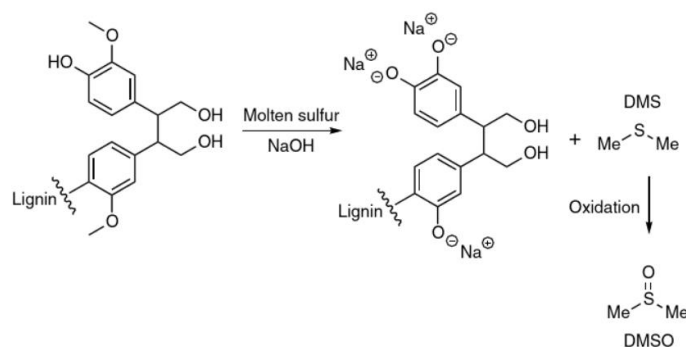


Figura 1.19: sintesi del DMSO dalla lignina.

La produzione di DMSO tramite lignina può ritornare ad essere un'alternativa al percorso petrolchimico in cui il DMSO viene prodotto dal metanolo e H_2S [25].

1.5.1 Via termochimica

La via termochimica è una via ben nota per depolimerizzare la lignina in prodotti aromatici a basso peso molecolare. Il processo si basa sull'utilizzo di valori elevati di temperatura, con l'impiego o meno di ossigeno, per rompere i principali legami presenti nella lignina e può essere condotto in presenza di catalizzatori o senza. Le principali vie termochimiche vengono mostrate successivamente.

Pirolisi

La pirolisi (figura 1.20) è un processo termochimico relativamente semplice che viene condotto a temperature tra i 300-900 °C, in assenza di ossigeno, di norma senza la presenza di un catalizzatore, e serve a scomporre la lignina in composti a basso peso molecolare, ottenendo prodotti gassosi e residui solidi (bio-char) [56].

Durante il raffreddamento, i prodotti condensabili possono essere recuperati come frazione liquida (bio-olio), contenente molecole come fenolo, guaiacolo ed isomeri, catecolo ed isomeri, siringolo e derivati, acqua ecc, mentre i composti volatili non condensabili rimangono in fase gassosa (gas pirolitico); questo gas è costituito da CO_2 , CO , H_2 e idrocarburi leggeri come CH_4 , etano o etilene ecc [57].

Il bio-char ottenuto può essere impiegato per produrre materiali a base di carbonio, mentre il bio-olio, che è la frazione più desiderata, può essere convertito in carburanti o usato per produrre composti chimici di interesse. [57]

Durante il riscaldamento si verifica la rottura dei legami OH presenti sulla catena principale della lignina, delle catene alchiliche laterali, dei legami aril etere e legami aromatici. Due dei parametri più importanti in un processo di pirolisi sono la temperatura e la velocità di riscaldamento, che influiscono molto sulla resa dei prodotti ottenuti; ad esempio pirolisi condotte ad alte velocità di riscaldamento (10–200 °C / s) e brevi tempi di permanenza (0,5–10 s) si sono rivelate molto selettive per la produzione di bio-olio [58].

A livello di laboratorio, la pirolisi della lignina viene eseguita nella maggior parte dei casi in atmosfera di azoto inerte, ma nelle applicazioni industriali possono essere usati anche altri gas; i più usati sono: CO₂, H₂ e CH₄, che possono essere riciclati direttamente dal gas pirolitico che si ottiene nella frazione non condensabile [59].

Il processo può essere migliorato aumentando la resa in bio-olio tramite l'aggiunta di catalizzatori, in modo da controllare la distribuzione dei prodotti desiderati. In genere le zeoliti sono i catalizzatori maggiormente usati per questo processo [60].

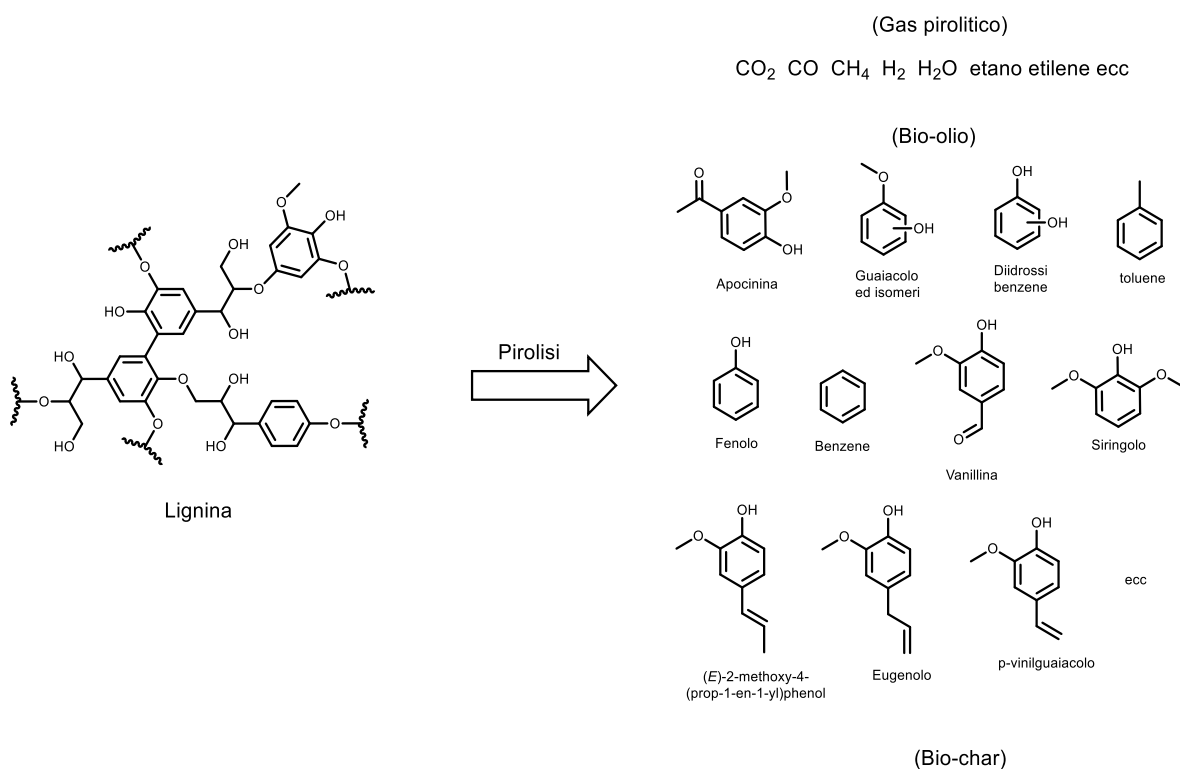


Figura 1.20: Prodotti derivanti dalla pirolisi della lignina

Gassificazione

La tecnologia convenzionale di gassificazione del carbone può essere ridefinita, e utilizzata per la lignina (figura 1.21). In questo processo, si verifica la combustione parziale della biomassa ligninica a temperatura tra i 300 – 1000 °C, in presenza di un reagente ossidante in quantità sub-stechiometriche. I principali agenti ossidanti impiegati sono: aria umida, ossigeno e vapore, i quali trasformano la biomassa ligninica in CH₄, H₂O, CO₂ e syngas (miscela di monossido di carbonio e idrogeno), che può essere successivamente trasformato in carburanti Fischer-Tropsch, dimetil-etero (DME) o metanolo. In piccole quantità viene generato anche tar e char [61].

Il processo può essere migliorato grazie all'aggiunta di catalizzatori eterogenei come metalli di transizione e metalli nobili, ed inoltre sta prendendo sempre più piede usare acqua super critica (T > 400 °C e P = 25–40 MPa). Catalizzatori del tipo Ni-Co/Mg-Al sono stati di fatto molto studiati e hanno dimostrato avere elevata flessibilità e un alto potenziale di gassificazione [62], mentre i metalli nobili hanno mostrato valori superiori di attività per la gassificazione, secondo questo ordine: Ru > Rh > Pt > Pd > Ni [63] [64] [65]. Il processo può anche essere condotto in presenza di catalizzatori zeolitici, che si sono rivelati ottimi per la produzione di bio olio, un esempio ne è il catalizzatore HZSM-5 (Zeolite Socony Mobile 5) che è in grado di dare il 45 % di bio-olio molto ricchi in benzene, toluene e xileni [25].

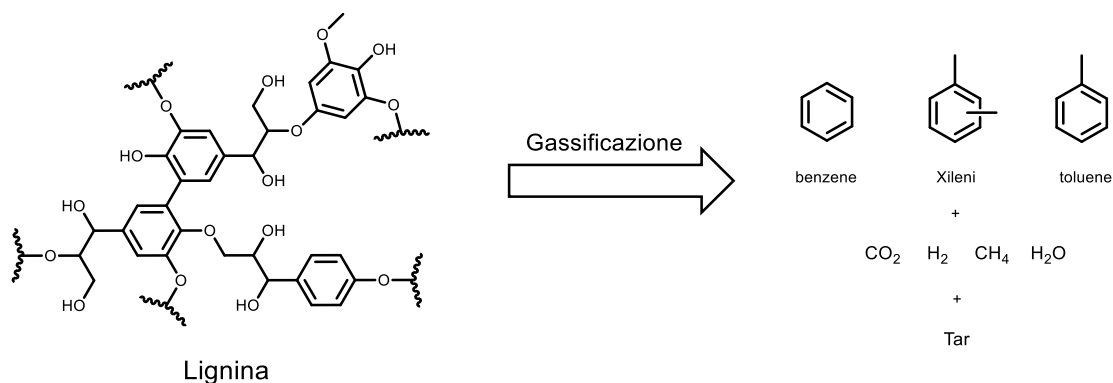


Figura 1.21: Gassificazione della lignina con rispettivi prodotti

1.5.2 Via biochimica

I processi biochimici sono stati impiegati anch'essi per la depolimerizzazione, ottenendo elevate selettività in condizioni di reazione blande. Lo svantaggio è legato

principalmente al tempo di crescita dei microrganismi (funghi e batteri), e la loro diluizione nel sistema di reazione, che rende il processo lento e meno efficiente. I prodotti ottenibili sono i medesimi che si possono ottenere in una reazione di ossidazione o di riduzione, miglioramenti si hanno grazie all'utilizzo di microrganismi ingegnerizzati attraverso cui è stato possibile produrre acido muconico, PHA e acido lattico [51].

1.5.3 Via catalitica

I catalizzatori sono essenziali per facilitare la reazione di depolimerizzazione della lignina e ottenere processi atomo-efficienti. Sono stati compiuti notevoli progressi nello sviluppo di questi processi, tuttavia non sono ancora soddisfacenti dal punto di vista economico e ambientale [66].

Lo sviluppo di un catalizzatore selettivo è alla base del processo di depolimerizzazione, ed è di fatto fondamentale in una bioraffineria. Nello studio di un catalizzatore per questa reazione, ci sono due considerazioni principali di cui si deve tener conto [66] :

- Massimizzazione dell'attività e selettività del catalizzatore nelle condizioni di reazione, che siano il più miti possibile, tenendo presente la natura voluminosa della lignina.
- Ripolimerizzazione e autocondensazione dei prodotti sono due fenomeni da tenere in considerazione quando si lavora con la lignina. Questi si devono alla formazione di radicali e alla reattività dei gruppi che si vengono a creare durante la reazione, che porta alla fine a un miscuglio di prodotti aromatici ricondensati e ripolimerizzati.

Idrolisi base-catalizzata della lignina in catalisi omogenea

La depolimerizzazione della lignina tramite l'idrolisi base-catalizzata (figura 1.22) è una via ben nota e semplice per la produzione di monomeri fenolici sostituiti, i principali prodotti ottenibili da questo processo sono: fenoli, guaiacoli e siringoli funzionalizzati che si presentano sotto forma di bio-olio.

Si utilizzano principalmente basi minerali come NaOH, KOH e talvolta LiOH (1 - 20 % w/w), che sono economiche e facilmente reperibili, ma richiedono però attrezzature resistenti alla corrosione e al trattamento delle acque reflue [67].

Tipicamente, il processo avviene tramite ebollizione in riflusso a $T = 100\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (reazione endotermica), in soluzione alcalina, a pressioni comprese tra 150-300 bar. La selettività e la resa del processo dipendono da: temperatura, che di norma non deve essere superiore a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo, che per l'ottenimento di monomeri aromatici è compreso tra 30-240 min, pressione, rapporto lignina/solvente e quindi dalla concentrazione e dalla natura della base, dove per esempio il rapporto w/w NaOH/Lignina ottimale è di 0,23; questo corrisponde all'aver un rapporto molecolare NaOH/lignina 1:1, se si considera il peso molecolare medio di ogni monomero della lignina come 180 g/mol [68]. Di fatto, si può dire che questo processo porta alla formazione di monomeri, favorita ad alta temperatura e per lunghi tempi di reazione; tuttavia, le elevate temperature di esercizio rendono difficoltoso il controllo della selettività, anche per via della reazione di condensazione degli intermedi e dei prodotti, la quale porta alla formazione di residui solidi e rappresenta una delle più grandi sfide [68].

Un esempio è l'idrolisi della lignina al solfito, che si effettua in soluzioni di NaOH al 12% v/v, in atmosfera di azoto, ottenendo fino al 7% di resa in vanillina peso/peso [69]. La reazione procede con la scissione dei legami alchil-aril etere come il $\beta\text{-O-4}$ [70]. Lercher et al. hanno studiato questo tipo di reazione usando lignina organosolv a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 25 Mpa, per tempi di reazione compresi tra 20 e 60 min con NaOH come catalizzatore, ottenendo siringolo (4,1% in peso), p-idrossiacetofenone (1,6% in peso) e guaiacolo (1,1% in peso), come prodotti principali e come prodotti secondari oligomeri. L'oligomerizzazione e la ripolimerizzazione limitano la quantità di prodotti fenolici ottenibili a basso peso molecolare [71].

L'inibizione delle reazioni parassite di oligomerizzazione è fondamentale per garantire un alto rendimento monomerico di prodotti. L'impiego di acido borico (tapping group) si è rivelato essere in grado di sopprimere la reazione di condensazione dei prodotti formati [71].

Un modo alternativo di condurre la reazione prevede l'uso di agenti ossidanti, per accoppiare ossidazione e idrolisi alcalina. Mathias e Rodrigues dimostrarono che una soluzione di lignina Kraft (softwood) 60 g/L , trattata a $120\text{-}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 4-6 ore in presenza di NaOH 2N, in cui veniva gorgogliato O_2 , era in grado di produrre un massimo del 10 % di vanillina in resa w/w [72].

Idrolisi acido-catalizzata in catalisi omogenea

Il principale vantaggio della depolimerizzazione acido-catalizzata in catalisi omogenea è che in ambiente acido le reazioni di oligomerizzazione sono in parte sopresse.

La depolimerizzazione acido catalizzata (figura 1.22) viene condotta a temperature tra i 78 e 200 °C, ed è applicabile solo per lignine solubili a questi valori di pH acidi (<5) come i lignosulfonati. Anche in questo caso i principali prodotti sono fenoli, guaiacoli e siringoli funzionalizzati sotto forma di bio-olio. Durante il processo di idrolisi si verifica la degradazione della lignina in monomeri, tramite la scissione idrolitica dei legami α e β -aryl etere.

Per migliorare la depolimerizzazione si può lavorare in soluzioni acquose con solventi organici, in questo modo l'idrolisi acido-catalizzata viene combinata con l'idro-deossigenazione dei prodotti, mediante trasferimento di idrogeno da solventi idrossilici come acido formico e glicole etilenico [73].

Varianti di questo processo impiegano temperature maggiori di 360°C con acido formico in etanolo e pressioni comprese tra 150-300 bar, ottenendo guaiacolo ed isomeri, di-idrossibenzene, fenolo e derivati, con tempi di reazione ottimali inferiori a 3h [74].

In alternativa l'utilizzo di miscele di acido formico ed etanolo, in presenza di catalizzatori idrogenanti come Pt/C, consente la riduzione di tutti i gruppi carbonilici, con rese peso/peso fino al 7% di propilguaiacolo, 5% metilguaiacolo e 3% di alcool omovanillinico [75] [76].

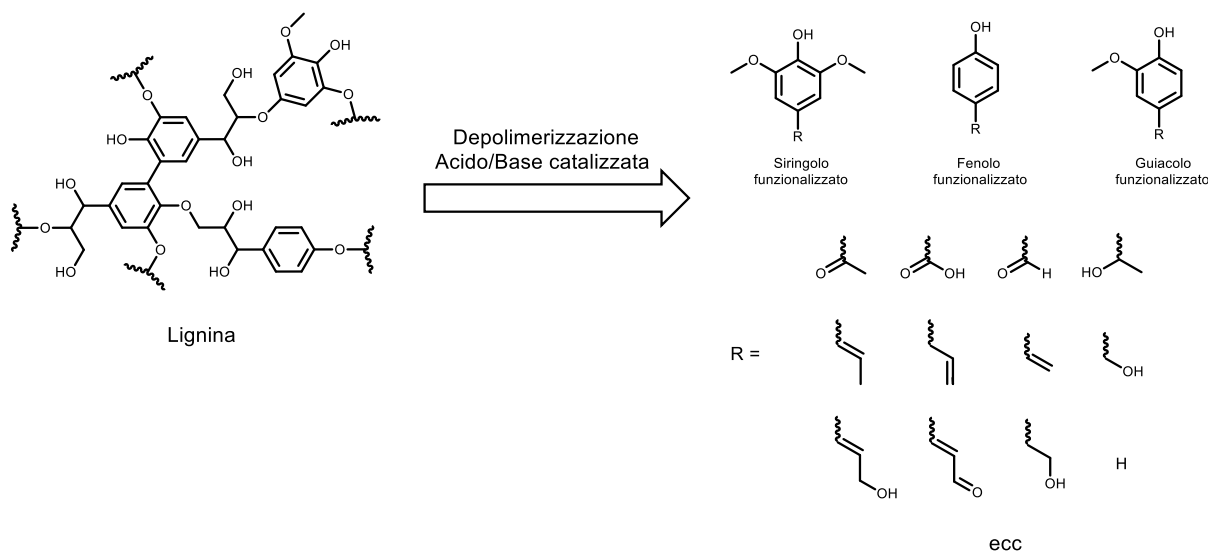


Figura 1.22: Principali prodotti della depolimerizzazione acido/base catalizzata della lignina

Riduzione in catalisi eterogenea

Il processo di riduzione, mira alla trasformazione della lignina in un bio-olio costituito da subunità meno sostituite come composti monomerici ricchi in fenolo e derivati, benzene, toluene, xilene ecc, che possono essere usati come molecole piattaforma, quando vengono successivamente separati dal bio-olio (figura 1.23).

Ciò che avviene è l'idrogenazione dei legami, che porta alla rimozione dell'ossigeno sotto forma di H_2O , tuttavia possono verificarsi anche reazioni di idrogenolisi, disidratazione e decarbossilazione che portano all'eliminazione di ossigeno sotto forma di CO e CO_2 [66].

Nel 1938 Harris studiò l'idrogenazione catalitica della lignina derivata da legno duro (quercia, abete, ecc.) a $T = 260\text{ }^\circ\text{C}$ e pressioni variabili tra 200-350 atm, per 8 h in presenza di un catalizzatore a base di ossido di Cu e Cr, ottenendo una conversione del 70% della lignina di partenza, ottenendo come prodotti principali metanolo in resa w/w del 24 %, 4-n-propil-cicloesano in resa w/w dell'11 % e glicoli in resa w/w del 29 % [77]. Studi ulteriori vennero condotti da Pepper, che studiò l'efficacia di diversi catalizzatori metallici (Raney Ni, Pd/C, Rh/C, Rh/ Al_2O_3 , Ru/C, Ru/ Al_2O_3) da impiegare per l'idrogenolisi della lignina in diossano/acqua a $195\text{ }^\circ\text{C}$ a pressioni di 3,3 MPa con idrogeno gassoso, ottenendo con Rh/C una resa in monomeri del 33% e come prodotti principali il 4-propilguaiacolo e diidroconiferil alcol [78] [79].

Miglioramenti riguardo l'idrogenazione degli aromatici sono stati ottenuti utilizzando catalizzatori Ni Raney attivati tramite H_3PO_4 [80]. Buoni risultati vennero ottenuti anche impiegando catalizzatori a base di nanoparticelle di Rh e Ru a $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ in

ambiente acido, generato mediante acidi di Bronsted e con l'ausilio di liquidi ionici ([bmim][TF2N]), grazie a cui è stato possibile ottenere alte rese in cicloalcani [81].

In assenza di funzioni acide è opportuno operare a 250 °C e 40 bar con idrogeno gassoso, queste condizioni però non sono sufficienti ad idrogenare gli anelli aromatici. I principali catalizzatori utilizzati sono Ru, Ni, Zn, Pd, che portano ad alte rese in prodotti aromatici [82] [83].

Per questi tipi di processi è molto importante considerare anche la solubilità dell'idrogeno gassoso, che è bassa in molti dei solventi organici così come in acqua; pertanto, si può considerare in alternativa l'uso di alcoli organici come donatori di idrogeno, i quali fungono anche da solvente [84].

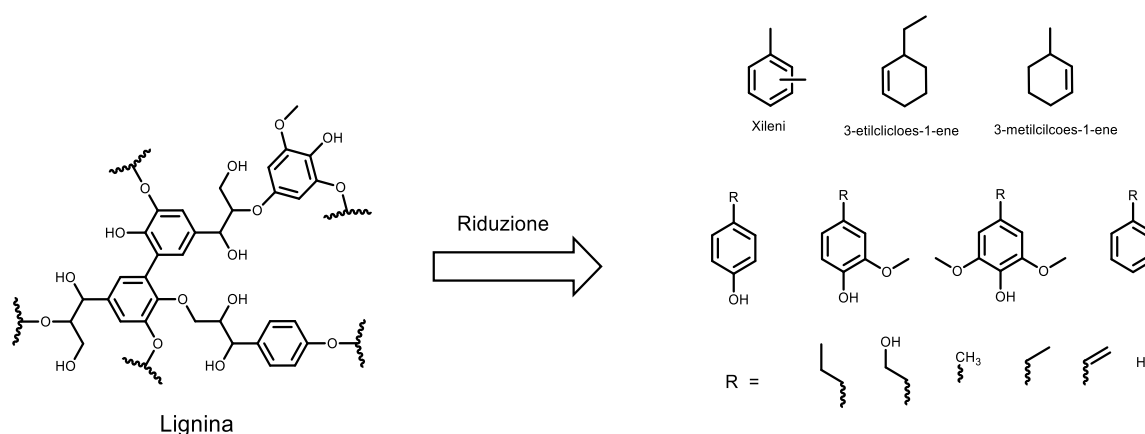


Figura 1.23: Riduzione catalitica della lignina con rispettivi prodotti.

Ossidazione in catalisi eterogenea

Il processo di depolimerizzazione ossidativa (figura 1.25) viene di norma utilizzato per produrre prodotti aromatici funzionalizzati come aldeidi aromatiche (vanillina, siringaldeide, p-idrossibendaldeide), ma è possibile produrre anche acidi carbossilici aromatici o chetoni aromatici.

La formazione di queste molecole è da ricercare nella rottura dei legami C-O e C-C, presenti nella struttura fenilpropanoica ed in particolare del legame β -O-4.

Il processo Monsanto-Borregaard è uno dei più famosi per la produzione di aldeidi aromatiche. Questo impiega catalizzatori a base di Cu a temperature di 160 °C in NaOH 10 %, con rese in vanillina del 7 (% w/w) (figura 1.24) [85] [86].

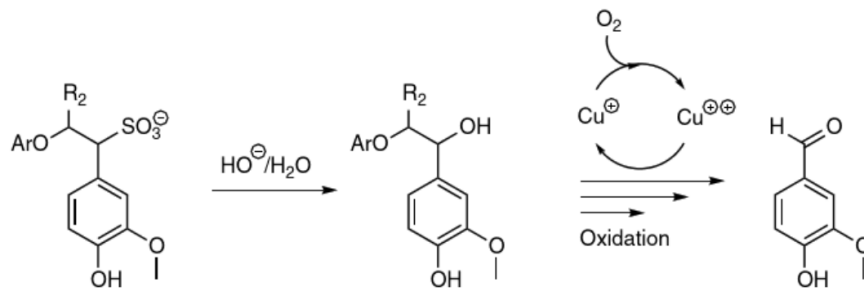


Figura 1.24: Ossidazione della lignina per l'ottenimento della vanillina mediante processo Monsanto-Borregaard.

Inoltre, uno studio sullo stesso processo da parte di Pacek, dimostrò che in condizioni altamente alcaline, con temperature di 120 °C, 140 °C e 160 °C, e pressioni fino a 10 bar in reattori a flusso, il 55% della vanillina veniva prodotta tramite idrolisi e il restante 45% tramite ossidazione [87].

Yamamoto migliorò questo processo sfruttando $\text{Bu}_4\text{NOH}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (tetrabuttilammonio idrossido 30-idrato) come mezzo di reazione, arrivando a produrre un massimo di vanillina del 11 (% w/w) [88].

Buone rese di vanillina 5 (% w/w) e siringaldeide 12 (% w/w) vengono ottenute mediante catalizzatori a base di $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in ambiente alcalino a $T = 120\text{-}140$ °C [90].

Catalizzatori tipo perovskite hanno la caratteristica principale di presentare un alto numero di turnover, la reazione condotta con catalizzatori a base di $\text{LaM}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Co}$ o Fe), in ambiente alcalino a $T = 120$ °C produce buone rese in vanillina del 5 (% w/w) [89].

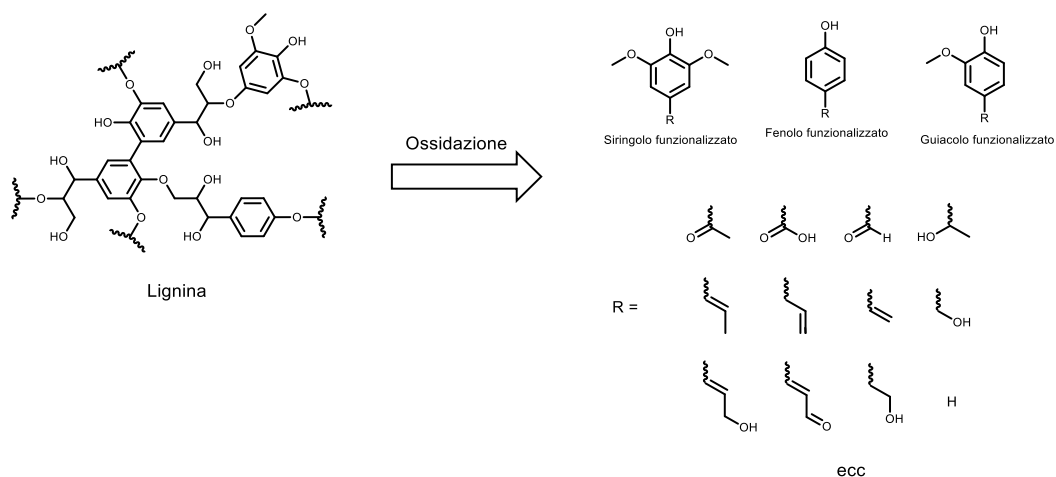


Figura 1.25: Ossidazione catalitica della lignina con rispettivi prodotti.

