Alma Mater Studiorum - Università degli Studi 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

IDROLISI DIRETTA DI CELLULOSA E LIGNOCELLULOSA IN CATALISI ETEROGENEA

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da: ALESSIA MANCINI Relatore: Prof. FABRIZIO CAVANI

Co-relatore: Dott. GHERARDO GLIOZZI

Sessione I

Anno Accademico 2012-2013

Parole chiave:

idrolisi,

cellulosa,

lignocellulosa,

catalisi eterogenea,

Zirconio fosfato

Abstract

This work deals with a comparison of the catalytic behavior of several heterogeneous acid catalysts in the direct hydrolysis of an untreated softwood dust. Amongst the various catalysts investigated, some were characterized by relatively high yield to monosaccharides, such as a Zirconium phosphate and the reference Amberlyst 15. Conversely, some i.e., Sn/W mixed oxide and Zirconia-grafted catalyst types, trifluoromethanesulphonic acid, were selective into glucose, since sugars derived from hemicellulose dissolution and hydrolysis were rapidly degraded. A detailed analysis of the reactivity of Zr/P/O was pursued, in the hydrolysis of both untreated and ball-milled microcrystalline cellulose; at 150°C and 3h reaction time, the catalyst gave high selectivity to glucose, with negligible formation of 5-hydroxymethylfurfural, and moderate cellulose conversion. After ball-milling of the cellulose, a remarkable increase of conversion was achieved, still with a high selectivity to glucose and very low formation of degradation compounds. The catalyst showed high affinity for β -1,4-glucans, as demonstrated by the activity in cellobiose hydrolysis into glucose.

Sigle e Abbreviazioni

X : Conversione

Y: Resa

HMF: 5-idrossimetilfurfurale

F: Furfurale

HPLC : High Performance Liquid Chromatography

DAD: Diode-Array Detector

HPAEC: High Performance Anion Exchange Chromatography

PAD: Pulsed Amperometric Detection

T: Temperatura

t: Tempo di reazione

P: Pressione

Indice

Introduzione
1.1 Biomassa
1.2 Diversi metodi per la conversione di biomassa7
1.2.1 Idrolisi di lignocellulosa catalizzata da acidi minerali (esempi di catalisi omogenea)
1.2.1 Idrolisi Enzimatica14
1.2.3 Conversione di biomassa catalizzata da acidi solidi (esempi di catalisi eterogenea)15
1.2.4 Altre tecniche di conversione18
1.5 Pretrattamenti lignocellulosa22
1.6 Scopo del lavoro24
Parte sperimentale
2.1 Preparazione catalizzatori25
2.2 Tecniche di caratterizzazione
2.2.1 Determinazione dell'area superficiale (BET)27
2.2.2Diffrazione a raggi X (XRD)29
2.2.3 Fluorescenza raggi X (XRF)
2.3 Reattività
2.4 Cromatografia liquida ad alta prestazione HPLC-DAD/UV34
2.5 Cromatografia a scambio anionico HPAEC-PAD Dionex ICS1100.35
2.6 Espressione dei risultati
Risultati e discussioni
3.1 Screening di catalizzatori utilizzati nell'idrolisi diretta di legno di conifera
3.2 Studio del sistema Zr/P/O
3.3 Idrolisi di cellulosa microcristallina (Avicel PH101)44
3.5 Recupero e rigenerazione del catalizzatore
Conclusioni
Bibliografia

CAPITOLO 1

Introduzione

La conversione di biomasse lignocellulosiche in composti chimici e carburanti è uno degli obiettivi più importanti ai fini dello sviluppo di un'industria chimica ed energetica maggiormente sostenibile [1-4]. In questo ambito, lo studio di nuove vie per la conversione di biomasse costituisce una grande sfida per la catalisi eterogenea. Tale obiettivo nasce da: (a) preoccupazioni riguardanti l'esaurimento delle riserve dei combustibili fossili, (b) l'esigenza di diminuire le emissioni di CO_2 nell'ambiente, responsabili del riscaldamento globale, (c) l'incremento della domanda energetica, (d) il costo elevato del petrolio e (e) leggi ambientali sempre più severe [5].