1.5.4 Via elettrochimica

La via elettrochimica è un processo alternativo, che ha la caratteristica principale di essere completamente sostenibile, se si utilizza corrente elettrica generata da fonti rinnovabili, rispettando i principi della Green Chemistry, per valorizzare la lignina e convertirla in prodotti di interesse industriale. I prodotti ottenibili sono i medesimi di un'ossidazione catalitica o riduzione catalitica (figura 1.26) [90] [91].

L'elettrodepolimerizzazione avviene tramite l'applicazione di un opportuno impulso di potenziale o densità di corrente nel tempo, questo permette di fatto un miglior controllo sulla reazione rispetto ad altri processi catalitici, termochimici ecc, garantendo una riduzione o ossidazione selettiva dei prodotti di interesse e diminuendo o sopprimendo la formazione di sottoprodotti [90].

Inoltre, al contrario di quanto visto sin ora, il processo elettrochimico avviene a temperature e pressioni moderate, in ambiente di reazione alcalini facilmente ricreabili; questo riduce di molto il consumo di energia per portare avanti il processo, i rischi legati all'impiego di elevate pressioni e temperature e i costi associati alle apparecchiature per il loro controllo. Infine, nei processi elettrochimici non vengono impiegate forti ossidanti o riducenti e quindi si elimina la generazione di sottoprodotti che dovrebbero poi essere rigenerati o smaltiti, tutto ciò fa aumentare l'atomo economicità del processo [90] [91] [92].

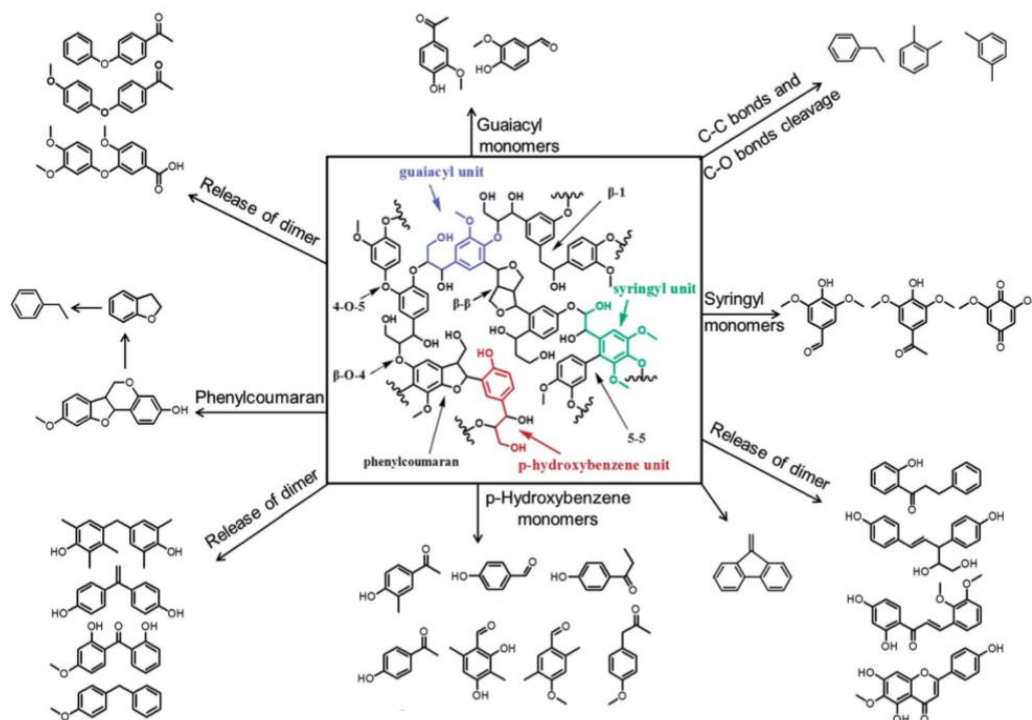


Figura 1.26: Possibili prodotti derivanti dalla depolimerizzazione per via elettrochimica [93].

1.6 Fondamenti di elettrocatalisi

1.6.1 Campo dell'elettrocatalisi

La scienza dell'elettrocatalisi nasce con lo scopo di fornire le informazioni necessarie per poter trovare una relazione tra la velocità di reazione delle reazioni elettrochimiche con le rispettive proprietà in massa e di superficie di un elettrodo su cui avviene la reazione [94].

La scienza elettrocatalitica si è sviluppata dalle indagini sull'evoluzione di idrogeno catodico, una reazione che può essere comunemente realizzata su molti metalli; è stato infatti osservato, in una serie di studi verso la fine del diciannovesimo secolo, che a un dato potenziale (dove per potenziale si intende la differenza di potenziale tra l'elettrodo e la soluzione in cui è immerso) la velocità di questa reazione varia di diversi ordini di grandezza al variare del metallo [94].

In elettrocatalisi il soggetto principale sono le reazioni redox che si verificano sugli elettrodi e che coinvolgono sostanze disciolte in soluzione chiamate elettroliti. L'elettrodo serve non solo per alimentare la corrente attraverso l'elettrolita, ma funge anche da catalizzatore, come un "elettrodo catalitico", modificando le velocità delle reazioni elettrochimiche che avvengono sulla sua superficie [94].

Il modo in cui un elettrodo influenzerà le velocità di reazione è diverso per ogni reazione elettrochimica, per esempio in reazioni elettrochimiche complesse che hanno percorsi paralleli, potrebbe influenzare selettivamente le velocità di alcuni singoli passaggi e di conseguenza influire la selettività globale della reazione (cioè la direzione complessiva della reazione e le rese relative di prodotti di una reazione primaria e secondaria) [94].

I processi e i fenomeni elettrocatalitici sono prevalentemente studiati in soluzioni acquose e a temperature che, di norma, non sono superiori a 150 °C [94].

1.6.2 Concetti base dell'elettrocatalisi

Le reazioni elettrocatalitiche hanno molto in comune con le reazioni catalitiche eterogenee ordinarie, tuttavia posseggono anche caratteristiche peculiari che le differenziano da quest'ultime [94]:

1. La velocità di una reazione elettrochimica dipende non solo da caratteristiche del sistema, come la composizione del catalizzatore e dell'elettrolita, la temperatura di

lavoro e lo stato della superficie dell'elettrodo catalitico, ma anche dal potenziale applicato all'elettrodo. Quest'ultimo parametro non ha analogia nelle reazioni catalitiche eterogenee; variando il potenziale di alcuni decimi di volt la velocità di reazione cambierà di diversi ordini di grandezza.

2. Nelle reazioni elettrochimiche la superficie del catalizzatore è in contatto non solo con le specie reagenti ma anche con solvente ed elettroliti, i quali interagiscono a loro volta con la superficie, modificandone le proprietà della superficie e influenzando i processi che intercorrono sugli elettrodi.

3. Nei sistemi elettrochimici non solo le specie reagenti partecipano alla reazione ma anche gli elettroni, che devono essere forniti o presi dalle particelle di catalizzatore, poiché gli elettroni sono direttamente coinvolti in tutte le reazioni elettrochimiche.

4. Nel caso di sistemi elettrochimici, in cui si verificano cambiamenti sulla superficie dell'elettrodo, vengono applicate le leggi di Faraday, che sono leggi valide per l'elettrolisi [95].

- Prima legge dell'elettrolisi di Faraday: la massa di una sostanza che reagisce sulla superficie di un elettrodo durante l'elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di elettricità trasferita a quell'elettrodo. La quantità di elettricità si riferisce alla quantità di carica elettrica, tipicamente misurata in coulomb (C).
- Seconda legge dell'elettrolisi di Faraday: per una data quantità di carica elettrica, la massa di un materiale elementare che reagisce sulla superficie di un elettrodo è direttamente proporzionale al peso equivalente dell'elemento.

Le reazioni elettrochimiche possono essere condotte secondo due modalità differenti : a corrente costante e a potenziale costante, questi sono i due parametri principali da cui la velocità di una reazione elettrochimica dipende [96].

Le reazioni elettrochimiche a corrente costante hanno il principale vantaggio di poter calcolare facilmente la carica consumata (relazione lineare tra carica e tempo), ma di trascurare il profilo di potenziale; di fatto il potenziale iniziale applicato, e come esso varia, è un parametro molto importante per valutare l'esito di una reazione. Man mano che le specie attive redox vengono consumate il potenziale aumenta nel caso di reazioni di ossidazione e diminuisce nel caso di reazioni di riduzione, infatti se il parametro potenziale viene troppo trascurato può portare alla formazione di prodotti indesiderati; inoltre, risulta abbastanza intuitivo che, per tempi bassi di reazione, il

profilo di potenziale tende a rimanere in un certo intervallo accettabile senza danneggiare troppo l'andamento della reazione [96].

Le reazioni elettrochimiche a potenziale costante hanno il principale vantaggio di poter controllare direttamente la reazione e quindi evitare reazioni collaterali, come la formazione di sottoprodotti; inoltre, man mano che le specie attive redox vengono consumate si osserverà una diminuzione della corrente, direttamente proporzionale alla concentrazione del reagente consumato [96].

Inoltre è anche molto importante avere una conoscenza preliminare del sistema redox, se si vogliono fare sia prove a potenziale costante che a corrente costante. Questo viene fatto attraverso studi voltammetrici [96].

1.6.3 Cinetica elettrocatalitica

Secondo la catalisi l'aumento di velocità di una reazione è il risultato della veloce formazione e decomposizione di intermedi derivanti dalla reazione tra due o più reagenti e un catalizzatore, la costante di velocità per una reazione catalitica, k , può essere espressa come (Equazione 1.1):

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad 1.1$$

Dove

ΔG è l'energia libera di Gibbs della reazione, T la temperatura in Kelvin, k_B la costante di Boltzmann e h la costante di Plank. Questa teoria assume che le molecole vengano attivate tramite collisioni con altre molecole, quando si verifica un urto efficace tra di loro [97] [98].

Per le reazioni elettrocatalitiche, deve essere considerato anche il processo di trasferimento di carica, da o verso le particelle cariche nel sistema elettrodo/elettrolita. La formazione di un complesso elettrolita/superficie è molto importante affinché una reazione elettrocatalitica possa avvenire e coinvolge sempre un rapido trasferimento di carica, con formazione del prodotto di reazione e riformazione del sito attivo della superficie [98]. Nella maggior parte dei casi, la formazione del complesso elettrolita/superficie è rapida e il successivo processo di trasferimento della carica è lento; è molto importante sapere se la riformazione del sito catalitico è veloce o lenta, questo perché lo stadio più lento della reazione rappresenta lo stadio cineticamente dominante, che sarà quello che determinerà la

velocità complessiva della reazione [98].

L'espressione della velocità di reazione, v , per il caso di una reazione elettrocatalitica diretta o inversa, il cui lo stadio lento è il trasferimento di elettroni, può essere invece scritta come (Equazione 1.2).

$$k = P\rho \exp\left(\frac{-\Delta G(\varphi)}{RT}\right) \quad 1.2$$

Dove

$\Delta G(\varphi)$ è l'energia libera di Gibbs della reazione ad uno specifico potenziale φ , P è l'integrale di probabilità per il trasferimento di carica, ρ è la concentrazione di elettroni sulla superficie dell'elettrodo, meglio conosciuta come densità degli stati [97] [98].

Pertanto, è importante considerare l'effetto che la temperatura può avere sul processo, in quanto è l'unico parametro in grado di influenzare la velocità sia di una reazione catalitica che elettrocatalitica. Tuttavia, l'aumento della temperatura pone un problema quando abbiamo un'interfaccia solido/liquido, a causa del solvente che evapora dalla soluzione; pertanto un'alternativa è variare il parametro potenziale dell'elettrodo che risulta più facile da modificare. Ciò implica che, grazie al potenziale applicato, è possibile modulare la selettività della reazione elettrocatalitica [97] [98].

Questo è particolarmente importante per le reazioni che coinvolgono specie organiche, poiché la maggior parte dei percorsi di reazione sono molto vicini tra loro; calcolando il potenziale dell'elettrodo di lavoro e misurando la rispettiva densità di corrente, è possibile distinguere un processo da un altro [97] [98].

Va inoltre ricordato che il potenziale applicato, E , dipenderà da un contributo termodinamico derivante dalla legge di Nerst, E_{eq} , e anche da un contributo cinetico, che è funzione dell'energia dissipata che viene chiamato sovratensione (o sovrapotenziale) η (equazione 1.3) [97] [98]. L'equazione (1.3) può essere riscritta come equazione (1.4), si può quindi pensare alla sovratensione come la differenza tra il potenziale dell'elettrodo alle condizioni attuali (con un valore di intensità di corrente circolante) e il potenziale di elettrodo all'equilibrio (cioè in assenza di circolazione di corrente) [97] [98]. Di fatto è molto importante cercare di ridurre questo valore al minimo, perché più è elevato e più la corrente da fornire alla cella per far avvenire la reazione sarà maggiore [97] [98].

$$E = E_{eq} + \eta \quad 1.3$$

$$\eta = E - E_{eq} \quad 1.4$$

La sovratensione a sua volta dipende dalla somma di diversi contributi (equazione 1.5)

- a) sovratensione catodica η_{Cat} : corrisponde alla sovratensione nella semicella dove avviene la semireazione di riduzione
- b) sovratensione anodica η_{An} : corrisponde alla sovratensione nella semicella dove avviene la semireazione di ossidazione
- c) caduta ohmica η_{Ω} : corrisponde alla caduta di potenziale determinata dalla resistenza elettrica delle fasi omogenee (elettrodi e bulk dell'elettrolita)

$$\eta = \eta_{Cat} + \eta_{An} + \eta_{\Omega} \quad 1.5$$

Per valori di sovrapotenziale ($> |50 - 100 \text{ mV}|$), e in assenza di effetti del trasferimento di massa, η è linearmente dipendente dalla densità di corrente, come si può vedere dall'equazione di Tafel (1.6) per valori di sovrapotenziali positivi e dall'equazione (1.7) per valori di sovrapotenziali negativi.

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln(j_0) + \frac{RT}{\alpha nF} \log(j) \quad 1.6$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(j_0) - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \log(j) \quad 1.7$$

Dove

α è il coefficiente di trasferimento di carica (misura che indica la velocità con cui avviene il trasferimento di carica) j è la densità di corrente [97] [98].

Affinchè una reazione elettrocatalitica del tipo $Ox + ne^- \rightarrow Red$ possa avvenire, sarà sempre necessario che avvenga un trasporto di massa dei reagenti dal corpo della soluzione alla superficie all'elettrodo metallico (Figura 1.27) [99] [100].

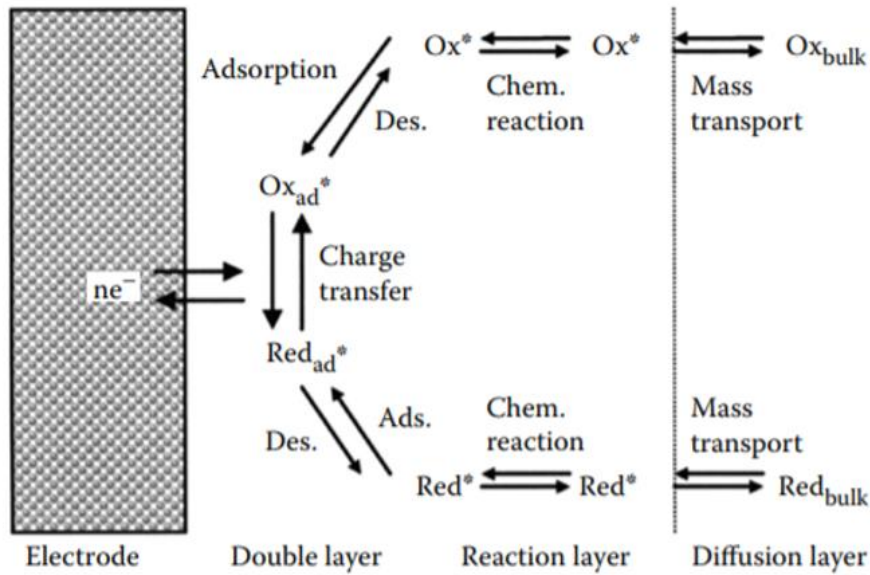


Figura 1.27: Meccanismo per una reazione elettrocatalitica [101].

Il trasporto di massa di una specie elettroattiva può avvenire in tre modi o secondo una combinazione di questi e sono (figura 1.28) [99] :

1. Migrazione: movimento di specie cariche sotto l'effetto di un campo elettrico.
2. Convezione: implica il trasporto di specie per movimento fisico della soluzione, tramite agitazione, o dell'elettrodo (forzata), o indotto da gradienti di densità (naturale).
3. Diffusione: movimento di specie indotto da un gradiente di concentrazione da una zona a maggiore concentrazione verso una zona a minore concentrazione.

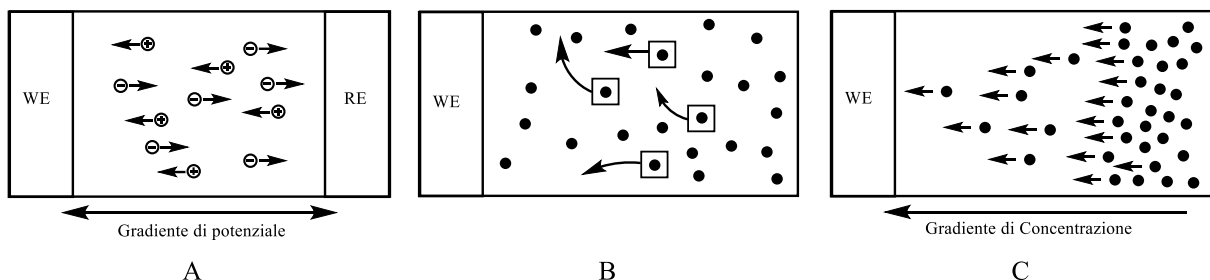


Figura 1.28: Meccanismo di migrazione(A), convezione(B) e diffusione(C) messi a confronto.

1.6.4 Ossidazione elettrocatalitica

Il trasferimento di elettroni sia per reazioni di riduzione che per reazioni di

ossidazione può avvenire attraverso due meccanismi, uno chiamato di “sfera esterna”, molto raro, in cui le interazioni tra i reagenti e l’elettrocatalizzatore sono deboli con il trasferimento di elettroni che avviene tramite la formazione e rottura di legami a ponte; e uno di “sfera interna”, molto comune, in cui le interazioni tra i reagenti e l’elettrocatalizzatore sono forti e il trasferimento di elettroni avviene tra l’interazione diretta dei due centri redox [102].

La rimozione di un elettrone dall’orbitale HOMO di una specie organica verso l’elettrodo è in grado di generare l’ossidazione, così come l’addizione di un elettrone dall’elettrodo all’orbitale LUMO è in grado di generare una reazione di riduzione.

L’ossidazione elettrocatalitica in ambiente acquoso, può avvenire sulla superficie dell’elettrodo e in questo caso si parla di ossidazione anodica diretta, o in alternativa si può parlare di ossidazione mediata, quando l’ossidazione avviene ad opera di specie mediatrici depositate sull’elettrodo, come nel caso del $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, o libere nei dintorni dell’elettrodo, come per esempio da specie mobili come ($\bullet\text{OH}$) generati dall’elettrodo metallico. Queste ultime sono conosciute per essere il secondo ossidante più forte esistente dopo il fluoro, in questo caso si parla di ossidazione indiretta [103].

Nell’ossidazione anodica diretta (figura 1.29) la specie organica viene adsorbita sulla superficie dell’elettrodo, in questo caso si verifica l’ossidazione della specie con conseguente trasferimento diretto degli elettroni all’anodo. L’ossidazione avviene quindi quando la specie organica viene in contatto diretto con l’elettrodo di lavoro (WE).

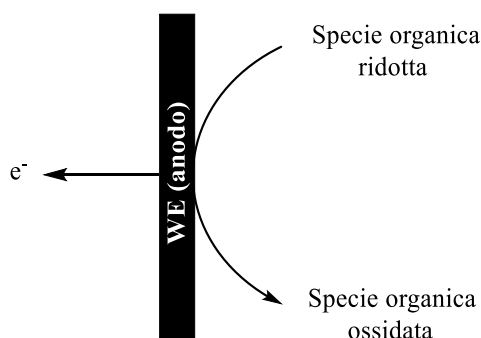
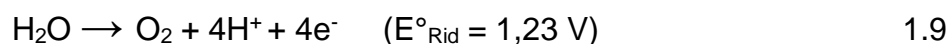


Figura 1.29: Meccanismo dell’ossidazione anodica diretta.

Il problema dell’ossidazione in ambiente acquoso è che, una volta raggiunti determinati valori di potenziale, si verifica l’ossidazione dell’acqua ad O_2 , che sottrae carica ed abbassa l’efficienza complessiva del processo secondo le reazioni (1.8) se

siamo in ambiente alcalino e secondo la reazione (1.9) se siamo in ambiente acido [94].



Nell'ossidazione anodica mediata (figura 1.30), l'ossidazione può avvenire indirettamente ad opera di specie, normalmente di natura inorganica, che possono essere per esempio gruppi radicalici ossidrilici fisioassorbiti ($\bullet\text{OH}$) mobili, generati dal metallo stesso; per esempio, dall'ossidazione diretta dell'acqua sull'elettrodo metallico vengono generate le specie radicaliche che vanno ad ossidare il substrato organico indirettamente. Dato che non c'è un contatto diretto tra elettrodo metallico (M) e la specie organica, la reazione non avviene grazie al raggiungimento di un dato potenziale della specie ridotta. Questo tipo di ossidazione risulta molto poco efficiente dal punto della selettività, perché il radicale ($\bullet\text{OH}$) fisioassorbito è molto reattivo [104] [105] [106]. Alternative ad altri gruppi mediatori sono per esempio l'aggiunta in soluzione di sali inorganici, come sali a base di Cu in cui si sfrutta la coppia redox Cu(I/II), sali a base di Ce in cui si sfrutta la coppia redox Ce (III/IV), Sali di Cr in cui si sfrutta la coppia redox Cr(II/III), ecc [107].

L'ossidazione mediata può avvenire in alternativa ad opera di specie depositate sull'elettrodo, come gruppi radicalici ossidrilici chemioadsorbiti sulla superficie di un elettrodo metallico ($\text{M}(\bullet\text{OH})$), ossidi metallici (MO) e gruppi ossoidrossidi generati dal metallo stesso (MOOH). L'ossidazione del substrato organico in questo caso avviene quindi tramite contatto diretto con la superficie dell'elettrodo, inoltre, grazie alla presenza di queste specie attive, la reazione avviene ad un valore di potenziale più basso. Il meccanismo di ossidazione prevede che durante l'ossidazione del substrato organico le specie mediatrici si riducano a forme di ossido inferiori e vengano successivamente ripristinate tramite ossidazione elettrochimica. Questo tipo di ossidazione è molto più interessante e studiata nell'elettrocatalisi, in quanto porta a reazioni con maggiore controllo di selettività dal punto di vista delle specie ossidate [108] [109] [110].

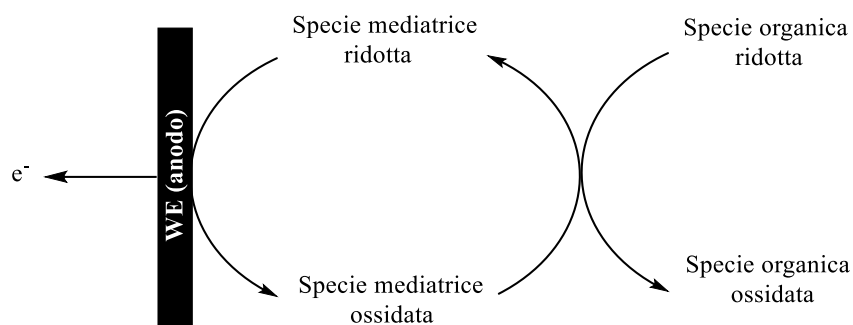


Figura 1.30: Meccanismo dell'ossidazione mediata.

Ossidazione elettrocatalitica della lignina

Uno dei processi più noti per ossidare la lignina elettrochimicamente è un processo brevettato nel 2014 da Florian Stecker et al. che, tramite l'applicazione di una corrente costante, ha l'obiettivo di produrre vanillina come prodotto principale con alti valori di selettività, ed altre molecole come acido vanillico e acetovanillone come prodotti minoritari, usando elettrodi a base di argento e/o nichel. Per questo processo può essere usato qualsiasi tipo di lignina (Kraft, Soda, Organosolv e al Solfito), la reazione viene condotta a $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e P_{atm} , in ambiente sia acido che alcalino, anche se è consigliabile lavorare a pH (8 – 13) nel caso di lignine poco solubili [111]. La reazione inoltre può avvenire sia in celle a flusso continuo o celle batch, che in celle in cui anodo e catodo si trovano nello stesso comparto o separati, i valori di densità di corrente applicati sono costanti nel tempo e compresi tra (1 – 100) mA/cm^2 per evitare prodotti sovraossidati. Inoltre la reazione può essere condotta anche tramite l'aggiunta in soluzione di sali inorganici che si comportano come mediatore mobili (coppia redox mobile), come per esempio Ce (III/IV), Cr(II/III), Cu (I/II), Co(II/III), ecc, in quantità comprese tra lo 0,1 e 20 % in peso. Successivamente la vanillina e gli altri prodotti aromatici vengono recuperati mediante distillazione sottovuoto o estrazione con solvente e le rispettive rese e selettività calcolate tramite gascromatografia [111].

Un esempio pratico del processo descritto precedentemente può essere realizzato utilizzando 520 mg di lignina Kraft disciolta in 81 g di NaOH 3M in una cella a comparto singolo in cui il catodo (nichel) e anodo (argento) (2,5 cm x 3 cm) vengono posti ad una distanza di 0,5 cm tra di loro e la soluzione viene elettrolizzata per 28 h ($Q = 1411\text{ C}$) a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ad un valore di $j = 1,9\text{ mA}/\text{cm}^2$, con un profilo di potenziale compreso tra 2-3 V. In questo modo si ottiene una resa w/w di vanillina

dello 1,20 %, di acetovanillone dello 0,66 % e acido vanillico dello 0,21 %, con una selettività in vanillina del 58 %. Lo stesso processo descritto precedentemente condotto però per un tempo di 20 h ($Q = 1000 \text{ C}$) è invece in grado di produrre vanillina con una resa w/w dello 1,04 %, di acetovanillone di 0,56 % e di acido vanillico dello 0,25 %, con una selettività in vanillina del 56,2 % [111].

Usando sia come anodo che catodo un elettrodo a base di nichel, nelle medesime condizioni descritte precedentemente, dopo un tempo di reazione di 22 h ($Q = 1411 \text{ C}$), si ottengono rese w/w di vanillina dello 0,57 % e acetovanillone dello 0,09 % [111].