Per evitare problemi di natura etica, la biomassa che viene utilizzata è quella di tipo vegetale non edibile; si fa riferimento quindi a materie prime quali cellulosa e lignocellulosa, abbondanti in natura e che non devono soddisfare la domanda alimentare.

Lo sviluppo di questi processi catalitici sostenibili, potrebbe fornire una soluzione a lungo termine alla dipendenza dell'industria chimica da carbonio fossile, infatti è richiesto che a partire dal 2025 le industrie chimiche utilizzino almeno il 30% di materie prime derivanti da risorse rinnovabili [5].

La biomassa deriva da processi fotosintetici nei quali molecole semplici come acqua, CO_2 , N_2 e O_2 reagendo si trasformano in sostanze più complesse quali carboidrati, proteine e lignina.

Le piante catturano circa l'1% della radiazione solare che giunge sulla Terra, la quale viene immagazzinata sotto forma di legami chimici in polimeri naturali quali cellulosa, amido, emicellulosa etc. Tali sostanze sono abbondanti, rinnovabili e costituiscono dunque una importante fonte di

1

carbonio alternativa al petrolio per la produzione di energia, carburanti e prodotti chimici.

Il successo della petrolchimica può essere attribuito alla comprensione dei processi di conversione e meccanismi chimici [6]. Allo stesso modo, il bio-raffinerie successo futuro delle richiede una comprensione fondamentale dei tipi di processi più adatti per la conversione delle diverse biomasse; tuttavia, mentre la petrolchimica ha raggiunto il suo attuale stato di efficienza, grazie al continuo miglioramento ottenuto nel corso degli ultimi 50 anni, la bio-raffineria è ancora agli inizi [6]. Lo sviluppo di un settore "bio-based" richiede la valutazione di una vasta gamma di tecnologie di conversione, inclusi i processi enzimatici, catalitici, e termochimici. Le reazioni chiave coinvolte nella conversione di biomassa sono idrolisi, disidratazione, isomerizzazione, condensazione aldolica, reforming, idrogenazione e ossidazione.

Tali processi di conversione possono avere luogo in fase gassosa o in fase liquida; generalmente le reazioni vengono condotte in mezzo acquoso sia in condizioni normali che supercritiche [6].

La bio-raffineria del futuro sarà analoga alla raffineria petrolchimica del presente: un sistema altamente integrato di processi che sono ottimizzati per l'efficienza energetica e l'utilizzo delle risorse.[6]



Fig.1.1 Bioraffineria: dal materiale grezzo al prodotto finale [6].

1.1 Biomassa

Le piante producono carboidrati come amido, cellulosa ed emicellulosa nei quali gli atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno sono immagazzinati in molecole cicliche dette pirani (cicli a 6) e furani (cicli a 5). L'amido è il costituente principale degli alimenti, come patate, riso, mais, etc. Il legno invece è costituito principalmente da cellulosa, emicellulosa, lignina e in minor parte da grassi, olii, proteine e componenti minerali [7, 8].

<u>Cellulosa</u>

La struttura molecolare della cellulosa è data da unità ripetenti di Dglucosio, tenute assieme da legami (1,4) β -glucosidici. In soluzione acquosa, il glucosio assume una struttura emiacetalica più stabile, formando un ciclo a sei, definito ciclo piranosico per via della similarità strutturale col pirano. L'ossidrile situato sul carbonio 5, si lega con il carbonio carbonilico in posizione 1 (carbonio anomerico), divenendo un nuovo stereocentro. Il gruppo –OH legato al carbonio anomerico può trovarsi in due posizioni alternative: assiale o equatoriale; si ottengono quindi due differenti isomeri, definiti in questo caso anomeri α e β . In particolare, l'anomero α rappresenta la struttura in cui l'-OH si trova in posizione assiale, mentre l'anomero β , quella in cui l'-OH è in posizione equatoriale (figura 1.2).