Per studiare l'effetto della concentrazione di NaOH sulle rese è stata utilizzata una cella a comparto unico in cui il catodo (argento) e l'anodo (argento) (2,5 cm x 3,2 cm) sono posti ad una distanza di 0,5 cm tra di loro e in cui vengono sciolti 523 mg di lignina Kraft. La soluzione viene elettrolizzata ad un valore di $j = 1,9 \text{ mA/cm}^2$ a $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ per 24,5 h ($Q = 1411 \text{ C}$), ottenendo vanillina con una resa w/w dello 0,65 %, di aceto vanillone di 0,56 % e di acido vanillico dello 0,12 % impiegando una concentrazione di NaOH 1 M (81 g). Miglioramenti sono stati ottenuti usando una concentrazione di NaOH 0,5 M (80 g), per un tempo di reazione di 20,4 h ($Q = 1411$) a $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, ottenendo vanillina con una resa w/w dello 1,37 % e di acetovanillone di 0,10 % [111].

L'utilizzo di una lega di argento (90%) e nichel (10%) come anodo (0,5 cm x 32,5 cm) avvolto spirale e un catodo a base di nichel posizionato al centro della spirale anodica in una soluzione di NaOH 1 mol/L, porta ad una resa in vanillina w/w dello 2,84 % e dello 0,04 % di acetovanillone. La reazione è stata condotta ad un valore di $j = 1,9 \text{ mA/cm}^2$ a $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ per 12,6 h ($Q = 1411 \text{ C}$) con un profilo massimo di potenziale di 3 V. Le prove sono state condotte anche a concentrazioni maggiore di NaOH, ottenendo rese minori (tabella 1.6) [111].

Electrolyte	Yield [% by weight] ¹⁾			
	Vanillin	Acetovanillin	Guiacol	Vanillic acid
3M NaOH	1.61	0.36	0.09	0.27
2M NaOH	1.51	0.42	—	0.23
1M NaOH	2.84	0.04	—	—

Tabella 1.6: Resa di vanillina in funzione della concentrazione di NaOH [111].

Da studi recenti del 2018 viene dimostrata l'efficienza nell'utilizzo di leghe a base di Ni e Co sotto forma di schiume come catalizzatori 3D per la depolimerizzazione della lignina (Tabella 1.7), in particolare nella depolimerizzazione della lignina Kraft per ottenere come prodotti principali vanillina e acetovanillone, con miglioramenti dal punto di vista delle rese w/w % in vanillina quando vengono utilizzati catalizzatori a base di cobalto (figura 1.27). I catalizzatori a base di cobalto sono molto attivi e producono alte rese in vanillina, ma con il principale problema di avere problemi di corrosione; invece, i catalizzatori a base di nichel non sono soggetti a problemi di corrosione e presentano stabilità tra un ciclo catalitico ed un altro, ma hanno lo svantaggio di generare basse rese in vanillina. Inoltre, per anodi a base di nichel, viene dimostrata la dipendenza della resa in vanillina dalla temperatura (figura 1.31) [112].

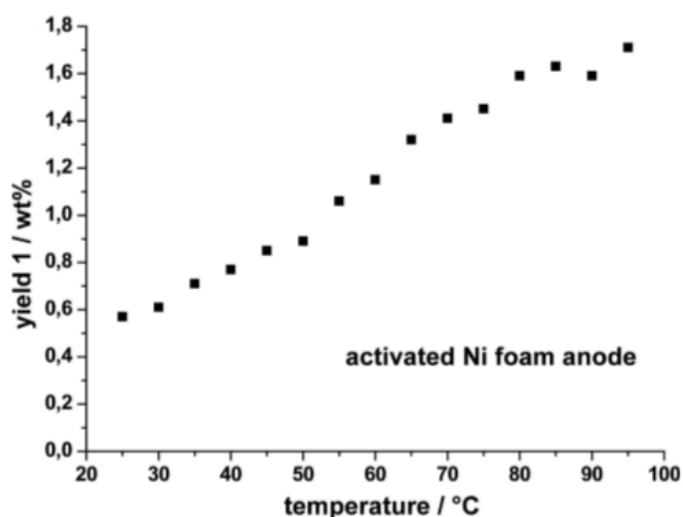


Figura 1.31: Resa in vanillina % w/w in funzione della T (°C) di lavoro condotta a $j = 38 \text{ mA/cm}^2$ [112].

Un esempio di processo che impiega uno degli anodi proposti in tabella 1.7 può essere realizzato utilizzando 525 mg di lignina Kraft in NaOH 3M (85 g), in una cella a comparto unico $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ (sulle considerazioni della figura 1.31), applicando un valore di $j = 38 \text{ mA/cm}^2$ [112].

Entry	Anode	Composition	Alloy basis
1	Ni	Ni99.9	Ni
2	Monel 400k	Ni65/Cu33/Fe2	Ni
3	Waspaloy	Ni58/Cr19/Co14 (Traces: Mo/Ti/Al/Fe)	Ni
4	Nichem 3010	Ni91.5/P8.5 (Traces: Pb)	Ni
5	Nichem HP1151	Ni88.4/P11.6	Ni
6	Nichem 1122	Ni93/P7	Ni
7	Co	Co99.9	Co
8	Stellite 21 (SP 1090)	Co66.5/Cr28/Mo5/C0.5	Co
9	Stellite 21 (5% V)	Co62.5/Cr28/Mo5/C0.5/V4	Co
10	Permendur 49	Co49/Fe49/V2	Co
11	Havar	Co42.5/Cr19.5Ni13/Mo3/W2./ Mn1.6	Co
12	Tribaloy T-400C	Co53.6/Cr17/Mo27/Si2.4	Co
13	Deloro 40 g	Co82.1/Cr7.5/C0.3/Si4/Fe5/B1.1	Co

Tabella 1.7: Anodi di Ni, Co e leghe utilizzati per l'idrolisi della lignina [112].

Le rese w/w in vanillina ottenute vengono mostrate nella figura 1.32.

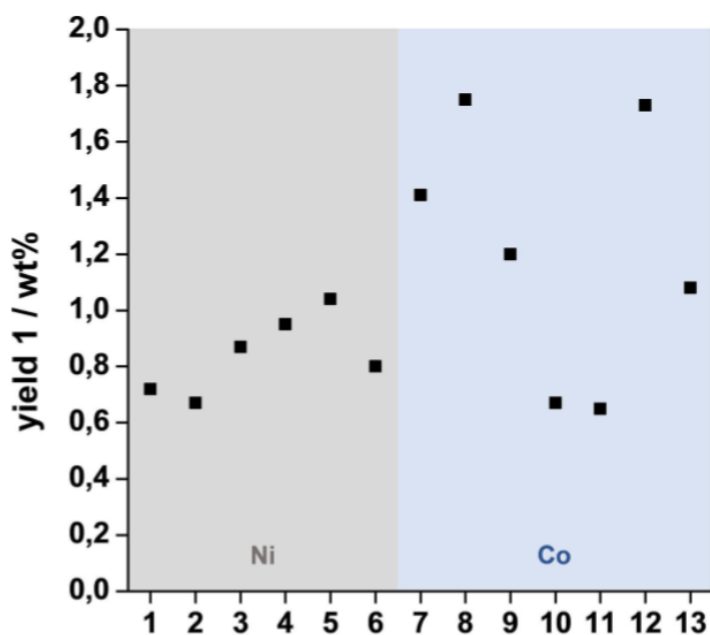


Figura 1.32: Rese (% w/w) in vanillina usando differenti elettrocatalizzatori in base alla tabella 1.7 condotti a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $j = 38\text{ mA/cm}^2$ [112].

Studi di Raziye Ghahremani realizzano l'ossidazione della lignina mediante applicazione di un potenziale costante nel tempo. La reazione viene condotta a T_{amb} in NaOH 1M, con una concentrazione di lignina kraft disciolta in soluzione di 10 g/L in

una cella a 3 compartimenti, usando come anodo elettrodi a base di Ni e/o Co, con potenziale applicato di 0,598 V vs SHE, per un tempo di 16 ore: I principali prodotti ottenuti sono la vanillina (prodotto principale), l'apocinina e la 3 metil benzaldeide (tabella 1.8) [113].

Composto aromatico	Resa (% w/w)			
	Ni	Co	Ni8-Co2	Ni2-Co8
Vanillina	0,0108	0,0288	0,0107	0,0316
Apocinina	0,00201	0,00309	0,00205	0,0042
3 metilbenzaldeide	0,00409	0,0197	0,0102	0,0226

Tabella 1.8: Rese % w/w dei prodotti ottenuti a potenziale 0,598 V per 16 h nella depolimerizzazione della lignina Kraft [113].

Purtroppo le rese in vanillina ottenute mediante questo processo sono ancora troppo basse per far sì che il processo possa competere industrialmente con altri processi. Probabilmente la bassa resa è dovuta non solo alla ripolimerizzazione e autocondensazione dei prodotti ottenuti ma anche dal basso potenziale applicato. Da uno studio del 2020 di Micheal Zirbes et al si riuscì a dimostrare che era possibile ottenere ottime rese di vanillina utilizzando come cella elettrolitica un'autoclave, che si presta molto bene per l'idrolisi ad alta temperatura della lignina (figura 1.33) [114].

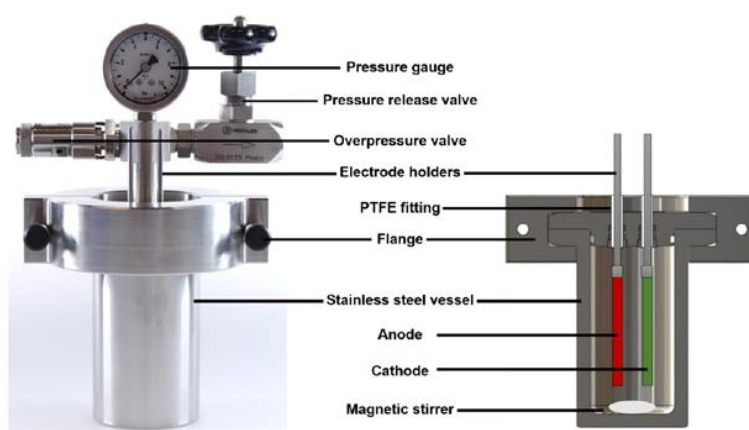


Figura 1.33: Cella elettrolitica per alte temperature [114].

Si solubilizzano 525 mg di Lignina Kraft (MeadWestvaco) in una soluzione 3 M di NaOH utilizzando una cella elettrolitica sigillata in un bagno d'olio a $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando come catalizzatori schiume di Nichel (9 cm^2) fino al raggiungimento del valore di carica di $Q = 972\text{ C}$ ($1,8\text{ C/mg}$ lignina). Per ogni prova è stato trovato il

valore ottimale di densità di corrente da applicare, dimostrando che per $j = 12.5 \text{ mA/cm}^2$ è stato possibile ottenere la massima quantità di vanillina (1) e acetovanillone (2) (tabella 1.9) [114].

entry / #	$j / \text{mA/cm}$	yield 1 / wt%	yield 2 / wt%
1	6.0	2.0	0.6
2	8.0	2.2	0.3
3	10.0	2.5	0.5
4	12.5	2.5	0.6
5	15.0	2.3	0.5
6	20.0	2.2	0.5
7	25.0	2.2	0.3
8	30.0	1.9	0.2
9	40.0	1.9	0.4

Tabella 1.9: Resa % w/w di vanillina (1) e acetovanillone (2) in correlazione con la densità di corrente applicata [114].

Si è visto inoltre che per rapporti di C/mg maggiori di 1,8 mantenendo costante il valore di densità di corrente precedente è possibile inoltre incrementare la resa di vanillia e acetovanillone (figura 1.10) [114].

entry / #	$Q / C / \text{mg(lignin)}$	yield 1 / wt%	yield 2 / wt%
1	1.8	2.5	0.6
2	2.3	2.9	0.4
3	2.7	3.0	0.8
4	3.1	2.5	0.7

Tabella 1.10: Resa % w/w di vanillina (1) e acetovanillone (2) in correlazione con C/mg [114].

Un altro tipo di reattore per condurre la reazione di elettrolisi della lignina è il cosiddetto reattore swill-ross che si rivela ottimo per la produzione di acidi carbossilici. Il processo avviene applicando un potenziale costante nel tempo, il reattore è fatto di una schiuma di nichel (148 mm x 38 mm) usato come anodo e catodo, separati da un polimero per evitare corti circuiti. Per questo processo si sono ottenuti ottimi risultati usando lignina Kraft in concentrazione di 5 g/L disciolta in

NaOH 1M, la soluzione elettrolitica viene poi flussata nel reattore ad una velocità di 50 mL/min per un tempo di 7 h. I potenziali scelti per condurre questa prova sono stati 0,8 V, 2,5 V, 3,5 V senza l'ausilio di nessun elettrodo di riferimento. In particolare il valore di 0,8 V è stato scelto per osservare cosa succede quando si è sotto il valore di elettrolisi dell'acqua di 1,23 V. I risultati ottenuti vengono mostrati in tabella 1.11, si vede come la resa in vanillina diminuisca all'aumentare del potenziale, probabilmente questo è legato ad una sovraossidazione della vanillina ad elevati potenziali [115].

product	Y 0.8 V [%]	Y 2.5 V [%]	Y 3.5 V [%]
vanillin	1.04	0.03	0.01
oxalic acid	0.43	6.36	10.26
malonic acid	0.02	0.33	0.38
succinic acid	0.03	0.17	0.31
malic acid	0.02	0.17	0.16
formic acid	0.00	26.8	9.10
acetic acid	0.00	4.20	4.10
total	1.54	38.06	24.32

Tabella 1.11: Resa % w/w dei principali prodotti ottenibili utilizzando un reattore swill-ross a diversi potenziali applicati [115].

1.6.4.1 Metalli e ossidi metallici come elettrocatalizzatori

Gli ossidi dei vari metalli sono molto utilizzati come materiale per gli elettrodi e di fatto trovano utilità in molti processi elettrochimici. La superficie di tutti i metalli può venire ricoperta da strati di ossigeno chemisorbiti sotto forma di ossidi dopo polarizzazione anodica, si forma quindi uno strato superficiale più interno di ossidi (inner layer) e uno strato superficiale più esterno di ossidi e/o idrossidi e/o ossoidrossidi (out layer), la cui composizione e proprietà di questi strati dipendono fortemente dal potenziale di lavoro applicato [97] [98]. Questi strati di ossido che si vengono a creare sono piuttosto spessi e hanno un carattere di fase distinta, quindi l'elettrodo metallico viene convertito in un elettrodo ad ossido [97] [98]. La reattività delle superfici degli ossidi metallici è diversa rispetto a quella dei metalli puri, la presenza di due ioni con diversa elettronegatività fornisce proprietà acido-base. Pertanto, i cationi (metalli) privi di elettroni si comporteranno come siti acidi, mentre gli anioni (ossigeno) ricchi di elettroni si comporteranno come siti basici, tali proprietà acido-base inoltre non sono presenti nei sistemi metallici puri.

Questo comportamento è dovuto alle bande di valenza e di conduzione. Le bande di valenza (VB) sono composte da stati di ossigeno pieni, quindi sono ricche di elettroni, questo è in grado di dare un carattere basico di tipo Lewis; la banda di conduzione (CB) è formata principalmente da stati metallici vuoti e quindi in grado di dare un carattere acido di tipo Lewis [97] [98].

Un alto valore di gap indica alta stabilità della VB e una destabilizzazione della CB, al contrario un piccolo valore di gap è associato ad alta reattività e ad una destabilizzazione della VB, con incremento di energia degli stati nella VB ed incremento della basicità; allo stesso tempo si ha una stabilizzazione della CB, con diminuzione di energia degli stati nella CB che risultano più accessibili e conseguente aumento dell'acidità. Quindi, più in generale, la reattività di un ossido metallico è correlata alla sua band gap, più questo piccolo e più l'ossido risulta reattivo; inoltre una previsione sulla basicità può essere fatta considerando il catione metallico, più questo aumenta di dimensione è più l'ossido risulta essere basico [97] [98].

Tuttavia, il comportamento chimico degli ossidi/idrossidi metallici non è governato solo dal loro carattere acido-base, ma dipende anche dalla loro capacità di scambiare elettroni con un partner chimico. Il comportamento redox invece è correlato al carattere riducibile del sito cationico: se ad esempio un metallo non è riducibile a causa di difetti, gli elettroni rimangono intrappolati nelle cavità cristallografiche se sono presenti vacanze come la mancanza di atomi di ossigeno, e si formano dei centri di Farbe, la formazione di questi centri indica la presenza di uno stato nella band gap riempito con 2 elettroni. Invece, nel caso di un metallo riducibile gli elettroni vengono trasferiti al sito metallico, che viene ridotto; di fatto, si può notare come la presenza di questi difetti possa portare ad una riduzione non completa o nulla del sito cationico [97] [98].

Molti ossidi sono semiconduttori e la loro conduttività può essere modificata aggiungendo vari donatori o accettori di elettroni. C'è inoltre da ricordare che le reazioni catodiche potrebbero indurre una riduzione parziale o completa di un ossido, per questo motivo i catalizzatori ad ossido sono usati principalmente (anche se non esclusivamente) per reazioni anodiche e in soluzioni neutre o alcaline, in quanto in ambiente acido molti ossidi sono instabili e si dissolvono [94].

Distinguiamo quindi gli elettrodi formati da ossidi semplici da quelli formati da sistemi complessi di ossido, dove questi ultimi includono cationi di diversi metalli o cationi di

un dato metallo in diversi stati di valenza. Un esempio per quest'ultimo tipo è il cobalto nella cobaltite Co_3O_4 (struttura spinello) contenente ioni Co(II) e Co(III) [94]. Tra gli elettrodi ad ossidi semplici gli anodi ad ossido di nichel sono di particolare importanza e vengono utilizzati ampiamente nell'ossidazione di sostanze organiche (alcoli, ammine, ecc.) in soluzioni alcaline a potenziali anodici relativamente bassi (circa 0,6 V RHE). Questi processi di ossidazione, che si verificano su una superficie di nichel ossidato, sono altamente selettivi. A titolo di esempio, citiamo l'ossidazione industriale del diacetone-L-sorbosio all'acido corrispondente nella sintesi della vitamina C, questa reazione si verifica su elettrodi di ossido di nichel con rese vicine al 100% [94].

Si è notato inoltre, durante l'analisi dei dati cinetici delle reazioni di ossidazione per alcoli e altri substrati, che l'azione catalitica dell'ossido di nichel è dovuta a un meccanismo mediatore della specie Ni(III)/Ni(II) . Da uno studio sugli elettrocatalizzatori a base di Nichel si è appreso che la superficie anodica è in grado di ricoprirsi molto facilmente di uno strato interno di ossidi (inner layer), presente come specie NiO , e da uno strato esterno (out layer) di idrossidi, presente come specie Ni(OH)_2 (specie metastabile). Tale ricoprimento dipende fortemente dal pH in cui si trova il Ni, come si vede dal diagramma di Pourbaix in figura (1.34) [116].

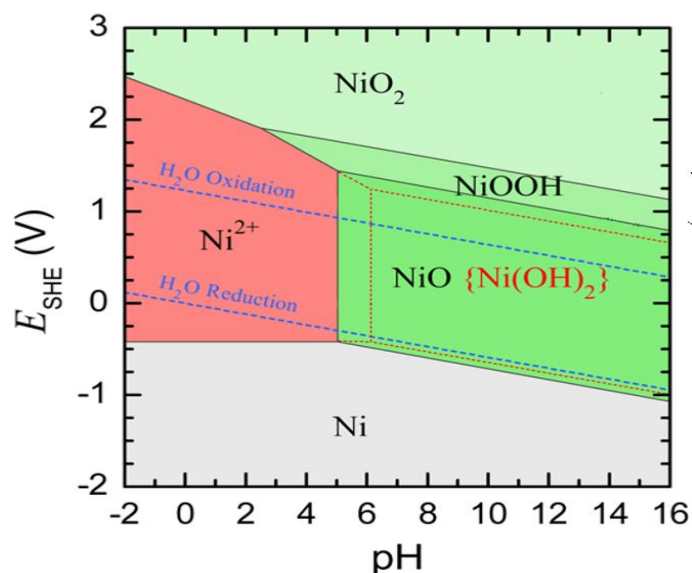
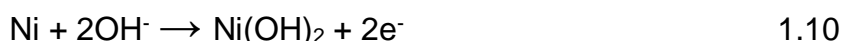


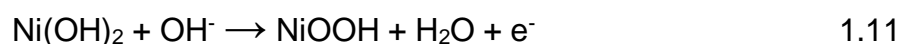
Figura 1.34: Diagramma di Pourbaix del Nichel a $T = 298,15 \text{ K}$; in rosso viene evidenziata la stabilità della specie metastabile Ni(OH)_2 [116].

Di fatto, il Ni(0) posto in soluzione alcalina non è stabile e si ossida spontaneamente a Ni(II) idrossido o ossido. Per quanto riguarda l'out layer quello che succede è una

passivazione, con conseguente ossidazione dell'anodo metallico ad opera degli ioni idrossido OH⁻ secondo la seguente reazione (1.10).



Si formano così due fasi distinte, la fase superficiale composta dall'inner e out layer, in cui il Ni si trova in uno stato di ossidazione +2, mentre lo strato sottostante, il bulk, è presente come Ni(0). Durante la fase di carica, applicando un potenziale positivo, il Ni(OH)₂ si converte in NiOOH, secondo la reazione (1.11), con il Ni che passa in uno stato di ossidazione di +3, il quale rappresenta la fase cataliticamente attiva nelle reazioni [109] [116].



La specie Ni(OH)₂ può esistere sotto due forme cristallografiche distinte, indicate come α e β. La forma α-Ni(OH)₂ è una forma del Ni(II) idrata, con molecole di acqua intercalate tra i vari piani cristallini, mentre la forma β-Ni(OH)₂ è anidra. L'ossidazione di α-Ni(OH)₂ porta alla formazione del γ-NiOOH mentre dall'ossidazione del β-Ni(OH)₂ ne deriva il β-NiOOH. Fra le due specie cristalline quella più stabile è la β, che risulta essere anche quella cataliticamente attiva [117] [118].

Durante la formazione del Ni(OH)₂ le due specie α e β non sono presenti in quantità stechiometriche. Cicli di variazione del potenziale del Ni in ambiente basico portano ad invecchiamento dell'elettrodo, caratterizzato dallo spostamento dei potenziali verso valori più anodici e ad un arricchimento in β-Ni(OH)₂, quello più stabile. Inoltre, applicando potenziali elevati, può verificarsi un riarrangiamento e ricristallizzazione della struttura da β-NiOOH a γ-NiOOH (Figura 1.35) [117] [118].

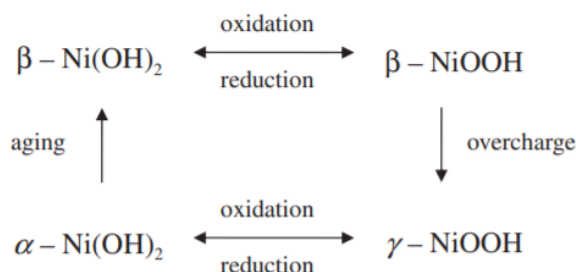


Figura 1.35: Diagramma di fase della trasformazione della specie Ni(II)/Ni(III) [118].

Va inoltre ricordato che, siccome la variazione di potenziale chimico, Δμ, della specie

NiO risulta minore di quello della specie Ni(OH)₂, col tempo la specie metastabile tenderà a convertirsi nella specie stabile secondo la reazione (1.12) [116].



Nel caso di reazioni con macromolecole (come per la lignina) è opportuno che l'elettrodo abbia un'elevata area superficiale, il che si traduce con un'elevata attività catalitica grazie alla presenza di più siti attivi [119]. Le schiume metalliche a cella aperta sono catalizzatori 3D che soddisfano questo requisito grazie alla loro struttura macroporosa, la quale le conferisce anche altre proprietà. Sono leggere, hanno alta stabilità meccanica e buona conducibilità termica ed elettrica, inoltre la struttura interna a zig zag dei canali garantisce un buon trasporto di massa di gas e liquidi, cosa che normalmente non avviene per materiali troppo porosi [120]. Questo tipo di elettrodi possono anche essere impiegati tal quali o come supporti, su cui depositare una fase attiva opportuna. Grazie a queste caratteristiche, le schiume metalliche a cella aperta, si prestano quindi molto bene per la depolimerizzazione ossidativa di macromolecole.

2 Parte sperimentale

2.1 Materiali e reagenti usati

L'elenco dei materiali e dei reagenti utilizzati, per la sintesi degli elettrocatalizzatori, per il loro impiego nelle prove catalitiche, per la purificazione dei prodotti di reazione e per le rispettive analisi viene riportato nella tabella 2.1

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
NaOH	Solido	40	98	Sigma Aldrich
Lignina Kraft	Polvere fine	60000	96	Sigma Aldrich
Schiuma metallica di Nichel	Solido macroporoso	-	-	Alantum
HCl	Soluzione acquosa	36.46	-	Sigma Aldrich
Acido solforico	Liquido	98,08	96	Sigma Aldrich
Isopropanolo	Liquido	60,09	100	Sigma Aldrich
Cloroformio	Liquido	119.38	98	Carlo Erba
Etilacetato	Liquido	88,10	99,8	Sigma Aldrich
Etanolo	Liquido	46,07	99,8	Sigma Aldrich
DMSO deuterato	Liquido	84,17	99,8	Eurisotop
Cloroformio deuterato	Liquido	120,38	99,8	Eurisotop

Tabella 2.1: Elenco dei materiali e reagenti utilizzati

Tutte le soluzioni acquose sono state preparate utilizzando acqua ultrapura ottenuta con sistema Milli-Q plus (Millipore Co, resistività 18,2 M Ω ·cm).

2.2 Preparazione degli elettrocatalizzatori

I catalizzatori utilizzati per le prove elettrochimiche sono basati su schiume metalliche 3D di nichel a cella aperta, usate tal quali o in alternativa calcinate a 500 °C per 1 ora in muffola, utilizzando una rampa di riscaldamento di 10°C/min.

Il supporto utilizzato per le schiume è ottenuto da fogli macroporosi di nickel di 300 mm x 200 mm x 1.6 mm con dimensioni di cella di 450 µm, dal quale sono state ricavate schiume di 10 mm x 10 mm. Queste vengono fissate ad una bacchetta di vetro mediante dei contatti di platino, attraverso i quali verranno collegate allo strumento tramite dei morsetti. Prima di effettuare qualsiasi operazione, i supporti vengono pretrattati attraverso un lavaggio con acqua UPP ed isopropanolo per 1 minuto circa, per eliminare possibili contaminanti presenti sulla superficie, successivamente avviene un lavaggio in HCl 1M per 5 minuti, allo scopo di eliminare ossidi superficiali. Infine, si risciacqua abbondantemente con acqua per eliminare le tracce di acido. A questo punto il supporto è pronto per le prove elettrochimiche. Occorre ricordare che questa operazione di lavaggio non viene effettuata per le schiume calcinate.

2.3 Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori

2.3.1 Analisi SEM-EDS

Per studiare la morfologia dei nostri catalizzatori sono state effettuate delle analisi SEM (Scanning Electron Microscope), mentre per determinare la composizione della superficie è stata effettuata un'analisi EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Il microscopio elettronico basa il suo funzionamento su fasci di elettroni collimati, detti elettroni primari, che incidono su diverse zone del campione attraverso un meccanismo di scansione. L'interazione fascio primario-campione genera vari segnali che vengono acquisiti da opportuni rivelatori (figura 2.1) [121].

Quando gli elettroni primari colpiscono la superficie, trasferiscono parte della loro energia e si verificano tre tipi principali di fenomeni [121].

- Emissione di elettroni secondari (SE), sono elettroni a bassa energia (< 50 eV) che si generano in prossimità della superficie (entro ≈ 1 nm) e riescono a fuoriuscire dal campione. Questo tipo di interazione permette lo studio della

superficie del campione fornendo una immagine in scala di grigi che mette in evidenza la topografia della superficie

- Emissione di elettroni retrodiffusi (BSE), derivano dalle interazioni degli elettroni del fascio con i nuclei degli atomi del campione, quindi da strati inferiori (μm). Possiedono energia > 50 eV e non forniscono alcuna informazione sulla topografia del campione, ma bensì sulla composizione. Più il nucleo è pesante maggiore sarà la riflessione degli elettroni, il segnale BSE è infatti correlato al numero atomico e le immagini BSE forniscono informazioni sulla distribuzione degli elementi nel campione.
- Emissione di raggi X: gli elettroni appartenenti ai gusci elettronici più interni vengono eccitati dal bombardamento del fascio incidente e strappati all'attrazione del nucleo, ne risulta che, per ripristinare la condizione di equilibrio, gli elettroni più esterni si spostano a coprire tale lacuna. Questo decadimento produce un eccesso di energia sul nucleo, che viene smaltita con la propagazione verso l'esterno di raggi X, caratteristici per ogni elemento. Con l'analisi EDS si possono sfruttare queste radiazioni per ricavare informazioni sulla composizione del microvolume in oggetto.
- Emissione di elettroni Auger: sono elettroni derivanti da emissioni superficiali ($5-75 \text{ \AA}$) e possiedono bassa energia, forniscono informazioni compositive e sul legame chimico degli atomi eccitati, il meccanismo di emissione è simile a quello dei raggi X, solo che si differenzia dal fatto che, per ripristinare la condizione di equilibrio, l'energia dell'elettrone proveniente dal guscio esterno che decade nel core, viene ceduta ad un terzo elettrone degli orbitali più esterni, il quale, avendo energia sufficiente, viene espulso.

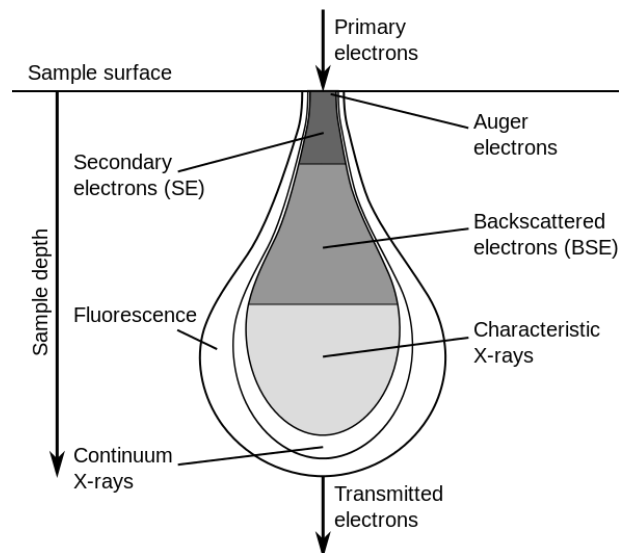


Figura 2.1: Principali tipi di emissioni derivanti da un'analisi SEM [122].

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato per le nostre analisi è stato un EVO 50 EP (LEO ZEISS), con microsonda a dispersione di energia (EDS) Oxford Instruments INCA ENERGY 350 equipaggiata di un sistema INCASmartMap. La differenza di potenziale applicata per l'accelerazione degli elettroni è stata di 20 kV ed il tempo di acquisizione degli spettri per le analisi EDS di 60 secondi.

2.3.2 Spettroscopia Raman

Quando un fascio di luce monocromatico colpisce una molecola o un insieme di molecole, che siano gassose, liquide o solide, si verifica che la maggior parte della radiazione incidente passi attraverso il campione senza interagire con esso.

Una piccola parte della radiazione (meno dell'1% del fascio incidente) viene invece diffusa in tutto lo spazio senza cambiamento di lunghezza d'onda e di energia, quindi alla stessa frequenza della radiazione incidente (diffusione elastica o di Rayleigh). Una parte ancor più piccola della radiazione incidente verrà diffusa con lunghezze d'onda diverse dal fascio monocromatico (diffusione anelastica), cedendo (diffusione Raman Stokes) o acquisendo (diffusione Raman anti-Stokes) energia durante l'interazione (1 fotone su 10^7) (figura 2.2) [123].

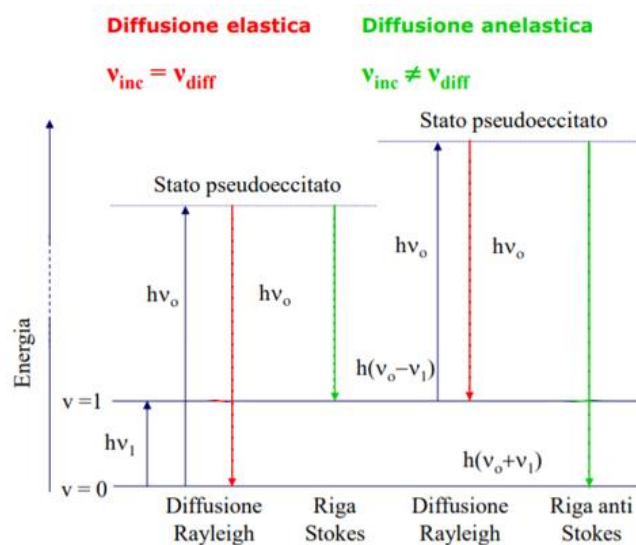


Figura 2.2: Diffusione di Rayleigh e Stokes a confronto

Un parametro molto importante nella spettroscopia Raman è la polarizzabilità. Questa è una misura della capacità di una distribuzione di carica (nube elettronica) di deformarsi, rispetto alle posizioni nucleari, per effetto di un campo elettrico. La polarizzabilità è una proprietà intrinseca di una molecola ed è in genere anisotropa (può avere diversa grandezza a seconda della direzione in cui viene considerata, rispetto al baricentro della molecola), di fatto una molecola risulterà Raman attiva solo se essa risulterà polarizzabile [123].

L'analisi Raman rientra nella categoria delle spettroscopie vibrazionali, proprio come la spettroscopia infrarossa (IR), fornendo risultati simili (in termini di frequenza registrata), ma tuttavia ottenuti in modo completamente differente e basati su meccanismi e regole di selezione diverse. Di fatto se il momento di dipolo di una molecola cambia con la vibrazione allora sarà IR attiva, se invece a cambiare è la polarizzazione sarà Raman attiva. Perciò, queste due tecniche possono essere usate in maniera complementare [123].

Quindi per la caratterizzazione dei catalizzatori è bene scegliere la spettroscopia Raman se:

- Sono presenti legami difficili da vedere con la spettroscopia IR (ad esempio O-O)
- Sono importanti i modi a frequenze inferiori (ad esempio ossidi inorganici)
- Si desidera studiare i modi di reticolo a frequenze inferiori

Lo strumento utilizzato è un micro-spettrometro Renishaw RM1000. L'esperimento

viene condotto mettendo a fuoco l'obiettivo a ingrandimento 50x nella zona di interesse, si procede facendo incidere il laser ed effettuando la misura. Viene utilizzato un laser verde (Ar+ 514,5 nm) con potenza del 10%. Gli spettri sono stati registrati tra i 2000 e i 100 cm^{-1} , con 4 accumuli e tempo di acquisizione di 10 s

2.3.3 Diffrazione a raggi X

La spettroscopia di diffrazione a raggi X è una tecnica ampiamente utilizzata per lo studio delle proprietà di massa dei solidi come i catalizzatori, in quanto permette di determinare la cristallinità di un solido o di un suo componente, la stima della grandezza dei cristalliti, il tipo di fasi presenti, le dimensioni dell'unità di cella e il tipo di atomi che la compongono [124].

La tecnica si basa sul fenomeno della diffrazione che si viene a creare quando un fascio di raggi X monocromatico interagisce con gli atomi del campione attraverso cui si propaga (figura 2.3) [124].

Data una certa lunghezza d'onda della radiazione incidente e una determinata disposizione degli atomi, si avrà quindi interferenza costruttiva solo per determinati angoli di incidenza, come si può dedurre dalla legge di Bragg (2.1) [124].

$$\lambda n = 2d \sin(\theta) \quad (2.1)$$

Dove

n è l'ordine di diffrazione, λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, d è la distanza tra i piani del reticolo, θ è l'angolo di incidenza del fascio sul reticolo.

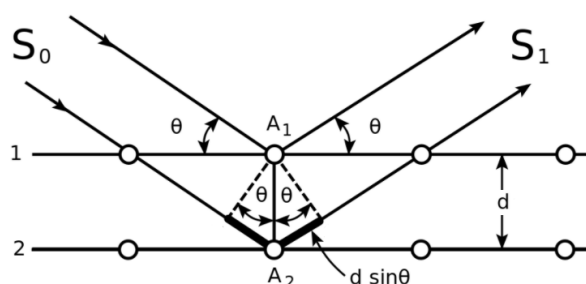


Figura 2.3: Fenomeno della diffrazione di raggi X

Nei diffrattogrammi l'intensità è riportata in funzione di 2θ perché nella pratica si misura l'angolo tra raggio incidente e rifratto, che è due volte l'angolo d'incidenza col piano reticolare.

Con questo tipo di tecnica sono stati studiati gli elettrocatalizzatori prima e dopo reazione, per studiare eventuali cambiamenti morfologici avvenuti all'elettrocatalizzatore.

Lo strumento utilizzato per le analisi di diffrazione è un diffrattometro PANanalytical Xpert con detector Xcelerator, che utilizza come sorgente di raggi X un anodo al rame ($K\alpha$, $\lambda = 0,15418$ nm). Le misure per le schiume sono state condotte su un intervallo di 2θ da 3° a 80° con uno step size di $0,067^\circ$ e tempo per step di 60.95 s.

2.4 Studio elettrochimico degli elettrocatalizzatori

Le prove catalitiche sono state condotte in una cella elettrochimica di vetro a tre compartimenti termostata (figura 2.4).

Nel compartimento centrale, sono inseriti l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE). Nei due compartimenti laterali sono inseriti i contro elettrodi, costituiti da fili di platino di 12,5 cm di lunghezza, avvolti a spirale. Ogni comparto è separato da quello adiacente mediante l'ausilio di un setto poroso di vetro sinterizzato, questo per evitare il passaggio di materia tra i compartimenti della cella ma permettendo il passaggio delle cariche (elettroni e protoni). L'elettrodo di riferimento è tenuto in contatto elettrolitico tramite inserimento in un capillare di Luggin e posizionato a circa 2 mm dall'elettrodo di lavoro, per far sì che l'elettrodo di riferimento sia quanto più vicino a quello di lavoro, al fine di diminuire eventuali cadute ohmiche

L'elettrodo di lavoro è rappresentato dall'elettrocatalizzatore, quindi dalle schiume, sulle quali avviene la reazione d'interesse e svolge il ruolo di elettrodo idealmente polarizzabile. L'elettrodo di riferimento possiede un potenziale elettrodico stabile e ben noto, quindi è usato come guida per la misurazione dei potenziali nella cella elettrochimica. Essendo un elettrodo al calomelano con KCl saturo il potenziale redox è $+0,2444$ V vs. SHE a 25°C , quindi si tratta di un elettrodo idealmente non polarizzabile.

Poiché non possiamo far passare corrente all'elettrodo di riferimento, che deve rimanere all'equilibrio (altrimenti non sarebbe più un riferimento), si utilizza un terzo elettrodo chiamato contro elettrodo, che viene inserito per facilitare il passaggio di corrente all'elettrodo di lavoro. Di norma il contro elettrodo non partecipa alla reazione.

La cella è stata collegata ad un potenziostato/galvanostato, Metrohm Autolab PGSTAT204, che controlla accuratamente il potenziale che si instaura tra il controelettrodo (CE) e l'elettrodo di lavoro (WE) in modo che la differenza di potenziale tra l'elettrodo di lavoro (WE) e l'elettrodo di riferimento (RE) sia ben definita e corrisponda al valore scelto.

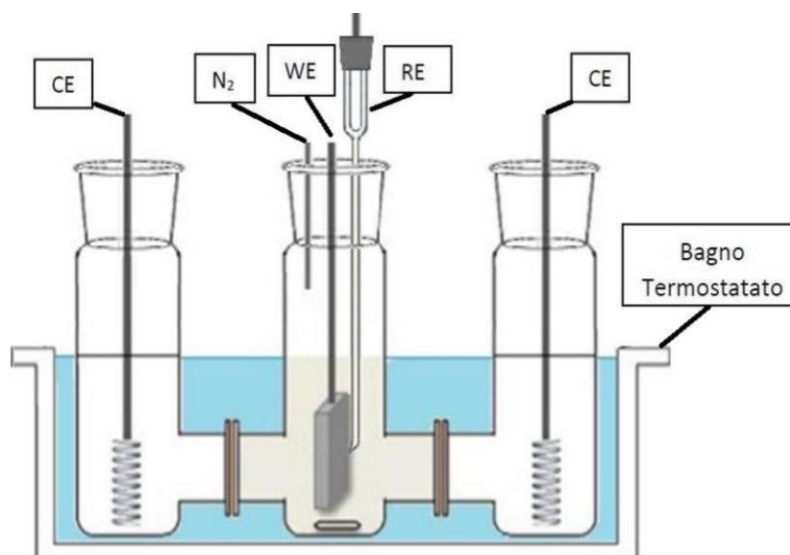


Figura 2.4: Cella elettrochimica a tre compartimenti utilizzata.

Le prove elettrochimiche sono state effettuate utilizzando delle soluzioni acquose di NaOH 1 M (pH=14) e di lignina Kraft 10 g/L in NaOH 1 M.

Al fine di rimuovere l'ossigeno disciolto, in ogni soluzione è stato flussato N₂ gassoso prima dell'utilizzo.

Le prove elettrochimiche prevedono l'esecuzione di una ciclovoltammetria in soluzione di NaOH 1M per studiare l'attività del catalizzatore per la reazione di ossidazione dell'acqua. Segue poi una ciclovoltammetria in una soluzione di Lignina Kraft 10 g/L in NaOH 1M, per studiare l'attività del catalizzatore rispetto all'ossidazione elettrochimica della lignina.

La ciclovoltammetria (CV) o voltammetria ciclica è una tecnica elettrochimica potenziodinamica basata sull'applicazione di un potenziale a forma di onda triangolare (figura 2.5) a un elettrodo stazionario ad area costante, immerso in una soluzione non agitata,

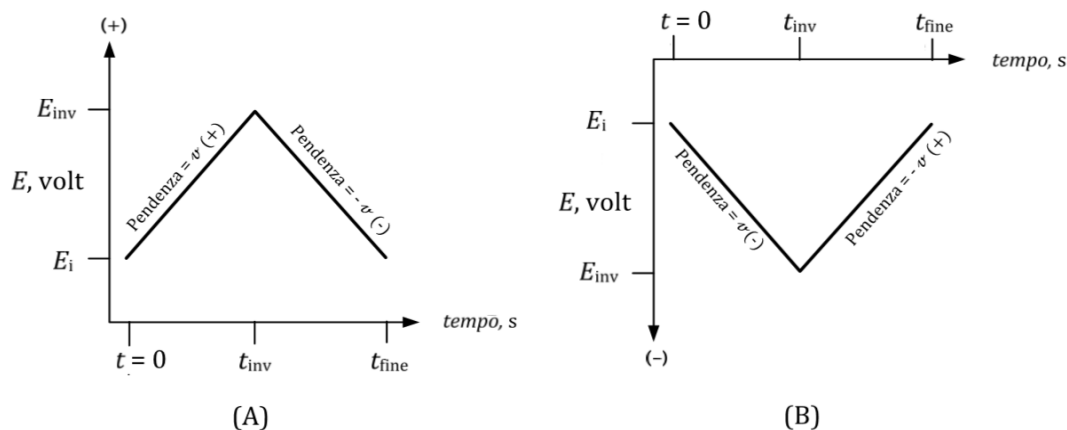


Figura 2.5: (A) Scansione da potenziali negativi verso potenziali positivi e ritorno. (B) Scansione da potenziali positivi verso potenziali negativi e ritorno.

Dove secondo convenzione IUPAC, la corrente generata durante un processo di ossidazione ha segno positivo, mentre quella generata durante un processo di riduzione ha segno negativo.

In una ciclovoltammetria invece la variazione del potenziale non termina quando questo raggiunge un dato valore di potenziale, ma tale andamento viene invertito (figura 2.6). Questa inversione può avvenire per numerose volte durante un singolo esperimento [100].

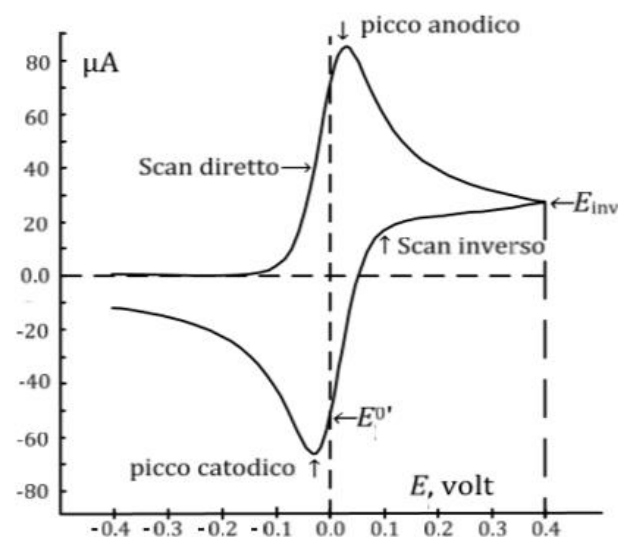


Figura 2.6: Esempio di un ciclovoltammogramma simulato per una reazione reversibile.

Con il variare del potenziale l'analita può andare incontro ad ossidazione (quando il potenziale viene aumentato) o riduzione (quando il potenziale viene diminuito), tramite uno scambio di elettroni con l'elettrodo di lavoro, che si traduce in un picco

nel voltammogramma: questo è positivo nel caso di un'ossidazione e negativo per processi di riduzione. Se si è in presenza di processi reversibili, quando il voltaggio ritorna al valore per cui l'analita già ossidato/ridotto nella prima scansione viene rispettivamente ridotto/ossidato, un nuovo picco viene registrato nel voltammogramma con una forma simile al precedente, ma con polarità opposta. La coppia di picchi, nel caso di una reazione a singolo trasferimento elettronico, risulterà separata da una differenza massima di potenziale ΔE di 59 mV. Da ciò è possibile ricavare il potenziale ossidoriduttivo di una coppia redox che corrisponde alla semisomma del picco anodico e catodico [100].

Per processi reversibili va ricordato che l'intensità del picco sia anodico che catodico, I_p , può essere calcolata tramite l'equazione di Randles-Sevcik (equazione 2.3) [100].

$$I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3 D |v|}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} AC \quad 2.3$$

Dove

n corrisponde al numero di elettroni scambiati, F alla costante di Faraday, A alla superficie elettrodica, C alla concentrazione dell'elettrolita, v alla velocità di scansione, D al coefficiente di diffusione (che può essere di ossidazione o riduzione), R alla costante dei gas e T alla temperatura di lavoro.

Mentre per processi irreversibili l'intensità del picco anodico o catodico può essere calcolato tramite l'equazione 2.4 [100].

$$I_p = 0,496 \left(\frac{F^3 D |v|}{RT} \right)^{1/2} \alpha^{1/2} n^{3/2} AC \quad 2.4$$

Dove

α corrisponde al coefficiente di trasferimento di carica.

La cronoamperometria (CA) è invece una tecnica analitica, nella quale viene misurata e registrata una corrente in funzione del tempo. Tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento viene applicato un potenziale, che può essere costante oppure seguire una programmata, e la corrente registrata nell'intervallo di tempo scelto incarna i processi faradici che avvengono.

Il ciclo catalitico è strutturato nel modo seguente:

- Ciclovoltammetria in NaOH 1M (25 mL nel comparto centrale) tra -0,4 V a 1,0 V e ritorno a -0,4 V vs SCE con velocità di scansione 5 mV/s, effettuando 3 scansioni.
- Ciclovoltammetria in lignina Kraft 10g/L in NaOH 1M (25 mL nel comparto centrale) tra -0,4 V a 1,0 V e ritorno a -0,4 V vs SCE con velocità di scansione 5 mV/s, effettuando 3 scansioni.
- Elettrolisi a potenziale costante (cronoamperometria) di una soluzione di lignina Kraft 10g/L in NaOH 1M, effettuata a 0,5 e 0,6 V vs SCE con un'agitazione costante di 1000 rpm, con tempi compresi tra 0.5-5 h.
- Ciclovoltammetria in NaOH 1M (25 mL nel comparto centrale) tra -0,4 V a 1,0 V e ritorno a -0,4 V vs SCE con velocità di scansione 5 mV/s, effettuando 3 scansioni.
- Ciclovoltammetria in lignina Kraft 10g/L in NaOH 1M (25 mL nel comparto centrale) tra -0,4 V a 1,0 V e ritorno a -0,4 V vs SCE con velocità di scansione 5 mV/s, effettuando 3 scansioni.

Tutte le prove sono state effettuate a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e P atm. Al termine delle prove i catalizzatori e la cella vengono lavati con acqua UPP.

2.5 Estrazione dei prodotti di reazione

Al termine della reazione elettrochimica (cronoamperometria) la soluzione di reazione viene prelevata dalla cella e posta in due falcon, quindi si acidifica fino a $\text{pH} = 2$ mediante H_2SO_4 96 % (ca 1 mL per falcon) e si centrifuga il tutto per 20 min a 4500 giri/min. In questo modo da separare la lignina non reagita, che precipita.

Inizialmente i due falcon, contenenti egual volume di soluzione, venivano estratti separatamente mediante due diversi solventi di estrazione: Cloroformio ed Etilacetato. Successivamente si è deciso di utilizzare esclusivamente Etilacetato per estrarre tutta la soluzione. La procedura di estrazione è la stessa in entrambi i casi e descritta di seguito

Il surnatante (S1) presente nei due falcon viene separato dal solido, filtrato con filtro a $0,45\text{ }\mu\text{m}$, ed estratto con solvente (16 mL x 3). La fase organica risultante viene lavata poi con una soluzione di NaCl saturo (20 mL) ed infine anidrificata con MgSO_4 anidro e filtrata su un filtro gooch.

Il solido residuo (L) viene invece estratto con 10 mL di solvente e centrifugato per 20

min a 4500 giri/min. Si separa il solido dal surnatante (S2), il primo viene filtrato su buckner, lavandolo con solvente (15 mL), la fase organica di lavaggio (S3) viene a sua volta lavata con una soluzione di NaCl saturo (10 mL), anidrificata con MgSO₄ anidro e filtrata su un filtro gooch. Il surnatante S2 viene anch'esso lavato con una soluzione di NaCl saturo (10 mL), anidrificato con MgSO₄ anidro e filtrato su un filtro gooch.

Le fasi organiche S2 e S3 vengono filtrate con filtro a 0,45 µm, riunite in un pallone con S1 e concentrate all'evaporatore rotante, al fine di eliminare il solvente di estrazione, ottenendo una sostanza oleosa che viene disciolta in DMSO (0,7 mL) e, dopo l'aggiunta di para nitro benzaldeide come standard interno, analizzata tramite NMR e GC-Massa.

La lignina non reagita (L) viene lavata con acqua UPP e asciugata in stufa a 50°C per tutta la notte, dopodiché pesata per determinare la conversione e analizzata tramite ATR.

2.6 Analisi dei prodotti di reazione

2.6.1 Analisi di Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare

Ogni campione è stato analizzato tramite spettroscopia NMR ad alto campo (600MHz), mediante analisi 1D tramite esperimento al protone (¹H); con tempi di rilassamento di sessanta secondi (d₁ = 60 s) per la quantificazione dei prodotti di reazione e analisi 2D tramite l'esperimento Heteronuclear Single Quantum Correlation (HSQC) (¹H - ¹³C) per la caratterizzazione della lignina post ossidazione.

Grazie a questa tecnica, a differenza di altre tecniche come IR e UV, è possibile ottenere un maggior numero di informazioni strutturali, utili all'identificazione di un composto incognito. La sorgente di energia utilizzata nella spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è rappresentata dalle onde radio, che sono onde elettromagnetiche a grande lunghezza d'onda e quindi bassa energia [125].

Quando tali onde radio a bassa energia interagiscono con una molecola, possono indurre una variazione degli spin nucleari di alcuni elementi come ¹H e ¹³C.

Quando una particella carica, come un protone, ruota attorno al suo asse, genera un campo magnetico ed è quindi possibile poter considerare il nucleo come una piccola

barra magnetica. In condizioni normali questi magneti nucleari sono orientati nello spazio in maniera casuale, in presenza di un campo magnetico esterno B_0 , questi si orientano nella stessa direzione o nella direzione opposta rispetto al campo applicato (figura 2.7) [125].

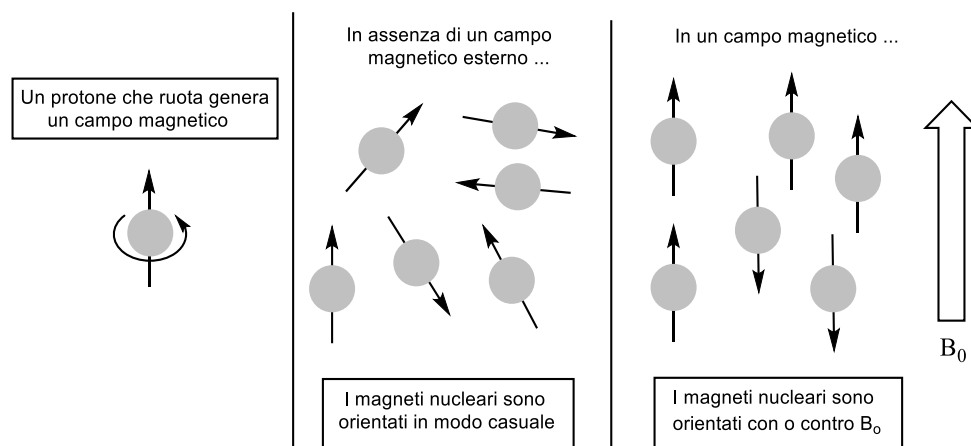


Figura 2.7: Processo di allineamento dei nuclei atomici con il campo magnetico esterno B_0 .