La scissione idrolitica tra due unità di glucosio svolge un ruolo essenziale nella trasformazione di cellulosa, in quanto questo passaggio di idrolisi rende il glucosio disponibile per eventuali altre trasformazioni *in situ*. Grazie alla sua forma cristallina e al numero di legami a idrogeno coinvolti, l'idrolisi della cellulosa risulta significativamente più impegnativa di quella dell'amido. Infatti, l'amido costituito da amilosio e amilopectina ha come unità ripetente molecole di α -glucosio che, a differenza del β -glucosio, forma una struttura elicoidale esente da legami a idrogeno, in cui le molecole di glucosio sono poste una sull'altra risultando facilmente idrolizzabili da parte di enzimi e agenti chimici [7].



Fig.1.2 Biopolimeri di glucosio [8].

L'amido e la cellulosa presentano proprietà differenti dovute al diverso modo in cui si legano le unità di glucosio tra loro. L'amido risulta solubile in acqua calda, mentre la cellulosa è insolubile nei comuni solventi e solubile in soluzioni concentrate di cloruro di zinco, in liquidi ionici e in soluzioni di rame ammoniacale idrossido [7].

Emicellulosa

L'emicellulosa è un polimero costituito, oltre che da glucosio, da altri monosaccaridi (figura 1.3-1.4) quali xilosio, arabinosio, galattosio e mannosio; inoltre è caratterizzata da un più basso grado di polimerizzazione e presenta ramificazioni corte che comportano una minor protezione dei gruppi funzionali, permettendo quindi una più facile idrolisi da parte di acidi, basi e enzimi [8].



Fig.1.3 Builiding blocks della struttura emicellulosica [8].



Fig.1.4 Esempio di struttura di emicellulosa [8].

<u>Lignina</u>

La struttura e la composizione della lignina dipendono dal tipo di legno costituita principalmente considerato; risulta da alcoli paraidrossicinnammili, i quali polimerizzano attraverso reazioni di accoppiamento casuale, formando una struttura complessa (figura 1.5). La reattività è dominata da molecole quali eteri arilici, fenoli, benzili e alcoli alifatici. Tali composti possono facilmente subire cross-linking in condizioni acide o in presenza di radicali [8].



Fig.1.5 Struttura della lignina [8].

Grassi e olii vegetali

I grassi e gli olii vegetali sono composti principalmente di triesteri di acidi grassi e glicerolo. In figura 1.6 viene mostrata una tipica molecola di trigliceride con i suoi siti reattivi. La presenza di acidi grassi liberi e fosfolipidi, può portare all'avvelenamento del catalizzatore.



Fig.1.6 Siti reattivi di un trigliceride. 1) estere, 2) carbonio in α, 3)doppio legame, 4) carbonio allilico, 5)carbonio diallilico [8].

Componenti minerali

Bisogna tenere conto anche della composizione mineraria della biomassa, poiché elementi quali Cl, F, S, Na, Mg, etc. giocano un ruolo fondamentale sull'attività del catalizzatore, aumentandone le prestazioni o avvelenandolo [8].

1.2 Diversi metodi per la conversione di biomassa

In generale, la conversione di biomasse si basa su alcuni processi chiave: la degradazione della lignocellulosa e la depolimerizzazione controllata della frazione cellulosica ed emicellulosica. Quest'ultima ha lo scopo di preservare l'integrità dei monosaccaridi, componenti strutturali di questi polimeri naturali, per ulteriori trasformazioni enzimatiche, o per trasformare direttamente gli zuccheri in "molecole piattaforma" (building-blocks chimici). Le maggiori difficoltà in questi processi derivano dalla presenza della lignina, che protegge la cellulosa e l'emicellulosa da processi di degradazione chimica e fisica, e dalla resistenza della cellulosa stessa nei confronti di processi idrolitici.

Nel meccanismo di idrolisi, l'ossigeno glicosidico attacca l'idrogeno di una molecola d'acqua, dopodiché si scinde il legame tra due molecole di glucosio e si ha formazione di oligosaccaridi e monosaccaridi. Il primo step risulta essere quello cineticamente determinante, per la resistenza intrinseca della cellulosa all'idrolisi. La velocità di reazione può essere incrementata utilizzando temperature e pressioni elevate catalizzandola con acidi (concentrati o diluiti), o con enzimi altamente selettivi come cellulasi [9].