Un leggero eccesso di nuclei risulta orientato concordemente al campo applicato, in quanto così presenta un contenuto energetico minore. La differenza energetica tra i due stati è comunque molto piccola ($<0,1$ cal) [125].

Quando i nuclei sono irradiati con una fonte energetica $h\nu$, che eguaglia la differenza di energia ΔE tra questi due stati, si verifica un assorbimento di energia, che induce una inversione dello spin nucleare da una orientazione all'altra. Si dice che il nucleo è in risonanza (figura 2.8). La differenza energetica tra questi due stati di spin corrisponde a una radiazione a bassa frequenza nella regione RF (radiofrequenza) dello spettro elettromagnetico [125].

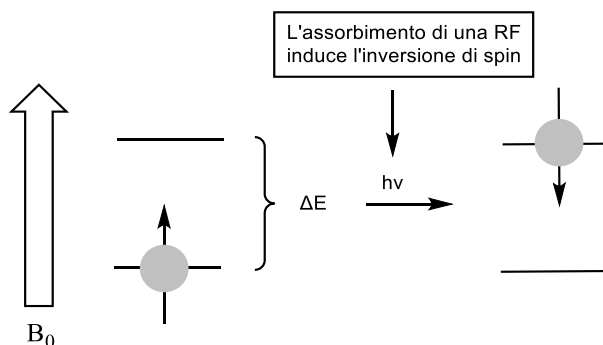


Figura 2.8: Transizione di spin mediante assorbimento di una radiofrequenza (RF).

Inoltre, c'è da ricordare che solamente i nuclei che possiedono un momento magnetico nucleare di spin μ sono in grado di generare questo fenomeno di risonanza magnetica nucleare (equazione 2.5) [125].

$$\mu = I \gamma \frac{h}{2\pi} \quad 2.5$$

Dove

I è il numero quantico di spin nucleare, γ il rapporto giromagnetico del nucleo, h la costante di Plank.

I nuclei attivi magneticamente sono caratterizzati dall'aver numero di protoni dispari e neutroni pari (numero di massa dispari) o viceversa ($I = 1/2, 3/2, \dots$), è il caso del ^1H (1p), ^{13}C (6p, 7n), ^{19}F (9p, 10n), ^{31}P (15p, 16n), o numeri di protoni e neutroni dispari ($I = 1, 2, \dots$), è il caso di ^2H (1p, 1n), ^{14}N (7p, 7n), ecc.

Nuclei con numero di protoni e neutroni pari sono nuclei silenti e quindi non osservabili all'NMR ($I = 0$) ed è il caso del ^{12}C (6p, 6n), ^{16}O (8p, 8n), ecc [125].

Lo strumento utilizzato per acquisire gli spettri NMR è uno spettrometro modello Varian Unity INOVA 600 MHz, il segnale di ogni spettro è stato invece elaborato tramite software VnmrJ.

Gli spettri sono stati acquisiti in DMSO deuterato ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$); il segnale del picco cade a 2,50 ppm, presente come quintupletto dovuto al protone della specie $\text{C}_2\text{D}_5\text{HOS}$, presente come impurezza nel DMSO deuterato.

Ricordando che l'utilizzo del solvente deuterato non ha solo il compito di solubilizzare i prodotti di reazione, ma ha anche il compito di stabilizzare e bloccare il campo magnetico B_0 del magnete.

2.6.2 Gascromatografia con Spettroscopia di Massa (GC-MS)

La GC-MS è una tecnica analitica in cui un gas di trasporto, che costituisce la fase mobile, fluisce attraverso una colonna in cui è posta la fase stazionaria. La colonna si trova all'interno di un forno, che mantiene la temperatura al valore impostato, generalmente seguendo una rampa. All'uscita della colonna un rivelatore segnala il passaggio dei diversi componenti della miscela, trasformando il segnale elettrico in un cromatogramma, in cui la quantità di sostanza eluita è diagrammata in funzione

del tempo di ritenzione (il tempo necessario affinché un analita esca dalla colonna cromatografica), il quale dipende dall'affinità che l'analita ha con quest'ultima [126].

Con la Gascromatografia è possibile analizzare campioni gassosi, liquidi e solidi, purché siano opportunamente solubilizzati e possano essere vaporizzati.

I rivelatori accoppiati a questa tecnica possono essere molteplici, ma uno dei rivelatori più utilizzati è la massa (MS). All'interno del rivelatore le molecole vengono ionizzate e frammentate per bombardamento da parte di un fascio di elettroni a circa 70 eV, ottenendo degli ioni con diversa carica e massa. Gli ioni ottenuti vengono accelerati da un campo elettrico posto in un campo magnetico, dove percorreranno traiettorie diverse a seconda del loro rapporto m/z (massa/carica). Lo spettro ottenuto consente la ricostruzione della struttura della molecola (dall'identificazione dei frammenti in base alla loro massa atomica) [126].

Lo strumento utilizzato è un Gascromatografo Agilent serie 6890N accoppiato ad uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973 Inert con sistema di ionizzazione a filamento EI (impatto elettrico) e analizzatore di massa a quadrupolo. L'iniettore è mantenuto alla temperatura di 250 °C e l'iniezione viene eseguita manualmente iniettando, tramite una siringa graduata, 2 μL di soluzione con split ratio 10. La colonna è di tipo capillare, modello Agilent HP5, composta da 5% fenil - 95% dimetilpolisilossano, lunghezza 30 m e diametro 1,025 mm. La separazione avviene per gradiente di temperatura: 5 minuti a 50°C seguiti da una rampa di temperatura di 5°C/min fino a 270°C. Il gas carrier, che trasporta il campione vaporizzato all'interno della colonna è elio alimentato con un flusso pari a 1,0 mL/min. Lo strumento lavora sotto pressione a 52 kPa ed alla fine della colonna è presente uno split che indirizza una quantità nota del flusso allo spettrometro di massa.

L'identificazione dei picchi ottenuti dal cromatogramma viene effettuata dal software dello strumento, che confronta gli spettri di massa di ogni picco con quelli presenti nella libreria NIST. La quantificazione è stata effettuata mediante la costruzione di una retta di taratura, riportando la concentrazione dell'analita vs il rapporto tra area SI/ area analita.

2.6.3 Analisi di Riflettanza Totale Attenuata

Oltre alla classica spettroscopia infrarossa in trasmissione, esiste una tecnica che si basa sul principio della riflettanza attenuata totale, molto usata per le analisi delle

superfici dei materiali e per la loro caratterizzazione.

In questo caso la radiazione infrarossa passa attraverso un particolare cristallo, con un alto indice di rifrazione e trasparente all'IR, che permette all'onda elettromagnetica di essere riflessa al suo interno molte volte. La superficie del campione è pressata sulla superficie superiore del cristallo, quindi la radiazione IR dallo spettrometro entra nel cristallo, si riflette attraverso il cristallo e penetra all'interno del campione per qualche frazione di micron venendone in piccola parte assorbita (o attenuata). In questo caso, nel mezzo con indice di rifrazione minore si crea una regione in cui è presente un'onda elettromagnetica, detta onda evanescente, che penetra nel mezzo per una frazione della sua lunghezza d'onda. L'onda evanescente decade nel campione in modo esponenziale con la distanza dalla superficie del cristallo, su una distanza dell'ordine dei micron [127].

Dopo alcune riflessioni l'attenuazione dell'intensità del raggio IR è sufficiente per essere rilevata dallo spettrofotometro, dando uno spettro FT-IR in riflettanza totale attenuata (ATR).

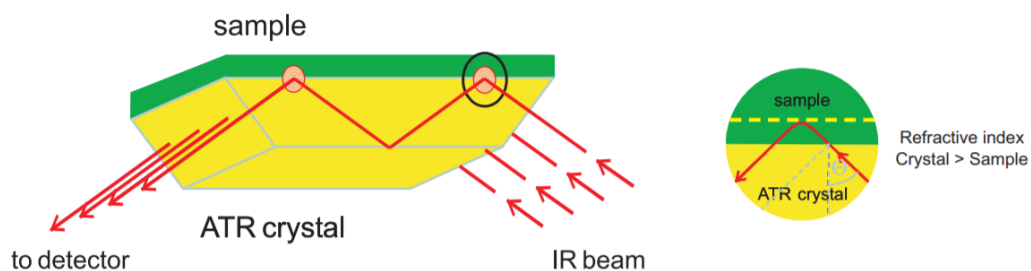


Figura 2.9: Fenomeno della Riflettanza Totale Attenuata [128].

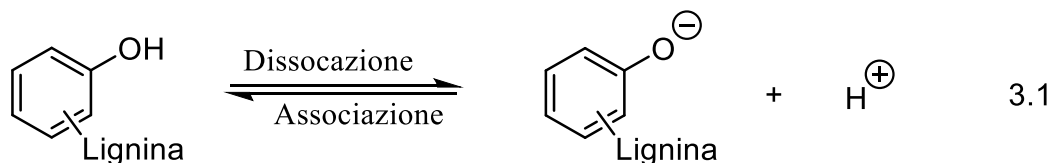
Le analisi in questo lavoro sono state effettuate sui campioni di lignina prima di reazione e su quella precipitata dopo reazione e sono state registrate con uno strumento Alpha Brucker, con software OPUS. Le misure sono state condotte tra 4000 cm^{-1} a 360 cm^{-1} con una risoluzione spettrale di 2 cm^{-1} operando con cristallo di diamante; il background viene registrato senza campione e sottratto automaticamente dallo spettro. Il rapporto segnale/rumore viene incrementato registrando 20 accumuli per ogni misura, sia per i campioni che per il background.

3 Discussione e risultati

3.1 Estrazione ed analisi dei prodotti di reazione

Dopo acidificazione della soluzione post reazione fino a $\text{pH} = 2$, si osserva la formazione di agglomerati derivanti dall'auto aggregazione di macromolecole di lignina non reagita, a causa della protonazione della lignina che precipita.

La reazione di equilibrio della lignina in soluzione viene mostrata dalla reazione 3.1



Dopo aver separato la lignina dalla soluzione acquosa tramite filtrazione, si procede alla separazione dei composti di interesse tramite estrazione liquido/liquido usando un solvente organico. Dalla letteratura si è visto che i solventi di estrazione più utilizzati, per i prodotti derivanti dalla depolimerizzazione della lignina sono il cloroformio, etilacetato e benzene [129], quest'ultimo è stato scartato per evitare eventuali picchi residui presenti come impurezza che potrebbero falsare lo spettro ¹H-NMR. Si è scelto quindi di utilizzare etilacetato e cloroformio che sono risultati i migliori candidati, grazie all'elevato coefficiente di ripartizione che possiedono nei confronti di molecole come per esempio la vanillina [129] [130]. Per trovare quale dei due fosse effettivamente il più idoneo, si è quindi deciso di dividere la soluzione di reazione in due aliquote uguali, estraendone una in cloroformio e l'altra in etilacetato, andando a confrontare poi i risultati ottenuti tramite analisi ¹H-NMR.

Si è deciso di utilizzare la p-nitrobenzaldeide come standard interno per le analisi ($\delta = 10,16$ (s, 1H), 8,16 (m, 2H), 8,41 (m, 2H) (Figura 3.1), in quanto i segnali relativi ai suoi protoni aromatici non interferiscono con i segnali aromatici della lignina a causa della presenza di gruppi fortemente elettron-attrattori. Di conseguenza, tali protoni risuoneranno a frequenze più alte delle possibili molecole ottenibili dall'idrolisi della lignina.

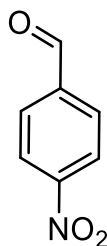


Figura 3.1: Standard Interno utilizzato per le analisi $^1\text{H-NMR}$.

In Figura 3.2 e 3.3 sono mostrati, rispettivamente, gli spettri $^1\text{H-NMR}$ acquisiti in DMSO per l'aliquota estratta in etilacetato e in cloroformio, in particolare è evidenziata la zona dei segnali aromatici. Possiamo notare come lo spettro in Figura 3.2 mostri una maggiore quantità di segnali e come anche l'intensità dei picchi in Figura 3.2 sia maggiore rispetto allo spettro 3.3, in rapporto al segnale dello standard interno, indice di una migliore estrazione, da parte dell'etilacetato, dei prodotti di reazione, a differenza di quanto si osserva per il cloroformio.

Questo può essere spiegato col fatto che l'etilacetato possiede gruppi funzionali simili ai prodotti derivanti dalla depolimerizzazione della lignina, di conseguenza c'è una migliore interazione del solvente, con molecole quali la vanillina, rispetto al cloroformio. In fine, i risultati delle analisi quantitative che verranno illustrate nei paragrafi successivi, mostrano che la resa in Vanillina ottenuta dal campione estratto con EtOAc è maggiore di quella ottenuta con l'estrazione in Cloroformio.

A titolo di esempio da una analisi condotta a 0,6 V, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ per 5 h, è stato ottenuto che nel caso dell'estrazione in etilacetato su 0,25 g di lignina utilizzata si è in grado di estrarre ca 0,5 mg di vanillina contro i 0,1 mg in cloroformio.

Terminata l'estrazione, il solvente viene allontanato tramite evaporatore rotante, ottenendo un liquido oleoso viscoso che viene ridisciolti in DMSO (dimetilsolfossido) deuterato per l'analisi NMR. La scelta del DMSO è legata al fatto che questo solvente possiede una maggiore solubilità verso la maggior parte dei prodotti, che normalmente non sono solubili in cloroformio o lo sono parzialmente. Inoltre, essendo la lignina composta da molecole aromatiche, allora ci si aspetta che i possibili prodotti di depolimerizzazione siano anch'essi, in larga parte, aromatici, pertanto è preferibile evitare la presenza del picco caratteristico del cloroformio deuterato (7,26 ppm) nella zona aromatica, che potrebbe coprire eventuali picchi principali delle molecole aromatiche.

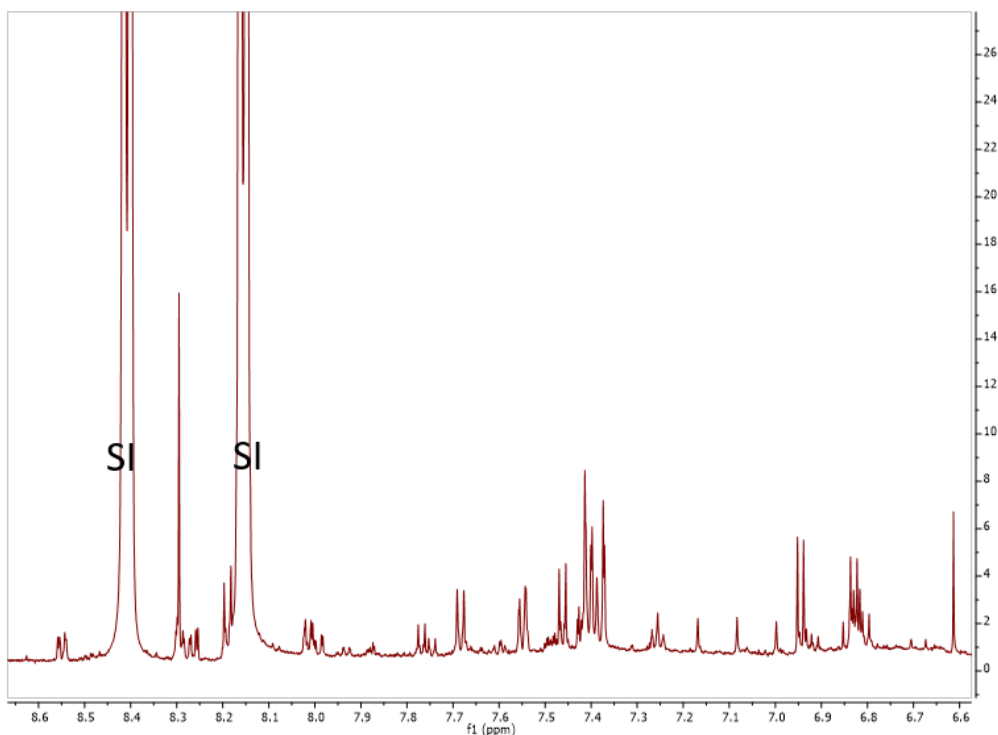


Figura 3.2: Spettro $^1\text{H-NMR}$ della zona aromatica di una soluzione post reazione (0,6 V, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3\text{ h}$) estratta in etilacetato, contenente come standard interno p-nitrobenzaldeide (SI) in DMSO

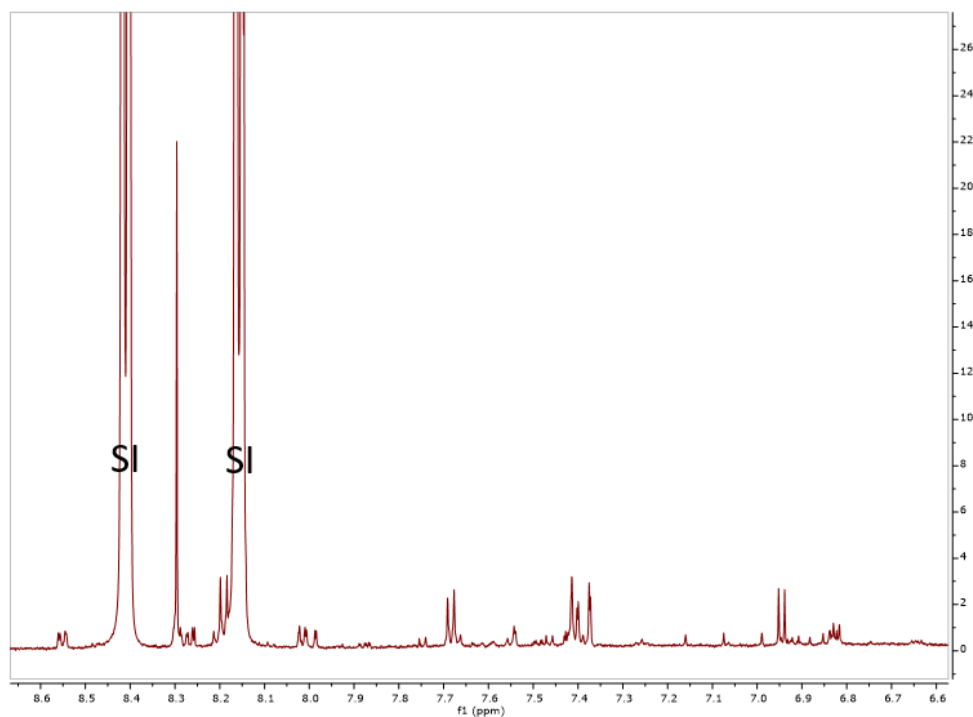


Figura 3.3: Spettro $^1\text{H-NMR}$ della zona aromatica di una soluzione post reazione (0,6 V, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3\text{ h}$) estratta in cloroformio contenente come standard interno p-nitrobenzaldeide (SI) in DMSO.

3.2 Caratterizzazione della lignina

Dall'analisi in riflettanza totale attenuata (ATR) della lignina iniziale, è stato ottenuto lo spettro che viene mostrato in Figura 3.4. Tramite un'opportuna ricerca bibliografica è stato poi potuto assegnare i rispettivi valori delle bande [25].

Lo spettro è stato studiato dividendolo in due parti: la zona dei gruppi funzionali che si estende tra 3800-1300 cm^{-1} e la zona delle impronte digitali 1300 – 900 cm^{-1} , tutti i segnali sono riassunti nella tabella 3.1.

Si può notare la presenza di una banda larga con un assorbimento a 3392 cm^{-1} dovuta allo stretching del gruppo OH, che è ricollegabile alla presenza di gruppi alcolici o fenolici o acqua presente nella lignina.

La presenza di una banda a 2942 cm^{-1} è dovuta allo stretching del legame C-H del gruppo metile ($-\text{CH}_3$) o metilenico ($-\text{CH}_2-$) ed è ricollegabile alla presenza di catene alchiliche, così come la banda a 2855 cm^{-1} dovuta allo stretching del legame C-H e quelle a 1455 e 1359 cm^{-1} riconducibili, rispettivamente, alla deformazione asimmetrica e simmetrica del legame C-H.

La banda a 1640 cm^{-1} è riconducibile allo stretching del legame C=O coniugato con l'anello aromatico, in particolare si fa riferimento alla presenza di acidi carbossilici e chetoni.

Le bande a 1587, 1504 e 1417 cm^{-1} sono invece riconducibili alle vibrazioni scheletrali (forte accoppiamento di stretching + bending, normalmente tra atomi uguali) dell'anello aromatico.

La banda a 1323 cm^{-1} è riconducibile alla vibrazione breathing dell'anello aromatico, in particolare all'unità S o sostituita in posizione 3,4,5 e allo stretching del legame CO, mentre a 1265 cm^{-1} si osserva la vibrazione breathing dell'anello aromatico dell'unità G e lo stretching del legame C-O.

A 1178 e 1129 cm^{-1} sono presenti le bande dovute alla deformazione del legame C-H aromatico dell'unità G (Guaiacolo) nel piano, invece a 1042 cm^{-1} si osserva la vibrazione del legame C-H nel piano dell'unità G e la deformazione del legame C-O, che indica la presenza di un alcool primario. Infine, a 1072 cm^{-1} abbiamo la banda riconducibile alla deformazione del legame C-O, che indica la presenza di un alcool secondario o di un etere alifatico ed a 851 cm^{-1} si osserva la banda riconducibile alla deformazione del legame C-H aromatico fuori dal piano da parte dell'unità G.

Banda (cm ⁻¹)	Assegnazione
3392	O-H (s)
2942, 2855	C-H (s) in CH ₃ e CH ₂
1640	C=O (s) coniugato
1587	Anello aromatico (vs)
1504	Anello aromatico (vs)
1455	C-H (s)
1417	Anello aromatico (vs)
1359	C-H (s)
1323	Anello aromatico (b) + C-O (s)
1265	Anello aromatico (b) + C-O (s)
1178, 1129	Ar-H (d)
1072	Alcool primario C-O (d)
1042	Ar-H (d)

Tabella 3.1: Assegnazione dei principali picchi derivanti dall'analisi ATR della lignina Kraft; dove per s = stretching, vs = vibrazione scheletrale, b = breathing e d = deformazione.

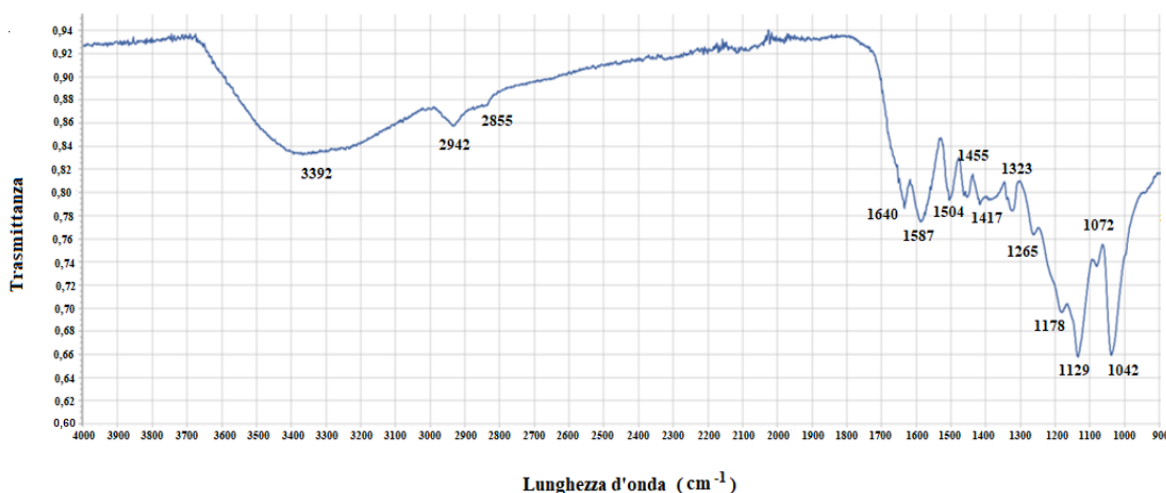


Figura 3.4: Spettro ATR della lignina Kraft prima di reazione

Anche la tecnica NMR può essere utilizzata per caratterizzare la lignina, in particolare tramite l'uso di spettri 1D al protone (¹H) e spettri 2D HSQC (¹H – ¹³C)

Gli spettri ¹H-NMR ed HSQC (¹H – ¹³C) della lignina vengono mostrati in Figura 3.5 e 3.6 e sono stati analizzati tramite ricerca bibliografica [25].

Nello spettro ¹H in Figura 3.5 si può vedere segnali multipli tra 9,80 – 9,00 ppm, che indica la presenza di aldeidi sulla lignina. Tramite un'opportuna ricerca bibliografia è stato poi potuto assegnare i rispettivi valori di chemical shift da me ottenuti.

Si nota inoltre la presenza di un picco a 8,50 ppm come singoletto che al momento non è stato ancora possibile attribuirlo al segnale di nessun protone.

La presenza di una serie di segnali sovrapposti nella zona aromatica/vinilica in

particolare tra 7,70 – 6,30 ppm, di fatto indica che siamo in presenza di anelli aromatici o doppi legami.

I segnali nella zona tra 6,00 – 4,00 ppm indicano invece la presenza di protoni alifatici in posizione alfa, beta e gamma, questo ci fa pensare alla presenza di strutture β -O-4 o β -5.

La zona compresa tra 4,0 e 3,5 ppm è ricca di segnali riconducibili alla presenza di gruppi metossilici ed eterici, invece il grande picco a 3,33 ppm indica la presenza di acqua nel campione, molto probabilmente a causa della grande igroscopicità del DMSO.

Il picco a 2,50 ppm (q) è attribuibile al DMSO non deuterato, presente come impurezza nel solvente deuterato.

Nella zona sotto 2,50 ppm troviamo picchi relativi a protoni alifatici, che al momento non sono ancora stati attribuiti ancora a nessun protone.

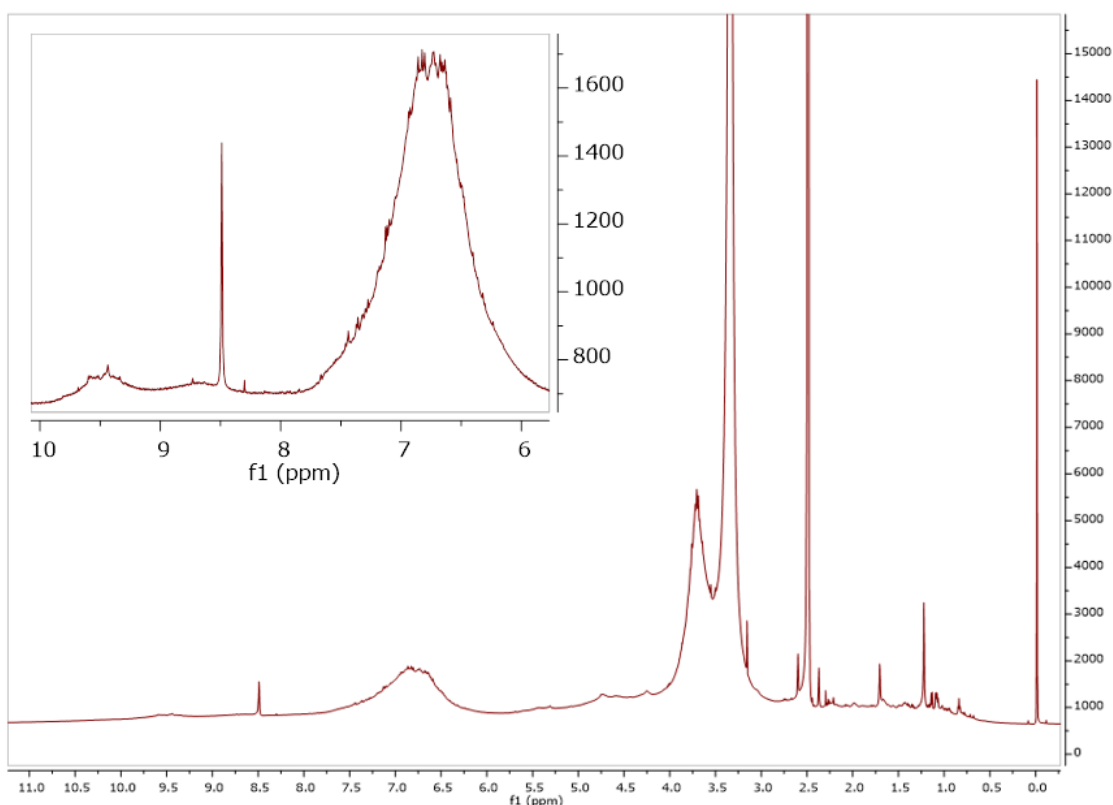


Figura 3.5: Spettro $^1\text{H-NMR}$ della lignina Kraft in DMSO.

Nelle frazioni di spettro HSQC in Figura 3.6, in particolare per la caratterizzazione della lignina, si fa riferimento di norma alla presenza di catene laterali alifatiche ($\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}} = 100\text{-}135/5,5\text{-}8,5$) e presenza di aromatici ($\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}} = 50\text{-}90/2,5\text{-}6,0$).

Nel nostro caso sono state riportate solo le zone di spettro in cui appaiono

effettivamente le segnali di livello, l'intero spettro HSQC è stato diviso quindi in 3 parti:

Nella Figura 3.6A è possibile vedere dei segnali δ_C/δ_H a 60,1/3,35 ricollegabili all'accoppiamento tra un C_V-H_V nella struttura $\beta-O-4$, il segnale a 54,7/3,76 ancora non è stato possibile attribuirlo a nessun accoppiamento ^{13}C e 1H noto in letteratura, e quindi non è stato utilizzato per poter caratterizzare la lignina, ma si può ipotizzare che appartiene ad un C e H che si trovano nelle vicinanze di un ossigeno, mentre il segnale a 55,8/3,72 è invece attribuibile all'accoppiamento del C e H di un gruppo $Ar-OCH_3$. Per quanto riguarda i segnali derivanti dall'accoppiamento tra il $C_\alpha-H_\alpha$ e $C_\beta-H_\beta$ non è stato possibile analizzare la loro zona a causa della bassa intensità dei segnali che si confondevano con il rumore di fondo.

Nella Figura 3.6B è possibile osservare dei segnali δ_C/δ_H a 111,7/6,95, 115/6,73, 119,3/6,69 riconducibili all'accoppiamento tra il C_2-H_2 , C_5-H_5 , C_6-H_6 del gruppo guaiacolico (G); quindi possiamo affermare di essere in presenza dell'unità G.

In Figura 3.6C si osserva l'accoppiamento tra ^{13}C e 1H a frequenze minori, che è dovuto alla presenza di carboni e idrogeni alifatici, al momento non è stato possibile ancora interpretare quella zona di spettro e quindi assegnare i rispettivi chemical shift ad un gruppo ben preciso.

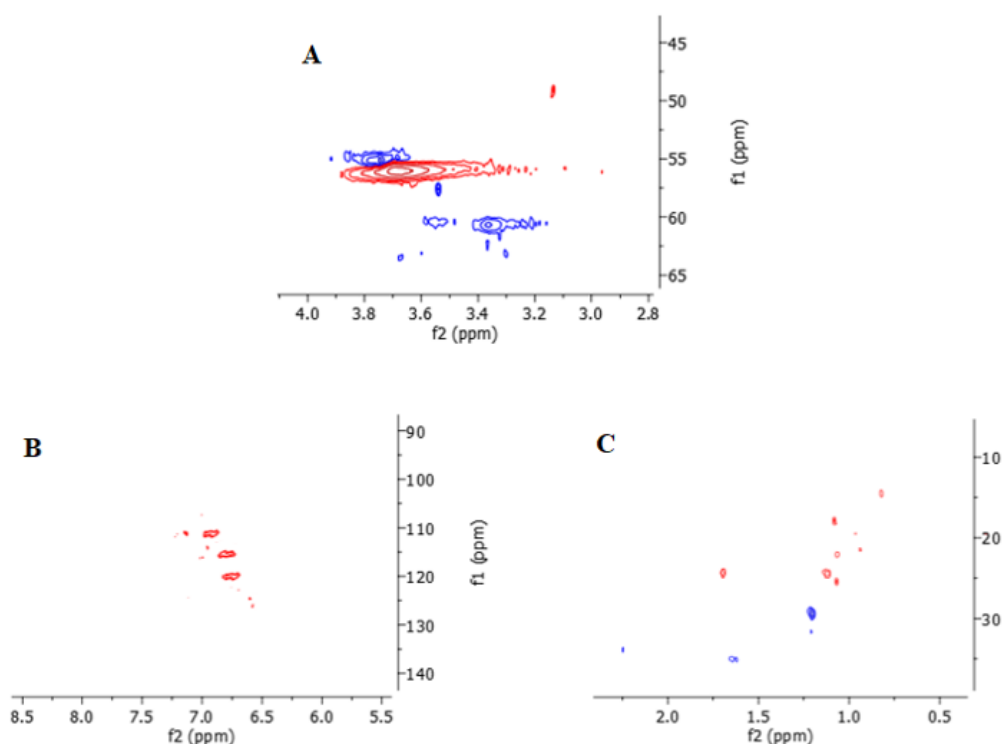


Figura 3.6: Spettri HSQC ($^1H - ^{13}C$) della lignina; con f_2 la frequenza dell'idrogeno e f_1 la frequenza del carbonio.

Quindi dalle considerazioni fatte, è possibile dire che quasi sicuramente abbiamo individuato il legame β -O-4 (A e B) (Figura 3.7) che è molto importante per il nostro progetto, in quanto se degradato può formare molecole come la vanillina e acetovanillone.

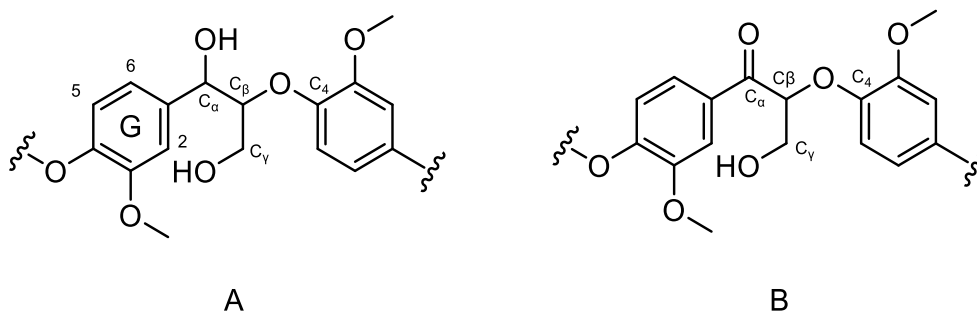


Figura 3.7: Possibili strutture delle unità costituenti della lignina sulla base delle analisi FT-IR in riflettanza totale attenuata (ATR) ed NMR 1D e 2D.

Quindi come si può ben notare le strutture caratteristiche A e B che sembrano essere presenti nella lignina usata, si prestano molto bene alla produzione di molecole come vanillina(C) e acetovanillone (D), come si può vedere dalla Figura 3.8.

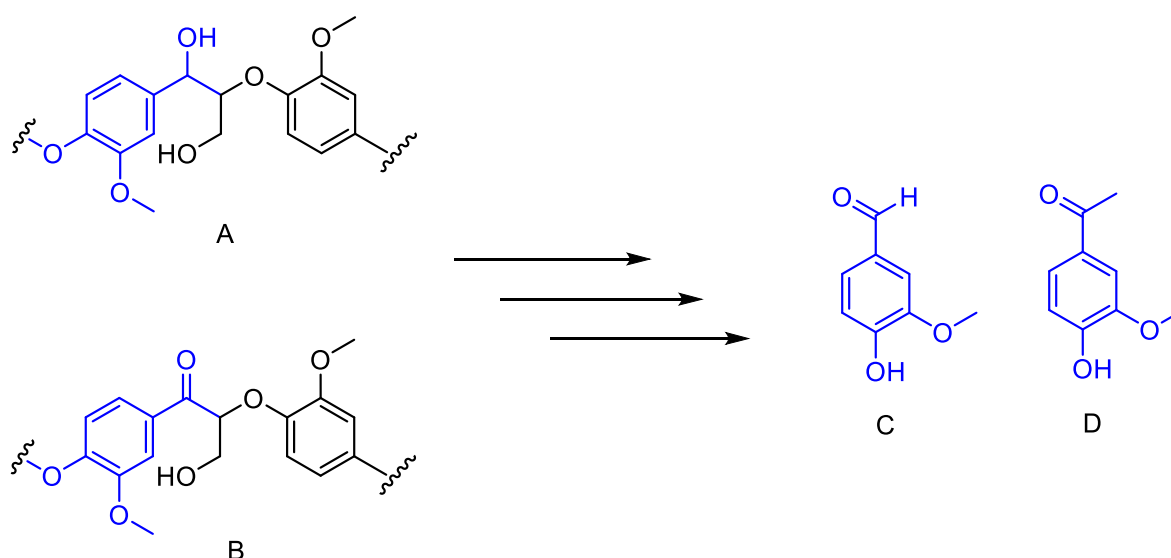


Figura 3.8: Conversione delle strutture della lignina, osservate dalla caratterizzazione, a vanillina (C) e acetovanillone (D).

3.3 Elettrocatalizzatori 3D: schiume di Ni

Gli elettrocatalizzatori provati sono schiume di nichel utilizzate tal quali o in alternativa calcinate a 500°C per 1h a 10°C/min.

3.3.1 Caratterizzazione chimico fisica degli elettrocatalizzatori pre-reazione

Le immagini del SEM in Figura 3.9 mostrano la superficie delle schiume Ni bare e Ni calcinata a 500 °C. In Figura 3.9-a viene mostrata la struttura a cella aperta e la macroporosità della schiuma di Nichel, che le conferiscono l'elevata area superficiale rispetto ai classici elettrodi 2D. Ad ingrandimenti più elevati è possibile osservare la struttura bulk caratteristica dei metalli con la presenza dei bordi di grano (Figura 3.9-b), che costituiscono la struttura metallica del nichel e conferiscono un aumento della rugosità alla superficie. Dopo la calcinazione a 500°C per 1h, si osserva una leggera modifica della superficie a causa della formazione di un sottile strato di ossido superficiale (Figura 3.9-c), in questo modo possiamo vedere come la rugosità della superficie aumenti dopo la calcinazione.

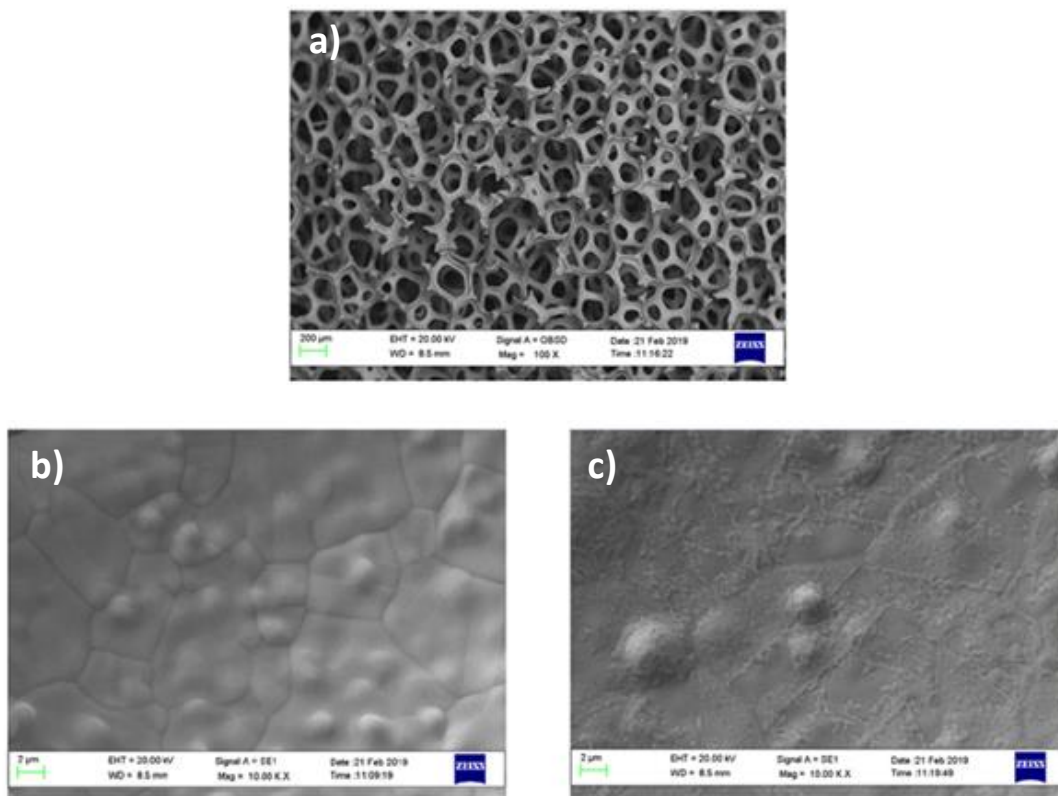


Figura 3.9: Immagini SEM della struttura della schiuma di Ni (a), superficie della schiuma Ni (b) e Ni calcinata a 500 °C per 1h (c).

Le analisi EDS per la schiuma calcinata mostrano la presenza di ossigeno, il suo contenuto si aggira intorno al 34%; nessuna presenza di ossigeno si nota sulla schiuma Ni bare dopo il pretrattamento.

Confrontando i diffrattogrammi delle due schiume (Figura 3.10), si nota la differenza tra Ni bare a Ni calcinata. Si può vedere la presenza di riflessi a bassa intensità intorno a 37°, 43° e 63° caratteristici della struttura di NiO, al contrario questi non sono presenti sulla schiuma Ni bare.

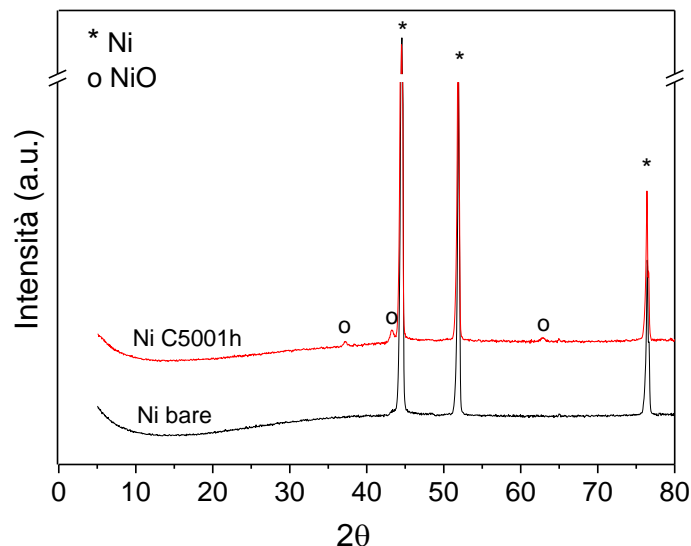


Figura 3.10: Diffrattogramma della schiuma di Nichel (nero) e Nichel calcinata a 500 °C (rosso).

Anche gli spettri Raman della schiuma Ni calcinata (Figura 3.11), confermano la presenza di ossidi in superficie, infatti mostrano delle bande dovute alla presenza di NiO: una banda a 532 cm^{-1} relativo alla vibrazione di un fonone (LO) e a 1100 cm^{-1} dovuto alla vibrazione di due fononi (2LO), mentre la banda a 1503 cm^{-1} è relativa alla vibrazione di due magnoni (2M) [131]. Gli spettri Raman della schiuma Ni bare, invece, non mostravano alcun segnale, e questo fa pensare quindi che non ci siano ossidi superficiali.

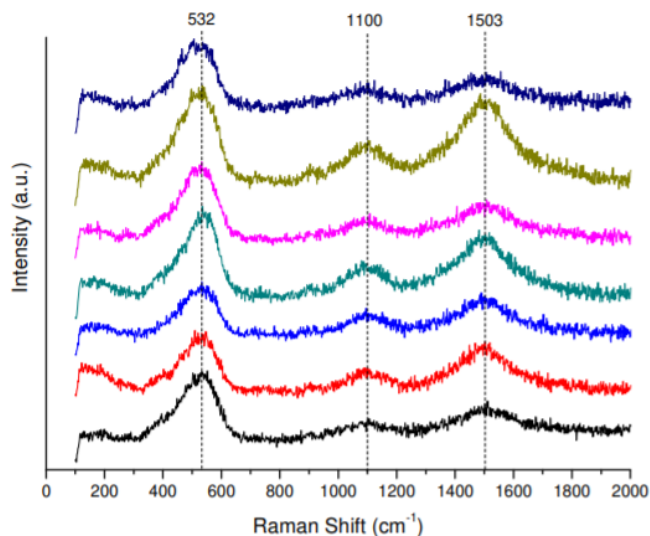


Figura 3.11: Spettri Raman della schiuma di Nichel calcinata a 500 °C.

3.3.2 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrocatalizzatori post reazione

La caratterizzazione elettrochimica degli elettrocatalizzatori pre-reazione è stata condotta sulle schiume di Ni bare e Ni calcinate a 500 °C a $T = 25\text{ °C}$ e $T = 60\text{ °C}$. Tra le CV effettuate a 25 e 60 °C non sono state notate sostanziali differenze, perciò verranno mostrate di seguito solo quelle registrate a 25°C. Vengono effettuate due ciclovoltammetrie: una in NaOH 1M (CV₁ NaOH) seguita da una in lignina 10 g/L in NaOH 1M (CV₁ Lignina).

Nel caso della CV₁ NaOH, i rispettivi ciclovoltammogrammi ottenuti con la schiuma di Nichel e Nichel calcinata a 500 °C 1h, vengono mostrati in Figura 3.12.

Per entrambe le schiume si può notare una scarica di corrente, tra 0,5 e 1,0 V vs SCE, dovuta alla reazione di evoluzione di O₂ (OER). Dall'ingrandimento in Figura 3.12 si osserva che l'inizio (onset) di questo processo è registrato a circa 0,5 V vs SCE per la schiuma Ni; invece, dopo calcinazione a 500°C, l'onset si abbassa a circa 0,45 V vs SCE. Questo indica che la schiuma calcinata è più attiva verso la OER rispetto alla schiuma non calcinata.

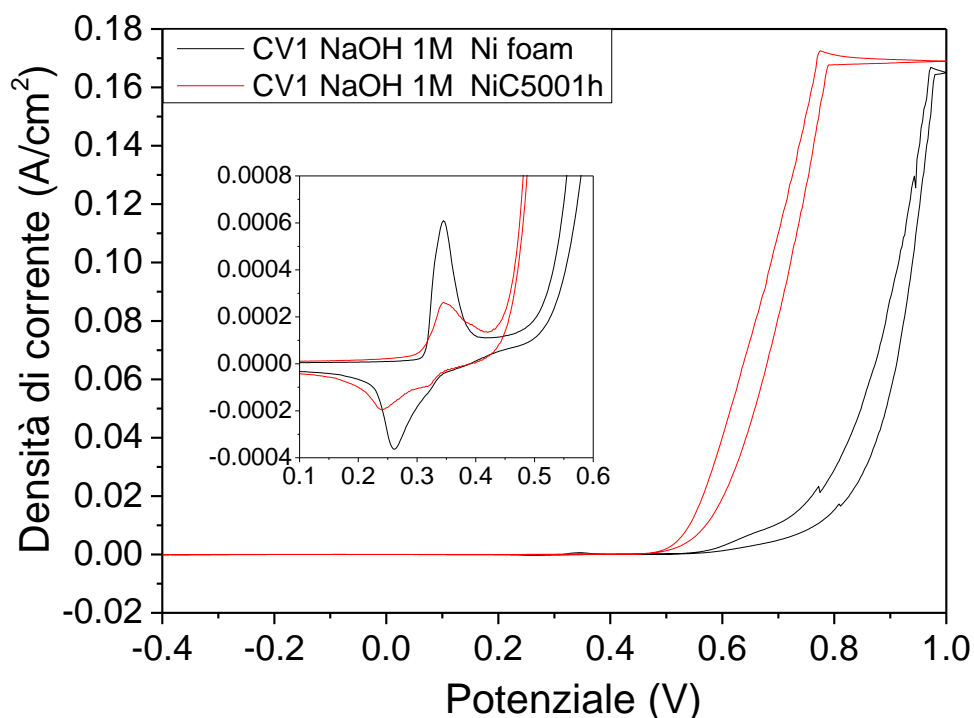
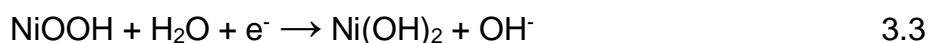
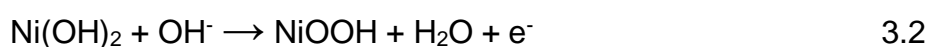


Figura 3.12: Ciclovoltammogramma della schiuma di Nichel (nero) e schiuma di Nichel calcinata a 500 °C 1h (rosso) in NaOH 1M a 25 °C.

Sempre l'ingrandimento del grafico in Figura 3.12 rivela la presenza di una coppia di picchi di bassa intensità visibili tra 0,2 e 0,45 V rispetto a SCE. Da letteratura, si associano questi picchi alla coppia redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, dove la specie Ni^{3+} è nota per essere la specie attiva nelle reazioni di ossidazioni elettrochimiche che coinvolgono elettrodi a base di Ni [132]. In particolare, il picco anodico, registrato a circa 0,35V vs SCE, rappresenta l'ossidazione della specie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH , mentre il picco catodico, registrato a circa 0,25V vs SCE, è associato al processo inverso in ambiente alcalino. I processi redox che coinvolgono le specie Ni (II) e Ni (III) sono descritti dalle reazioni 3.2 e 3.3



l'intensità di questi picchi è minore per la schiuma calcinata rispetto a quando si usa la sola schiuma di Nichel.

Per quanto riguarda invece l'ossidazione da Ni^0 a Ni^{2+} non appare nessun picco nel ciclo voltammogramma, questo perché il Ni^0 posto in soluzione basica si ossida spontaneamente a Ni^{2+} secondo la reazione 3.4 [116].



Nel campione calcinato, è possibile ottenere l'idrossido a partire dall'ossido. Inoltre, come visto dalle immagini sem, dopo la calcinazione, la formazione dell'ossido e l'aumento della rugosità della superficie portano all'incremento dell'area superficiale della schiuma.

Nel caso della CV_1 Lignina, i rispettivi ciclo voltammogrammi ottenuti con la schiuma di Nichel e Nichel calcinata 500 °C, vengono mostrati in Figura 3.13. Per la schiuma di Ni bare in Lignina 10 g/L valgono le stesse considerazioni fatte in precedenza, infatti compaiono gli stessi picchi, sia in ossidazione che in riduzione, dovuti alla coppia redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, il grafico si differenzia solo dal fatto che compare un nuovo picco a ca 0,41 V durante la scansione di ossidazione, collegato all'ossidazione della lignina, mentre non viene registrato il relativo picco nella scansione di riduzione, questo fa pensare che siamo davanti ad un processo irreversibile. Mentre, a partire da 0,5 V vs SCE si osserva la scarica di corrente che corrisponde alla reazione di

evoluzione di ossigeno, che comunque avviene in parallelo all'ossidazione della lignina, ma che diventa prevalente all'aumentare del potenziale applicato.

Al contrario, per la schiuma di Ni calcinata a 500 °C in Lignina 10 g/L non sono visibili picchi in ossidazione e in riduzione della coppia redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, si osserva invece una scarica di corrente con onset a circa 0,15 V vs SCE. In questo caso il picco di ossidazione del Ni^{2+} è coperto dall'ossidazione della lignina, che avviene già in quel range di potenziale; nello scan di riduzione invece l'assenza di picchi indica anche in questo caso che l'ossidazione della lignina è processo irreversibile. Per spiegare la scomparsa del picco di riduzione del Ni^{3+} a Ni^{2+} occorre tenere presente che le specie di Ni^{3+} disponibili possono ossidare la lignina e loro ridursi, quindi, probabilmente, alla fine dello scan queste non erano più presenti sulla superficie, o almeno non presenti in numero sufficiente per far registrare una corrente catodica apprezzabile.

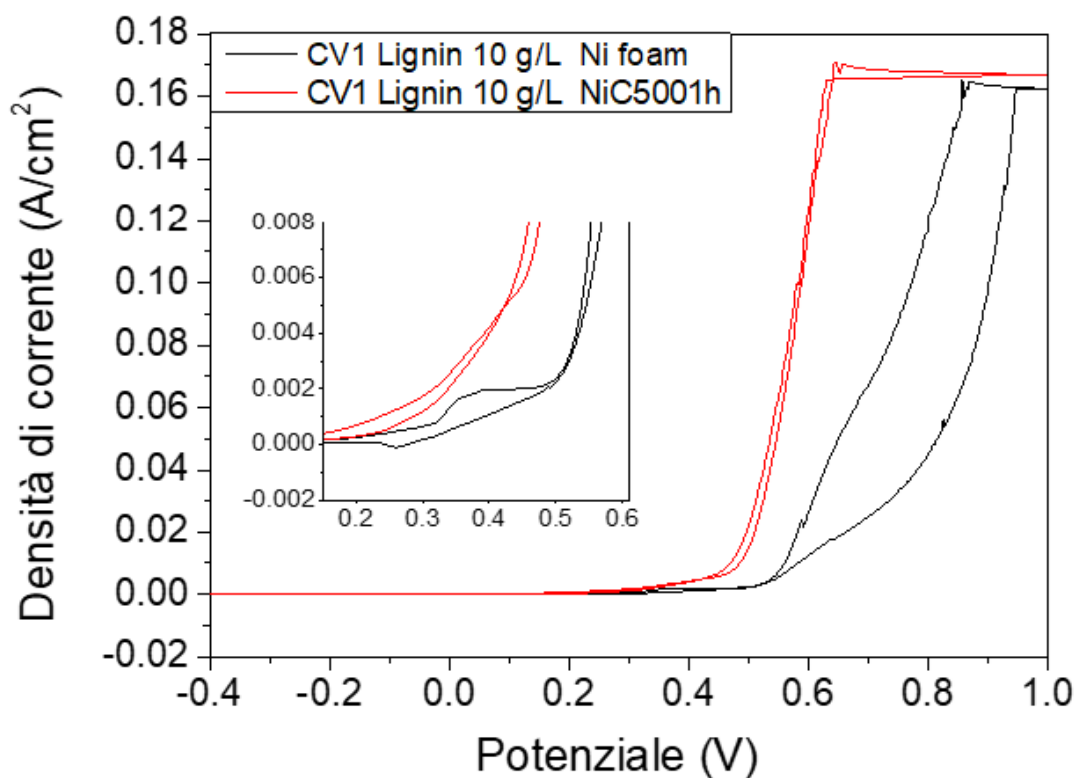


Figura 3.13: Ciclovoltammogramma della schiuma di Nichel (nero) e schiuma di Nichel calcinata a 500 °C (rosso) in Lignina 10 g/L a 25°C.