Fig. 1.7 Idrolisi acida cellulosa [11].

La velocità di reazione complessiva è influenzata da effetti di trasferimento di massa e dalle dimensioni e cristallinità dei substrati cellulosici; tali effetti possono essere attenuati da specifici pretrattamenti sul materiale grezzo. Va sottolineato però che, in contrasto con le convenzionali reazioni catalitiche, non esiste un modello che possa predire in maniera affidabile il comportamento dei diversi tipi di biomassa e i loro cambiamenti fisici nel corso della reazione. Inoltre solo pochi prodotti di degradazione del glucosio sono stati ad oggi caratterizzati, tra cui 5-idrossimetilfurfurale, acido levulinico e acido formico; la maggior parte dei sottoprodotti si presentano come solidi brunastri insolubili, denominati umine [5]. Difficoltà nel processo di idrolisi derivano dalla intrinseca resistenza della cellulosa alla degradazione chimica e fisica, a causa delle interazioni di tipo Van der Waals e legami a idrogeno presenti tra le catene, che proteggono i legami (1,4) β-glicosidici dall'acqua. A tal proposito spesso sono necessari pretrattamenti.

1.2.1 Idrolisi di lignocellulosa catalizzata da acidi minerali (esempi di catalisi omogenea)

Il metodo più comune di idrolisi della cellulosa è mediante l'utilizzo di acidi minerali quali HCl o H_2SO_4 , sia diluiti che concentrati; tale approccio presenta però diversi inconvenienti, quali problemi di corrosione (specialmente quando si usano acidi concentrati), la necessità di una fase di

neutralizzazione con conseguente formazione significativa di sali e quindi la necessità di attuare ulteriori stadi di purificazione [10]. Per superare questi problemi, sono state proposte come soluzioni l'uso di acidi organici solubili, che possono essere recuperati mediante estrazione con solvente e riciclati, o l'uso di acidi solidi, quindi facilmente separabili dalla biomassa residua a fine reazione [8,12-15].

Marzialetti et al. [11], hanno effettuato uno studio sull'idrolisi acida di segatura di pino attraverso il quale è stato possibile vedere come, variando le condizioni di reazione (acido impiegato, temperatura, pH, tempo di reazione), si ottiene una diversa distribuzione dei prodotti.

Effetto dell'acido impiegato

Sono stati studiati 5 diversi acidi come catalizzatori: a) acido trifluoroacetico (TFA), b) acido fosforico (H_3PO_4), c) acido nitrico (HNO_3), d) acido solforico (H_2SO_4) e e) acido cloridrico (HCl). Dagli esperimenti effettuati sulla capacità di dissoluzione della biomassa a due diverse temperature (150-200°C), si è visto che gli acidi migliori risultano essere quelli più forti come H_2SO_4 e HCl, tuttavia, per problemi legati alla corrosività, il primo è da preferirsi. In figura 1.8 è possibile osservare i risultati ottenuti. L'HNO₃ non è stato testato a 200°C per evitare la formazione di prodotti di decomposizione acida.



Fig.1. 8 Dissoluzione della biomassa. Condizioni di reazione: $pH_{25^{\circ}C} = 1.65$, T= 150°C e 200°C, t = 60 min. Autoidrolisi $pH_{25^{\circ}C} = 5.45$ [11].

Oltre alla capacità di dissoluzione della biomassa, sono state registrate anche le rese ottenute rispettivamente in monosaccaridi (sia derivanti da cellulosa che da emicellulosa) e prodotti di degradazione (5-idrossimetilfurfurale (HMF) e furfurale (F)). Le tabelle 1.1 e 1.2 mostrano i dati ottenuti¹.