3.3.3 Elettrolisi della lignina

Nel seguente paragrafo vengono mostrati e commentati i risultati ottenuti a seguito della reazione di depolimerizzazione elettrochimica della lignina, da parte degli elettrocatalizzatori di Nichel e Nichel calcinato a 500 °C. Viene quindi investigata l'influenza dei parametri di reazione nel processo di depolimerizzazione electrocatalitica.

Ogni prova è stata condotta in batch a P_{atm} in NaOH 1M (pH = 14), con una concentrazione di lignina di 10g/L. Parametri quali il potenziale, la temperatura di lavoro e il tempo di reazione, sono stati variati al fine di investigare il loro effetto sull'andamento della reazione di idrolisi. Il potenziale è stato variato tra 0,5 e 0,6 V vs SCE, i valori di temperatura utilizzati sono stati: 25 e 60 °C, il tempo è stato variato tra 0,5 e 5 h.

Considerando i risultati ottenuti nelle CV, commentate nella sezione precedente, e da uno studio preliminare dell'influenza del potenziale nella produzione di vanillina, si è deciso di condurre le prove di elettro ossidazione applicando un potenziale di 0,6 V investigando come il tempo di reazione e la temperatura modifichino il processo di depolimerizzazione in termini di conversione di lignina, resa in vanillina e formazione di sottoprodotti. La conversione di lignina è stata ottenuta tramite differenze di pesata prima e dopo reazione, la resa in vanillina tramite GC-MS, mentre i sottoprodotti sono stati analizzati qualitativamente tramite NMR e GC-MS.

Inizialmente le prove sono state condotte con la schiuma di Nichel calcinata a 500 °C a 0,6 V e 60 °C investigando come il tempo di reazione influenzi le prestazioni. Per questo motivo si è scelto di svolgere le prove variando il tempo tra 5 a 0,5 h

In tabella 3.2 vengono mostrati i risultati delle prove, effettuate a diversi tempi, in termini di conversione e resa (% p/p) in Vanillina. Possiamo vedere come la resa in vanillina cresca al diminuire del tempo di reazione, di circa 10 volte, passando da 0,01 % (p/p) a 5 h a 0,13 % (p/p) dopo 1h, che rappresenta anche il massimo ottenuto, e tornando a decrescere per tempi di reazione ancora inferiori. E' molto probabile che per bassi tempi di reazione, si evitino in parte le reazioni parassita di condensazione e ripolimerizzazione della vanillina e anche l'ulteriore ossidazione della vanillina, che abbassano l'efficienza del processo. Tuttavia, il principale svantaggio di lavorare a tempi corti è di avere una conversione minore di lignina (47% a 1h e 74% a 5h).

Condizioni di reazione	Tempo (h)	Carica (C)	Conversione (%)	Resa Vanillina (% p/p)
(0,6 V, T = 60 °C)	5	3709	74	0,011
(0,6 V, T = 60 °C)	3	3857	58	0,038
(0,6 V, T = 60 °C)	1	1138	47	0,130
(0,6 V, T = 60 °C)	0,5	611	6	0,069

Tabella 3.2: Confronto tra prove di elettro-ossidazione della lignina condotte a potenziale di 0,6 V e T = 60 °C a vari tempi di reazione in una soluzione di lignina Kraft 10 g/L, utilizzando come catalizzatore una schiuma di Nichel calcinata a 500 °C per 1h.

Successivamente, partendo dai migliori risultati ottenuti a 1 e 0.5 h di reazione, si è deciso di investigare l'effetto della temperatura. Pertanto, sono state condotte prove per una durata di 1 e 0,5 h anche a 25 °C, sempre applicando lo stesso potenziale di 0,6 V vs SCE.

Come si può notare in tabella 3.3 la temperatura non sembra avere un effetto così marcato dal punto di vista delle rese in vanillina, dato che i valori ottenuti a 25 °C sono molto simili a quelle ottenute a 60 °C. Anche il trend ottenuto in base al tempo di reazione impiegato è lo stesso sia a 25 che a 60°C. Se però si considera il valore di carica consumato nelle prove si può vedere come a 25 °C i valori registrati siano minori, a (circa) parità di resa, da questo possiamo dedurre che, nelle condizioni di reazione, condurre la elettro ossidazione a 25 °C possa essere più conveniente che lavorare a 60 °C.

Condizioni di reazione	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Carica (C)	Conversione (%)	Resa Vanillina (% p/p)
(0,6 V)	60	1	1138	47,12	0,130
(0,6 V)	25	1	637	39,32	0,125
(0,6 V)	60	0,5	611	6,120	0,069
(0,6 V)	25	0,5	230	19,20	0,061

Tabella 3.3: Confronto tra prove di elettroossidazione della lignina condotte a potenziale di 0,6 V e temperature di 60 e 25 °C e tempo di reazione 1 e 0,5h, di una soluzione di lignina Kraft 10 g/L utilizzando come catalizzatore una schiuma di Nichel calcinata a 500 °C.

Dal punto di vista delle conversioni invece si è notato invece un trend anomalo, nel caso della prova M61, in cui si è registrata una conversione maggiore di lignina a 0,5 h e 25 °C rispetto alla M48 condotta sempre per un tempo di reazione di 0,5 h ma a

60 °C.

A questo punto i risultati a 25°C per 5 h della schiuma di Nichel calcinata a 500 °C sono stati confrontati con quelli della schiuma Nichel bare, effettuati nelle prove preliminari, per valutare l'influenza del trattamento sull'attività catalitica, mantenendo inalterate le condizioni di reazione tabella 3.4. Si può vedere come il trattamento di calcinazione favorisca sia la conversione della lignina che la resa in Vanillina che, seppur di poco, è superiore a quella della schiuma Ni bare.

Condizioni di reazione	Temperatura (°C)	Carica (C)	Conversione (%)	Resa Vanillina (% p/p)
Ni (0,6 V, 5h)	25	3228	35,10	0,009
NiC5001h (0,6 V, 5h)	25	3709	73,80	0,011

Tabella 3.4: Confronto tra prove di elettro ossidazione della lignina condotte a 25°C, 0,6 V per 1 h, di una soluzione di lignina Kraft 10 g/L, utilizzando come catalizzatori una schiuma di Ni bare e Ni C500 1h.

Nonostante nelle prove preliminari effettuate a 25 °C e 0,5 V con la schiuma di Ni bare non fosse evidenziata la produzione di vanillina, date le buone prestazioni del catalizzatore di Ni C500 1h si è deciso di fare delle prove a 0,5 V nelle migliori condizioni osservate, ossia a 60 e 25 °C per 1 h.

Si è notato che utilizzando il Nichel calcinato, la vanillina era presente sia nella prova a 25 °C che a 60 °C (tabella 3.5), ottenendo una resa maggiore di circa 5 volte a 25 °C; soprattutto considerando il basso valore di carica consumata per condurre l'idrolisi (33 C). Anche in questo caso si è notato un trend anomalo per la conversione di lignina a 25 °C che è maggiore rispetto a quando si lavora a 60 °C.

Condizioni di reazione	Temperatura (°C)	Carica (C)	Conversione (%)	Resa Vanillina (% p/p)
(0,5 V, 1h)	60	193	8,560	0,027
(0,5 V, 1h)	25	33	14,92	0,103

Tabella 3.5: Confronto tra prove di elettro ossidazione della lignina condotte a temperature di 60 e 25°C, con un potenziale di 0,5 V, per un tempo di reazione di 1 h, di una soluzione di lignina Kraft 10 g/L utilizzando come catalizzatore una schiuma di Nichel calcinata a 500 °C.

Abbiamo visto come spesso le conversioni della lignina siano elevate, mentre le rese ottenute sono, tutto sommato, modeste; questo si deve alla composizione e ai

monomeri che compongono la lignina: non tutti infatti sono in grado di essere convertiti a Vanillina, in quanto non presentano i giusti legami e/o sostituenti. In secondo luogo le reazioni di rcondensazione e ripolimerizzazione dei prodotti abbassano l'efficienza del processo. Per via di questi motivi è quindi inevitabile la formazione di diversi sottoprodotti.

Nel nostro caso la formazione di prodotti e sottoprodotti, può dipendere molto dalle condizioni in cui l'elettro ossidazione della lignina viene condotta, ovvero dalla temperatura, dal potenziale applicato, dal tempo di reazione e dal catalizzatore impiegato.

Gli unici prodotti e sotto prodotti a cui è stato possibile poter dare una formula di struttura vengono mostrati in seguito (Figura 3.14), si è visto inoltre come i seguenti prodotti si ripetono in tutti gli spettri $^1\text{H-NMR}$ per tutte le condizioni di reazione usate durante il progetto di tirocinio gli spettri si differenziano solo per quanto riguarda la formazione di oligomeri, i principali prodotti/sottoprodotti identificati sono stati: la vanillina ($\delta = 10,28$ (s,1H), 9,76 (s, 1H), 7,42 (dd, $J = 8,07$ & 1,89 Hz, 1H), 7,38 (d, $J = 1,87$ Hz, 1H), 6,95 (d, $J = 8,04$ Hz, 1H), 3,83 (s,3H), l'acetovanillone ($\delta = 9,96$ (s, 1H), 7,50 (dd, $J = 8,25$ & 2,04 Hz, 1H), 7,44 (d, $J = 2,02$ Hz, 1H), 6,86 (d, $J = 8,23$ Hz, 1H)), 3,82 (s,3H) 2,49* (s,3H)) e acido formico ($\delta = 8,12$ (s,1H) in DMSO ($\delta = 2,50$ (q,6H)).

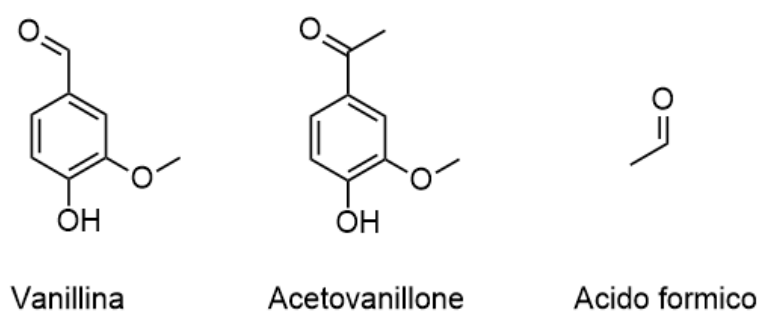


Figura 3.14: Molecole presenti da analisi $^1\text{H-NMR}$.

Gli spettri relativi alle prove effettuate a 60 °C, 0,6 V vs SCE, con tempo di reazione variabile sono risultati tutti pressoché identici, l'unica differenza osservata è stata la formazione di acido formico come sotto prodotto, visibile già dopo 0,5 h di reazione. La presenza di acido formico è massima dopo 1 h, per poi sparire dopo 3 h di reazione.

E' stata accertata anche la presenza di acetovanillone, purtroppo però a causa della

loro bassa intensità, sinonimo di una bassa concentrazione, non è stato possibile quantificarlo né tramite analisi $^1\text{H-NMR}$ né tramite analisi GC-MS.

A titolo di esempio, viene mostrato in figura 3.15 uno spettro $^1\text{H-NMR}$ per le condizioni di reazione sopra citate (60 °C, 0,6 V, 1h) usando come catalizzatore una schiuma di Nichel calcinata a 500°C.

Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ è possibile identificare tre zone: la zona aromatica (a), la zona delle aldeidi (b) e la zona in cui cadono i segnali delle catene alifatiche degli oligomeri (c)

Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ è possibile vedere come la zona aromatica (Figura 3.15a) sia ricca di segnali, si può inoltre vedere come anche nella zona delle aldeidi compaiano dei segnali (3.15b) che al momento non è stato ancora possibile attribuire a nessuna molecola. Lo spettro in figura 3.15c, rappresenta la zona in cui cadrebbero di norma i chemical shifts dei protoni delle catene centrali degli oligomeri, come per esempio i rispettivi chemical shift dei protoni della struttura $\beta\text{-O-4}$, si può vedere come quella zona sia poco concentrata di oligomeri solubili, tuttavia si è potuto ugualmente notare la loro presenza. Inoltre, da un'analisi delle costanti di accoppiamento, J , possiamo affermare che non si nota la presenza di strutture con doppi legami con idrogeni in posizione trans ($J = 11 - 18 \text{ Hz}$); per quanto riguarda la presenza di strutture con doppi legami con idrogeni in cis ($J = 6 - 15 \text{ Hz}$) e geminali ($J = 0 - 5 \text{ Hz}$), non possiamo fare supposizioni in quanto, dato che il chemical shift di molecole con doppi legami può cadere anche nella zona aromatica, ricordando inoltre che la costante J_{CIS} e J_{GEM} potrebbe essere scambiata anche per una costante aromatica orto ($J = 6 - 9 \text{ Hz}$) meta ($J = 2 - 3 \text{ Hz}$) o para ($J = 0 - 1 \text{ Hz}$).

La zona dello spettro $^1\text{H-NMR}$ compresa tra 4-1 ppm non è stata riportata, perché quasi impossibile da analizzare a causa di un'eccessiva concentrazione di acqua ($\delta = 3,33$) nel DMSO, dovuta alla grande igroscopicità del solvente, che copre in gran parte i segnali di quella zona; ma per via del segnale dello stesso DMSO ($\delta = 2,50$ (q,6H) che risulta essere molto intenso a causa della diluizione del campione. Va ricordato che in questa zona cade uno dei chemical shifts che permette l'identificazione dell'acetovanillone, tuttavia, la presenza del segnale del DMSO che è più concentrato di tale molecola, copre questo picco rendendo impossibile stabilire un andamento della sua produzione, dato che dalla zona aromatica non è stato possibile poter seguire un trend a causa della presenza di altri segnali sovrapposti sopra ai chemical shifts di tale molecola.

Riguardo agli altri chemical shift della zona aromatica al momento non è stato ancora possibile attribuirne i valori a nessun'altra molecola, molto probabilmente possono appartenere a protoni aromatici degli oligomeri presenti.

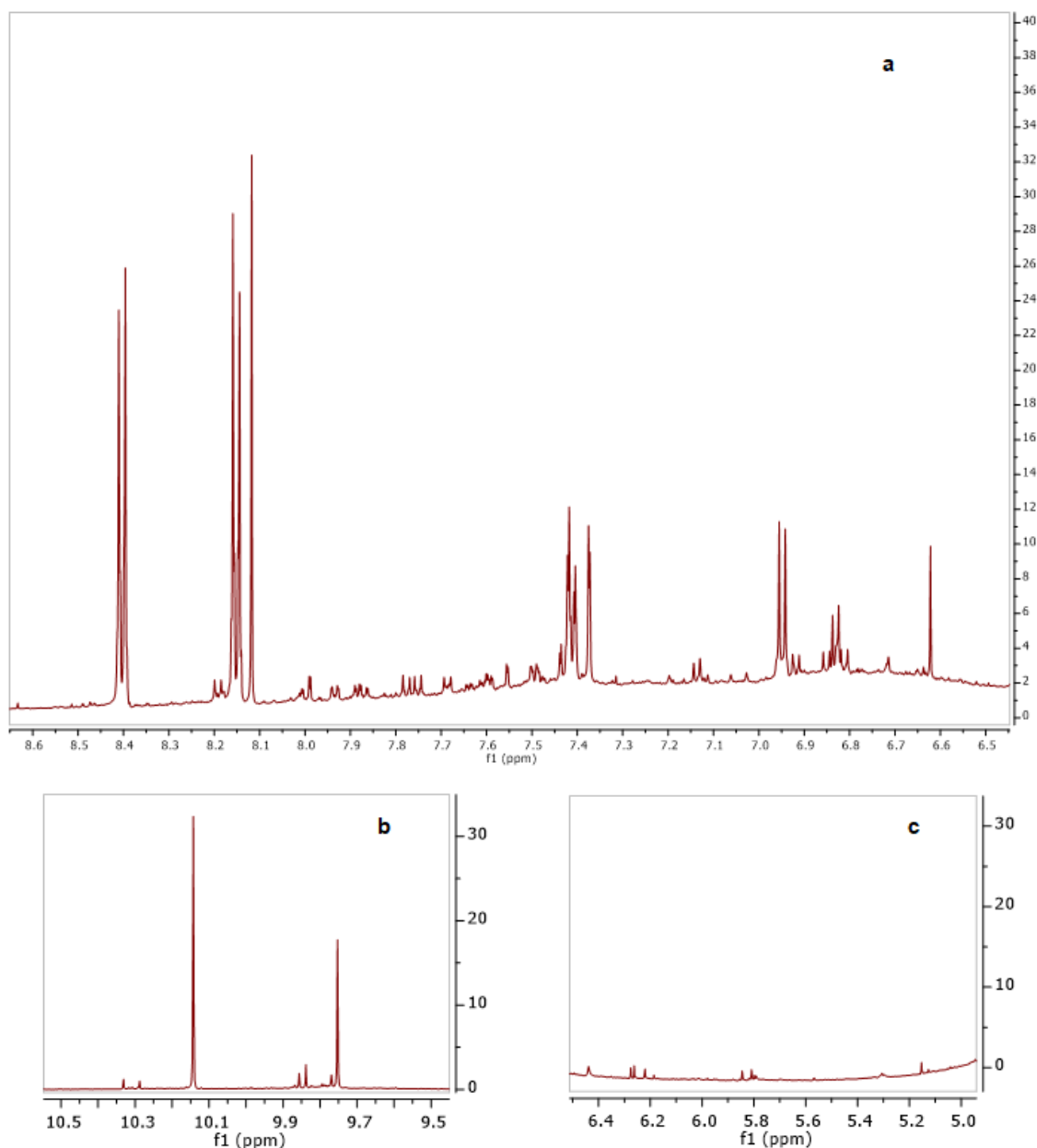


Figura 3.15: Spettro ¹H-NMR a potenziale 0,6 V, T = 60°C e t = 1 h, per una soluzione di lignina Kraft 10 g/L usando come catalizzatore una schiuma di Nichel calcinata a 500 °C.

Considerazioni simili possono essere fatte anche per gli altri parametri di reazione, dato che gli spettri registrati sono tutti simili tra di loro dal punto di vista dei chemical shifts per queste condizioni di reazione utilizzate, si è potuto notare solo come a 60 °C la zona degli oligomeri nello spettro ¹H-NMR sono presenti una quantità maggiore di picchi rispetto agli spettri registrati a 25°C, questo suggerisce che al

crescere della temperatura le reazioni di condensazione e/o ripolimerizzazione siano favorite, assieme alla produzione di aldeidi; per quanto riguarda invece la vanillina vedere la tabella 3.5. Lavorando a potenziale di 0,5 V si osserva una minore presenza di oligomeri e aldeidi rispetto a quando si lavora a 0,6 V così come la produzione di vanillina; infine, si è constatato che anche la schiuma calcinata ha maggiore propensione alla produzione di oligomeri e di vanillina rispetto alla Ni bare.

3.3.4 Caratterizzazione chimico fisica degli elettrocatalizzatori post-reazione

Schiuma di Nichel e Nichel calcinata

Le immagini SEM (Figura 3.16) mostrano la superficie delle schiume Ni bare e Ni C500 1h post-reazione. Possiamo vedere come non ci siano cambiamenti evidenti sulle superfici degli elettrocatalizzatori dopo reazione. La schiuma Ni bare mostra la sua superficie poco rugosa non modificata, così come la schiuma NiC500 1h non mostra cambiamenti visibili nella struttura degli ossidi superficiali.

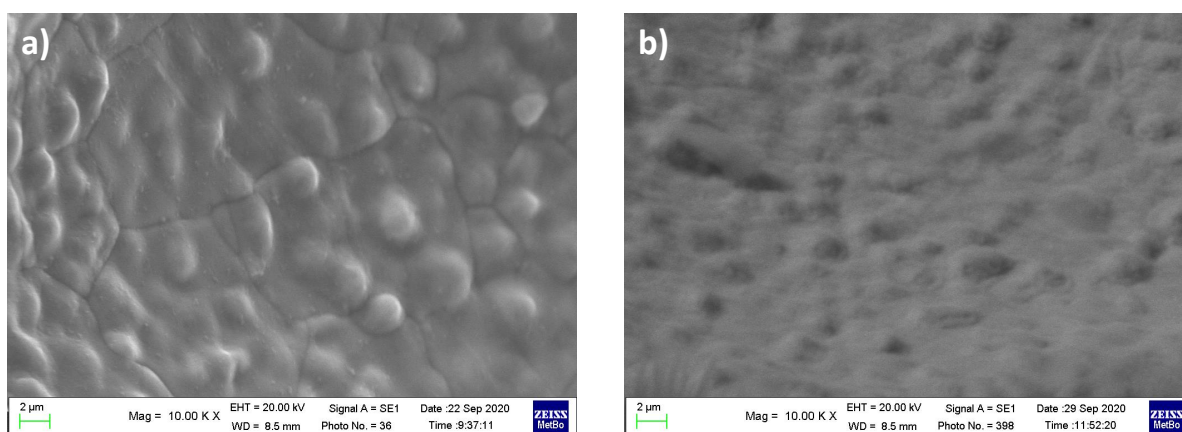


Figura 3.16: Immagini SEM della superficie della schiuma di Ni (a), Ni calcinata a 500 °C (b).

I diffrattogrammi confermano quanto osservato al SEM. La schiuma Ni bare non mostra la formazione di ossidi superficiali, mentre per la schiuma di Nichel calcinata a 500°C (Figura 3.17) si osservano le riflessioni a bassa intensità intorno a 37 °, 43 ° e 63° già viste in Figura 3.10 e che corrispondono al NiO. Non si osservano invece differenze negli spettri Raman delle schiume dopo reazione.

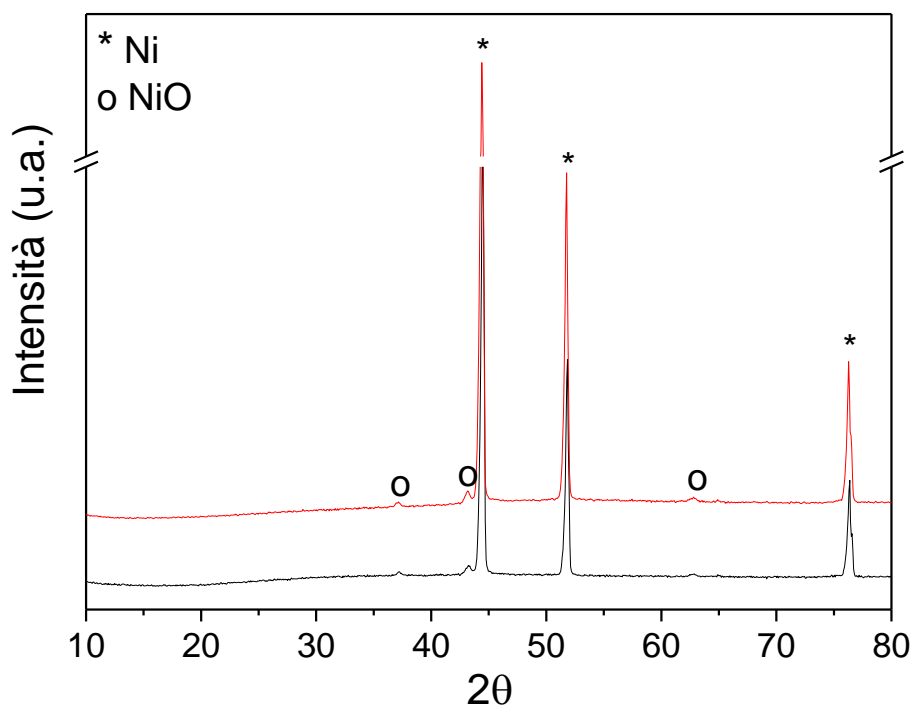


Figura 3.17: Pattern XRD della schiuma di Ni C500 1h pre-reazione (nero) e post-reazione (rosso).

3.3.5 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrocatalizzatori post-reazione

La caratterizzazione elettrochimica degli elettrocatalizzatori post-reazione è stata condotta sulle schiume di Ni e Ni calcinate a 500 °C a $T = 25\text{ °C}$ e $T = 60\text{ °C}$, anche in questo caso tra le due temperature non sono state notate differenze durante le analisi elettrochimiche, quindi verranno illustrate come esempio le CV registrate a 25°C.

Le CV in NaOH 1M vengono mostrate in Figura 3.18.

Possiamo notare come sia la Ni bare (3.18a) che la Ni C500 1h (3.18b) mostrino entrambi l'onset per la OER a potenziali meno anodici dopo reazione, di circa 50mV, sintomo di una attivazione verso la reazione di entrambe le schiume.

Un ingrandimento del grafico rivela modifiche anche per quanto riguarda i picchi delle specie redox $\text{Ni}^{2+/3+}$. In particolare, possiamo osservare in Figura 3.18a che il picco di ossidazione del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ rimane sostanzialmente invariato, eccetto un leggero aumento dell'area, associabile ad una maggiore formazione delle specie sopraccitate. Una grossa differenza la si vede invece per la schiuma Ni C500 1h, dove si ha un aumento dell'intensità del picco di ossidazione ed un leggero spostamento del massimo a potenziali più anodici. Inoltre, per entrambe le schiume, ma molto più

evidente per quella calcinata, si osserva la comparsa nello scan di riduzione di 2 picchi catodici. Questi sono molto probabilmente dovuti alla riduzione delle due specie del Ni^{3+} , ovvero la forma $\alpha\text{-Ni(OOH)}$ e $\gamma\text{-Ni(OOH)}$ che si formano durante il ciclo di ossidazione [118].