Hydrolysis	Y mono-cell	Y mono-hemi	Y HMF + F
Agent	(%)	(%)	(%)
Water	0.1	9.7	0.4
TFA	4.3	70.0	2.5
H ₃ PO ₄	1.9	59.2	3.0
HNO ₃	3.2	56.8	4.0
H_2SO_4	2.1	59.6	2.9
HCl	2.1	63.4	2.6

Tabella 1.1 Rese in monosaccaridi e prodotti di degradazione mediante
idrolisi acida di lignocellulosa. Condizioni di reazione:
 $T=150^{\circ}C$ pH =1.65. Autoidrolisi pH =5.45

Hydrolisis	Y mono-cell	Y mono-hemi	Y HMF + F
Agent	(%)	(%)	(%)
Water	2.3	2.6	14.7
TFA	3.0	1.2	23.1
H ₃ PO ₄	17.7	2.2	12.0
H_2SO_4	14.3	1.2	7.2
HCl	17.7	1.5	Nd ^(a)

Tabella 1.2 Rese in monosaccaridi e prodotti di degradazione mediante
idrolisi acida di lignocellulosa. Condizioni di reazione:
 $T=200^{\circ}C$ pH =1.65. Autoidrolisi pH =5.45; (a): non

determinabile.

¹ I risultati vengono espressi come riportato da Marzaletti et al. [11]

A 150°C la resa in monosaccaridi derivante dalla frazione emicellulosica aumenta leggermente con la pKa , per gli acidi minerali; tuttavia il valore più alto si ottiene impiegando TFA come catalizzatore. Quest'ultimo sembra essere il più selettivo nell'idrolizzare la frazione emicellulosica, prevenendo inoltre la formazione di prodotti di degradazione; la resa in monosaccaridi derivante da cellulosa risulta essere invece, inferiore al 5% . Dalla reazione condotta a 200°C, si nota un calo nella resa in monosaccaridi da emicellulosa, e in concomitanza si ha un aumento di resa in prodotti di degradazione (tabella 1.2). Inoltre si nota un aumento della resa in monosaccaridi da cellulosa pari a circa il 20%, impiegando acidi minerali.

<u>Effetto della temperatura</u>

Sono stati condotti esperimenti utilizzando acido trifluoroacetico (TFA) come catalizzatore, per 60 minuti a tre diverse temperature (120, 150, 200 °C) e a pH =1.65. La figura 1.9 mostra che aumentando la temperatura di reazione, si ha un incremento di resa nella quantità di biomassa disciolta; tuttavia, viene registrato un massimo di resa in monosaccaridi e prodotti di degradazione alla temperatura di 150°C. A temperature inferiori, si ha basso grado di idrolisi di polisaccaridi, mentre per temperature superiori, si nota un elevato grado di deidratazione dei monosaccaridi.



Fig.1.9 Effetto della temperatura nell'idrolisi acida. Condizioni di reazione: catalizzatore TFA, pH=1.65, t=60 min. [11]

<u>Effetto del pH</u>

L'effetto del pH (figura 1.10) è stato studiato utilizzando come catalizzatore TFA diluito alla temperatura di 150°C, per un tempo di 60 minuti e per tre valori di pH (0.95, 1.65, 2.23). Rendendo il mezzo di reazione più acido, si ottiene una resa maggiore in termini di dissoluzione di biomassa, ma si riscontrano problemi di selettività, poiché sia la formazione di monosaccaridi che quella dei prodotti di degradazione avviene in condizioni acide. Valori di pH pari a 0.95 risultano difficili da gestire su grande scala, per problemi legati alla corrosività e quindi alla necessità di apparecchiature e misure di sicurezza adeguate. Dagli esperimenti effettuati si è visto che lavorando a pH = 1.65 si ottiene la resa migliore, circa 70% in monosaccaridi da emicellulosa.



Fig.1.10 Rese in monosaccaridi e prodotti di degradazione. Condizioni di reazione: T =150°C, t =60 minuti, catalizzatore: TFA [11].

Effetto del tempo di permanenza

Gli esperimenti sono stati condotti in un reattore batch (pH =1.65, T=150°C catalizzatore: H_2SO_4). Si considera tempo zero (t=0), il tempo a cui la miscela di reazione raggiunge la temperatura desiderata. Il tempo necessario per le operazioni di riscaldamento e raffreddamento del reattore

non viene considerato. In figura 1.11 sono riportati i risultati ottenuti considerando i seguenti tempi di permanenza: 0, 15, 45, 60 e 120 minuti.