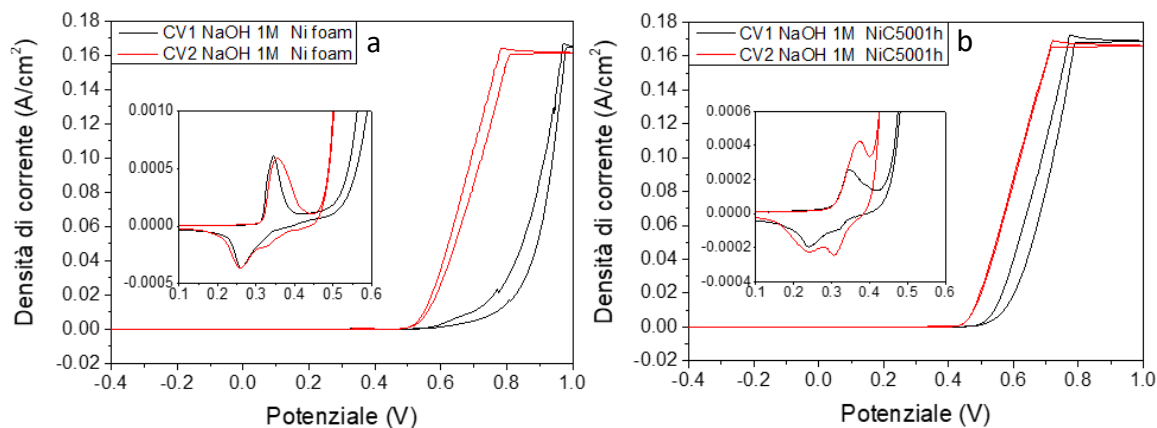


Figura 3.18: Ciclovoltammogrammi della schiuma di Ni bare (a) e Ni C500 1h (b) in NaOH 1M a 25 °C.

Nel caso della CV_2 Lignina, i rispettivi ciclovoltammogrammi ottenuti con la schiuma di Nichel bare e Nichel calcinata 500 °C, vengono mostrati in Figura 3.19. Per la schiuma di Ni bare possiamo vedere delle differenze nella schiuma dopo reazione. L'onset si sposta a potenziali meno anodici, quindi si ha l'attivazione della schiuma Ni bare per l'ossidazione della lignina, questo fa sì che il picco di ossidazione si modifichi e sia appena accennato. Compare anche un nuovo picco a ca 0,43 V vs SCE durante la scansione di ossidazione, attribuibile all'ossidazione della lignina. Il picco di riduzione del Ni^{3+} invece non subisce modifiche.

La schiuma di Ni calcinata a 500 °C invece ricalca abbastanza l'andamento della CV_1 con piccole differenze. L'onset della reazione non varia sensibilmente e non si distinguono i picchi in ossidazione e riduzione, quindi in questo caso possono essere fatte le medesime considerazioni della CV_1 Lignina.

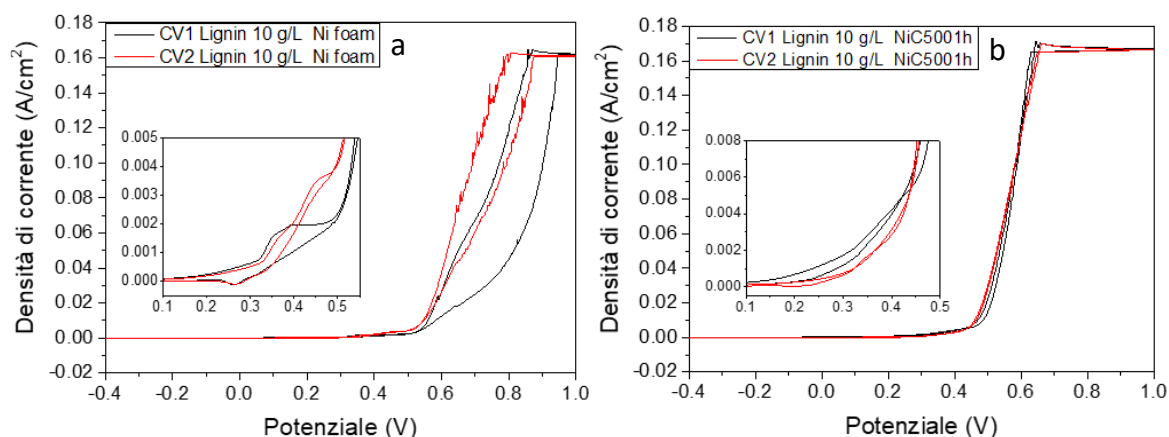


Figura 3.19: Ciclovoltammogrammi della schiuma di Ni bare (a) e Ni C500 1h (b) in Lignina 10 g/L a 25 °C.

3.4 Caratterizzazione della lignina post reazione

Nella caratterizzazione della lignina post reazione tramite analisi NMR 1D (^1H) e analisi 2D (^1H - ^{13}C) non sono state osservate differenze strutturali; tuttavia, tra i segnali della zona aromatica e alchilica, si nota la presenza in quantità maggiori di aldeidi, come confermato poi dallo spettro FT-IR (Figura 3.20) nel quale compare una banda a 1712 cm^{-1} , non presente nella lignina prima di reazione, relativa allo stretching simmetrico di un gruppo C=O non coniugato ad un anello aromatico.

La comparsa di questi gruppi carbonilici si deve alle reazioni di ossidazione che vanno ad ossidare i gruppi contenuti all'interno delle catene polimeriche della lignina.

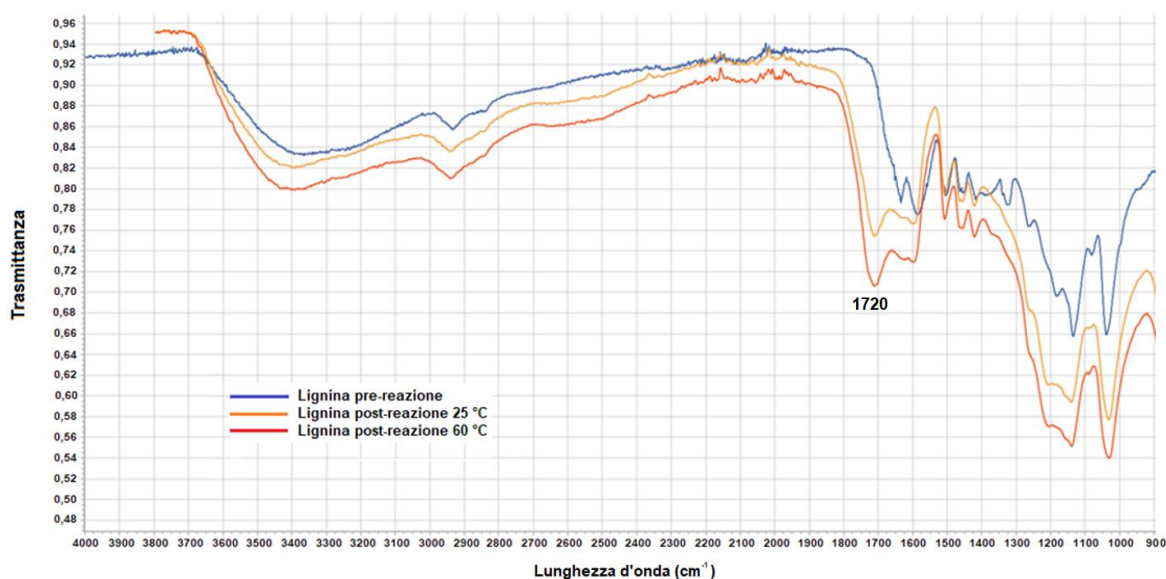


Figura 3.20: Spettro FT-IR in riflettanza totale attenuata della lignina pre-reazione (blu) comparata con la lignina post-reazione a 25 e 60 °C (arancione e rosso).

4. Conclusioni

Il processo di elettro-ossidazione catalitica della lignina Kraft, contenente nella struttura della macromolecola il legame β -O-4, su elettrocatalizzatori 3D a base di schiume di Ni attivate termicamente, ha permesso di ottenere Vanillina. Tuttavia l'attività della schiuma di Ni calcinata a 500°C 1h nell'ossidazione della lignina, è fortemente dipendente dai parametri di reazione impiegati.

La produzione di Vanillina a 0,6V vs SCE è favorita per tempi di reazione brevi (1 h), limitando l'insorgenza di reazioni parassite che portano alla formazione di sottoprodotti derivanti dalla degradazione del polimero e dalla ripolimerizzazione, ricondensazione e ossidazione successiva dei prodotti, che abbassano l'efficienza del processo per tempi più lunghi (3 e 5 h).

La temperatura, invece, non influenza significativamente la produzione di Vanillina. Lavorare a 25°C, invece che a 60°C, provoca soltanto una piccola perdita di resa che potrebbe essere compensata dal guadagno sul risparmio energetico, dovuto sia alla temperatura più bassa impiegata che alla minore carica utilizzata. Al contrario, la temperatura incide fortemente sulla conversione della lignina, quindi operare a 60°C favorisce la degradazione della macromolecola a dare altri sottoprodotti, ad esempio acido formico.

Nelle condizioni di reazione ottimali, a 0,6 V (1h, 25°C), si è confermato che il processo di attivazione, tramite trattamento termico della schiuma di Ni, aumenta la resa in vanillina rispetto alla schiuma di Ni bare. La maggiore attività del catalizzatore permette di ottenere un risultato promettente anche ad un potenziale più basso (0,5V vs SCE), con un conseguente risparmio di energia.

Tuttavia, l'attivazione del catalizzatore, osservata durante le prove elettrocatalitiche, verso la reazione di evoluzione di ossigeno (OER), potrebbe provocare dei cambiamenti di attività in cicli di reazione successivi.

Bibliografia

- [1] Meg srl Tecnologie per l'Ambiente Costruzioni Meccaniche, [Online]. Available: <https://www.educambiente.tv/combustibili-fossili>.
- [2] J. M. M. Quemada; E. S. M. González, «El futuro de los combustibles fósiles», 2011.
- [3] L. Ferrari, «Energias fosiles: diagnostico, perspectivas e implicaciones economicas,» 2013.
- [4] NASA, [Online]. Available: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>.
- [5] Ministero per dell'ambiente e della tutela del territorio del mare, «L'accordo di Parigi».
- [6] IEA , [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019/emissions>.
- [7] IEA, [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020/global-energy-and-co2-emissions-in-2020>.
- [8] Usda, V. Zutshi, S. Beaugez, M. Hendrikx, S. Heydt, M. Oeltjenbruns, A. Munoraharjo, F. Choudhury, G. Upton, O. Siudak, M. Gunther, R. Singh, *Feedstocks*, National Geographic.
- [9] Shi Yuanchun, *Biomass : To Win the Future*, Lexington books, 2013.
- [10] P. McKendry, *Bioresour. Technol* 83, 2002, 37-42.
- [11] A. R. Salvador *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat. (Esp)* 104, 2010, 331-345.
- [12] BioEnergy Consult, [Online]. Available: <https://www.bioenergyconsult.com/tag/types-of-biomass/>.
- [13] F. Cherubini *Energy Convers. Manag.* 51, 2010, 1412-1421.
- [14] W. Schutyser, T. Renders, G.V. den Bossche, S. Van den Bosch, S.-F. Koelewijn, T. Ennaert, B. F. Sels, «Catalysis in Lignocellulosic Biorefineries: The Case of Lignin Conversion,» in *Nanotechnology in Catalysis: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection*, Wiley, 2017.
- [15] BIOPILLS. [Online]. Available: <https://www.biopills.net/parete-cellulare-vegetale/>.
- [16] S. K. Ritter *Chemical & Engineering*, 86, 2008, 46.
- [17] A. I. Magalhães Jr., J. C. de Carvalho, G. V. de Melo Pereira, S. G. Karp, M. Candido Câmara, J. D. Coral Medina, C. R. Soccol *Biofuel Bioprod Biorefin* 13, 2019, 1505-1519.
- [18] T. Rosenau, A. Potthast, J. Hell *Cellulose Science and Technology: Chemistry, Analysis, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2018.
- [19] D. Ciolacu, V. I. Popa, *Cellulose Allomorphs: Structure, Accessibility and Reactivity*, Nova Science Publishers, Incorporated, 2010.
- [20] C. P. Kubicek, *Fungi and Lignocellulosic Biomass*, John Wiley & Sons, Inc, 2012.
- [21] A. Ebringerová, Z. Hromádková, H. Thomas «Polysaccharides I: Structure, Characterization and Use» in *Advances in Polymer Science*, vol. 186, 2005.
- [22] S. Schoenherr, M. Ebrahimi, P. Czermak, «Lignin Degradation Processes and

- the Purification of Valuable Products,» *Intechopen*, 2017.
- [23] R., H. Pérez-Acebo, L. Clavijo *Processes* 6, 2018, 98.
- [24] C. Heitner, D. Dimmel, J. Schmidt, *Lignin and Lignans : Advances in Chemistry*, CRC Press, 2010.
- [25] F. G. Calvo-Flores, J. A. Dobado, J. Isac-García, F. J. Martín-Martínez. , *Lignin and Lignans As Renewable Raw Materials : Chemistry, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2018.
- [26] Thore Berntsson, Björn Sandén, Lisbeth Olsson, Anders Åsblad, « WHAT IS A BIOREFINERY? » in *Systems Perspectives on Biorefineries*, 2012.
- [27] BioPlat, «Manual sobre las Biorrefinerías en España» 2017.
- [28] B. Pietrangeli, R. Lauri, D. S. Accardi, « Biotecnologie per lo sviluppo sostenibile » *INAIL*, 2014.
- [29] *Presidenza del Consiglio dei Ministri con nota, n. DAGL 0006479 P, Regolamento: Art. 1*, 2013.
- [30] M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson., *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, De Gruyter, 2009.
- [31] M. Tuohy, C. P. Kubicek, J. Saddler, F. Xu, V. G. Gupta, V. G. Gupta, *Bioenergy Research: Advances and Applications*, 2013.
- [32] P. Zimbardi, G. Cardinale, M. Demichele, F. Nanna, D. Viggiano, *LA LIGNINA: UNA RISORSA DA VALORIZZARE*, ENEA, 1999.
- [33] J. Salvado «Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros particulares» *Universitat Rovira i Virgili*, 2006.
- [34] P. Bajpai, «Wood-Based Products and Chemicals Handbook of Pulp and Paper» *Elsevier*, 2018.
- [35] H. Lange, S. Decina, C. Crestini. *Eur. Polym. J.* 49, 2013, 1151-1173.
- [36] A. Ang, Z. Ashaari, E. S. Bakar, N A. Ibrahim *Bioresources* 10, 2015, 4795-4810.
- [37] P. Klason *Ark Kemi, Mineral Geol.* 3, 1908, 1– 20.
- [38] Klason P., «Determination of lignin in sulfite wood pulp. *Papierfabrikant*,» 8, 1910, 1285– 1286.
- [39] R. Willstätter, L. Zechmeister *I. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46, 1913, 2401-2412.
- [40] H. Urban *Cellul-Chem* 7, 1926, 73– 78.
- [41] K. Freudenberg, M. Harder, L. Markert *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 61, 1928, 1760–1765.
- [42] O. M. Halse *Pap J* 14, 1926, 121.
- [43] F. E. Brauns « The Chemistry of Lignin » *New York: Academic Press*, 1952.
- [44] F.F. Brauns, D. A. Brauns «The Chemistry of Lignin: Supplement» *New York: Academic Press*, 1960.
- [45] A. Björkman *Sven Papperstidn* 60, 1957, 329– 335.
- [46] J. C. Pew *Tappi* 40, 1957, 553– 558.
- [47] S. H. Lee, T. V. Doherty, R. J. Linhardt, J. S. Dordick *Biotechnol Bioeng* 102, 2009, 1368– 1376.
- [48] B. Focher, A. Marzetti, V. Crescenzi «Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications: Proceedings of the International

- Workshop on Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications» *Gordon and Breach Science Publishers*, pp. 20-21, 1988.
- [49] H. Wang, Y. Pu, A. Ragauskas, B. Yang, *Bioresour. Technol.* 271, 2019, 449-46.
- [50] P. Walsh, E. de Jong, A. Higson, M. Wellish, «Bio-Based Chemicals: Value Added Products From Biorefineries,» *IEA Bioenergy*, 2012.
- [51] J. Becker, C. Wittmann *Biotechnol. Adv.* 37, 2019, 107360.
- [52] M. Chávez-Sifontes, M. E. Domine *Avances en Ciencias e Ingeniería* 4, 2013, 15-46.
- [53] J.E. Holladay, J.J. Bozell, J.F. White., D. Johnson «Top Value-Added Chemicals from Biomass. Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin,» 2009.
- [54] Treccani, «Aromatici,» [Online].
- [55] John Wiley & Sons Ltd, *The chemistry of phenols part 1*, Wiley, 2003.
- [56] P. De Wild, R. Van der Laan, A. Kloekhorst, E. Heeres *Environ. Prog. Sustain. Energy* 28, 2009, 461-469.
- [57] T. Kan, V. Strezov, T. J. Evans *Renew. Sust. Energ. Rev.* 57, 2016, 1126-1140.
- [58] P. F. L. P. Vanderauwera, D. M. C. Wambeke *Chem. Pap* 68, 2014.
- [59] A. Remiro, B. Aramburu, J. Bilbao, A. G. Gayubo *J. Clean* 88, 2015.
- [60] S. Xue, Y. Sharma, A. Bai, X. Zhou *ACS Sustain. Chem. Eng* 4, 2016.
- [61] L. B. J. Vreugdenhil, N. Cerone, F. Zimbardi, F. Pinto, R. André, P. Marques, R. Mata, F. Girio *Fuel* 251, 2019, 580-592.
- [62] K. Kang, R. Azargohar, A. K. Dalai, H. Wang, *Int. J. of Energy Res* 41, 2017.
- [63] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M. Osada, M. Shira. *Energy Fuels* 22, 2008, 1485-1492.
- [64] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M. Shirai *Top. Catal* 55, 2015, 889-896.
- [65] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M. Osada, M. Shirai *Chem. Lett.* 9, 2010, 1251-1253.
- [66] C. Xu, R. A. D. Arancon, J. Labidi, R. Luque *Chem. Soc. Rev.* 43, 2014, 485-750.
- [67] A. Pineda, A. F. Lee *Appl. Petrochem. Res.* 6, 2016, 243-256.
- [68] N. Mahmood, Z. Yuan, J. Schmidt, C.C. Xu, N, *Bioresour. Technol.* 139, 2013, 13-20.
- [69] J. R. Gasson, D. Forchheim, T. Sutter, U. Hornung, A. Kruse, T. Barth *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 2012, 10595–10606
- [70] Yuan, S.N. Cheng, M. Leitch, C.B. Xu, Z.S, «Hydrolytic degradation of alkaline lignin in hot-compressed water and ethanol,» *Bioresour. Technol*, vol. 101, 2010.
- [71] V. M. Roberts, V. Stein, T. Reiner, A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher *Chem. Eur. J.* 17, 2011, 5939-5948.
- [72] A. L. Mathias, A. E. Rodrigues *Holzforchung* 49, 1995, 272-278.
- [73] W. B. Hewson, H. Hibbert *J. Am. Chem. Soc.* 65, 1943, 1173-1176.
- [74] J. R. Gasson, D. Forchheim, T. Sutter, U. Hornung, A. Kruse, T. Barth *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 2012, 10595–10606

- [75] J.R. Gasson, U. Hornung, A. Kruse, T. Barth, D. Forchheim *Ind. Eng. Chem*, vol. 51, 2012.
- [76] S.J. Miller, P.K. Agrawal, C.W. Jones, W. Xu, *ChemSusChem* 5, 2012.
- [77] E. E. Harris, J. D'lanni, H. Adkins *J. Am. Chem. Soc* 60, 1983.
- [78] J. M. Pepper, Y. W. Lee *Can. J. Chem* 47, 1969.
- [79] J. M. Pepper, P. Supathna *Can. J. Chem* 56, 1978.
- [80] C. Zhao, Y. Kou, A. A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher *Angew. Chem. Int* 48, 2009, 3987–3990.
- [81] N. Yan, Y. Yuan, R. Dykeman, Y. Kou, P. J. Dyson *Angew. Chem. Int* 49, 2010, 5549–5553.
- [82] L. Shuai, M. T. Amiri, Y. M. Questell-Santiago, F. Héroguel, H. Kim, Y. Li, C. Chapple, R. Meilan, J. Ralph, J. S. Luterbacher *Science* 354, 2016, 329–333.
- [83] T. H. Parsell, B. C. Owen, I. Klein, T. M. Jarrell, C. L. Marcum, L. J. Hauptert, L. M. Amundson, H. I. Kenttamaa, F. Ribeiro, J. T. Miller, M. M. Abu-Omar *Chem. Sci*, vol. 42. 2012, 806–813.
- [84] Q. Song, F. Wang, J. Cai, Y. Wang, J. Zhang, W. Yu, J. Xu *Energy Environ. Sci*, 6, 2013, 994-1007.
- [85] B.C. Collis for Monsanto Chemicals «Manufacture of vanillin from lignin» CA515266, vol. 195.
- [86] H.-R. Bjørsvik, F. Minisci *Org. Process* 1999, 330-340.
- [87] A.W. Pacek, P. Ding, M. Garrett, G. Sheldrake, A. W. Nienow *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 2013, 8361-8372.
- [88] K. Yamamoto, T. Hosoya, K. Yoshioka, H. Miyafuji, H. Ohno, T. Yamada *ACS Sustain. Chem. Eng* 54, 2017, 10111–10115.
- [89] J. Zhang, H. Deng, L. L *Molecules* 14, 2009, 2747-2757.
- [90] O. Movil-Cabrera, A. Rodriguez-Silva, C. Arroyo-Torres, J. A. Staser *Biomass Bioenergy* 88, 2016, 89-96.
- [91] R. Vasquez Medrano, A. Fitch, J. G. Ibanex A. Frontana-Uribe Bernardo «Green Electrochemistry,» in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer, 2014, 964-971.
- [92] A. Frontana-Uribe Bernardo, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. in Palmad, R. Vasquez-Medrano *Green Chemistry* 2, 2010, 2099-2119.
- [93] H. Zhu, Y. Chen, T. Qin, L. Wang, Y. Tang, Y. Suna P. Wan *RSC Advances* 4, 2014, 6232-6238.
- [94] V. S. Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*, Wiley, 2005.
- [95] R.-S. Liu, L. Zhang, X. Sun, H. Liu, J. Zhang John Wiley & Sons, *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, Wiley-vCH, 2011.
- [96] G. Hilt, *ChemElectroChem* 7, 2020, 395-405.
- [97] C. F. Zinola, A. T. Hubbard *Electrocatalysis Computational, Experimental, and Industrial Aspects*, CRC Press, 2010.
- [98] E. Santos, W. Schmickle *Catalysis in Electrochemistry : From Fundamental Aspects to Strategies for Fuel Cell Development*, Wiley, 2011.
- [99] F. Salvatore, *Introduzione alla chimica elettroanalitica*, 2013.
- [100] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods fundamentals and*

- application, Jhon Wiley & Sons.INC, 2000.
- [101] H. Wang, H. Li, X.-Z. Yuan, PEM Fuel Cell Diagnostic Tools, CRC Press, 2011.
- [102] R. Marcus, «Electron Transfer reactions in chemistry theory and experiment» in *Nobel Prize*, 1992.
- [103] S. Anthuvan Babu, S. Raja, S. Sibi, T. T. Sundaram *J. Ind. Poll. Control* 28, 2012, 87-94.
- [104] P. Mandal, B. K. Dubey, A. K.Gupta, *Waste Manage.* 69, 2017, 250-273.
- [105] C. Barrera-Díaz, P. Cañizares, F. J. Fernández, R. Natividad, M. A. Rodrigo *J. Mex. Chem. Soc* 58, 2014.
- [106] L. Yang, J. Liua, B. E. Loganb, Y. Feng, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5, 2016.
- [107] C. A. Martínez-Huitle, S. Ferro, S. Reyna, M. Cerro-López, A. De Battisti, M. A. Quiroz *J. Braz. Chem. Soc.* 19, 2008.
- [108] J. McBreen «Nickel Hydroxides,» in *Handbook of battery materials*, Basenhard.
- [109] B. E. Conway, E Gilead *Can. J. Chem.* 40, 1962, 1933-1942
- [110] Y. Feng, L. Yang, J. Liua, B. E. Loganb *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2, 2016.
- [111] F. Stecker, I. M. Malkowsky, A. Fischer, S. R. Waldvogel, C. Regenbrecht Brevetto US8808781B2, 2014.
- [112] M. Zirbes, D. Schmitt, N. Beiser, D. Pitton, T. Hoffmann, S. R. Waldvoege *ChemElectroChem* 6, 2018.
- [113] R Ghahremani, J. A. Staser *Holzforchung* 72, 2018.
- [114] M. Zirbes, L. L. Quadri, M. Breiner, A. Stenglein, A. Bomm, W. Schade and S. R. Waldvogel *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8, 2020, 7300-7307.
- [115] D. Di Marino, T. Jestel, C. Marks, J. Viell, M. Blindert, S. M. A. Kriescher, A. C. Spiess, M. Wessling. *ChemElectroChem* 6, 2018, 1434-1442.
- [116] L.-F. Huang, M. J. Hutchison, R. J. Santucci, Jr., J. R. Scully, and J. M. Rondinelli *J. Phys. Chem* 121, 2017, 9782–9789.
- [117] A. J. Tkalych, K. Yu, E. A. Carter, *J. Phys. Chem. C* 119, 2015, 24315–24322.
- [118] J.-J. Huang, W.-S. Hwang, Y.-C. Weng, T.-C. Chou, *Materials transactions* 51, 2010, 2294-2303.
- [119] Y. J. Shih, Y. H. Huang, C. P. Huang *Electrochem. Commun.* 12, 2010, 18-21.
- [120] N. K. Chaudhari, H. Jin, B. Kim, K. Lee. *Nanoscale* 9, 2017, 12231-12247.
- [121] R. A. Fleck, B. M. Humbel Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy, Wiley, 2019.
- [122] Creative Commons CC0 1.0 Universal Public Domain Dedication, *Pear interaction SEM*, 2012.
- [123] J R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, Introductory Raman Spectroscopy, Elsevier, 2003.
- [124] R. Hebbbar, Basics of X-Ray Diffraction and its Applications, IK International , 2013.
- [125] J. Gorzynski Smith , Chimica organica, McGraw-Hill, 2007.
- [126] D. A. Skoog, J. F. Holler, S. R. Crouch, Chimica analitica strumentale, EdiSES, 2009.

- [127] A. Gorassini, Spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR), 2017.
- [128] BRUKER, «Attenuated Total Reflection (ATR) – a versatile tool for FT-IR spectroscopy,» [Online]. Available: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FT-IR/ALPHA/AN/AN79_ATR-Basics_EN.pdf.
- [129] E. D. Gomes, A. E. Rodrigues *Sep. Purif. Technol.* 247, 2020, 116977.
- [130] K. L. Kaygorodov, Y. V. Chelbina, V. E. Tarabanko, N. V. Tarabanko *Journal of Siberian Federal University* 3, 2010, 228-233.
- [131] N. Mironova-Ulmane , A. Kuzmin , I. Steins , J. Grabis , I. Sildos, M. Pärs, «Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO,» *Journal of Physics: Conference Series* , 93, 2007.
- [132] N. D. Koshel', M. V. Kostyrya *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 48, 2012, 161-166.