Fig.1.11 Resa in monosaccaridi e prodotti di degradazione in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione: catalizzatore H_2SO_4 , T=150°C, pH =1.65.[8]

Al tempo zero viene registrato un valore di dissoluzione totale di biomassa pari al 30%, questo indica che già durante la fase di riscaldamento da 25°C a 150°C inizia l'idrolisi acida. Inoltre, si nota che il massimo di resa in monosaccaridi da emicellulosa si raggiunge per un tempo compreso tra i 45 e i 60 minuti, lo stesso per quanto riguarda la biomassa totale disciolta. La resa in prodotti di degradazione e in monosaccaridi da cellulosa invece rimane bassa per tutti i tempi di reazione investigati.

Dallo studio effettuato sull'idrolisi acida della segatura di pino sono emerse le seguenti informazioni:

- l'aumento di temperatura e l'impiego di acidi minerali forti, favoriscono la dissoluzione di biomassa;
- l'acido trifluoroacetico mostra un comportamento peculiare, infatti a 150°C, porta ad una buona resa in monosaccaridi da emicellulosa, limitando la formazione di prodotti di degradazione;

- l'idrolisi acida inizia già nella fase di riscaldamento del reattore; aumentando il tempo di permanenza si favorisce la formazione di prodotti di degradazione;
- aumentando la concentrazione dell'acido si favorisce l'idrolisi, ma si hanno problemi di corrosività e di selettività.

1.2.1 Idrolisi Enzimatica

Altri approcci per la conversione di biomassa includono l'uso di microrganismi, come batteri e funghi, che possono produrre enzimi capaci di idrolizzare la cellulosa in glucosio.

La conversione di biomassa lignocellulosica mediante idrolisi enzimatica offre il potenziale per rendimenti più elevati, maggiore selettività, minori costi energetici e condizioni operative più blande di processi chimici. Tuttavia, svantaggi quali il costo, la scarsa produttività, tempi lunghi di reazione, difficoltà di recupero dell'enzima e scarsa flessibilità per quanto riguarda i diversi tipi di materie prime, limitano fortemente l'utilizzo in grande scala di questo processo [10].

L'idrolisi enzimatica risulta essere un processo complesso, poiché influenzata sia dalle caratteristiche strutturali del substrato lignocellulosico (cristallinità della cellulosa, grado di polimerizzazione, percentuale di lignina) che dalla modalità di azione dell'enzima [35]. L'efficienza idrolitica è il risultato delle azioni concertate e sinergiche di un sistema enzimatico multicomponente, costituito almeno da tre gruppi principali di enzimi: Endo- β -glucanasi, eso- β -glucanasi e β -glucosidasi [28-34]. Gli enzimi più comuni utilizzati nella conversione di biomasse lignocellulosiche appartengono alla famiglia delle cellulasi, e generalmente vengono prodotti a partire da microorganismi quali *Trichoderma Reesei* e *Aspergillus Niger* [38]. Tali enzimi idrolizzano selettivamente la cellulosa a glucosio in condizioni blande, in particolare operando a temperature inferiori all'idrolisi con acidi ottenendo una minore degradazione degli zuccheri, quindi minor resa in prodotti di degradazione [36].

La facilità con la quale spesso gli enzimi vengono avvelenati da sostanze presenti all'interno del materiale grezzo limita la gamma di materie prime che possono essere utilizzate [37]; inoltre, l'inibizione degli enzimi può avvenire anche in conseguenza alla formazione dei prodotti di idrolisi (glucosio, cellobiosio, ecc), in tal caso è necessario disporre di un sistema che li allontani dall'ambiente di reazione [37].

Ad oggi, non è stato ancora scoperto alcun microrganismo naturale in grado di produrre un sistema enzimatico ideale nell'idrolisi di cellulosa.

Lo sviluppo di nuove tecnologie in ambito biotecnologico, persegue l'obiettivo di sviluppare nuove fonti di enzimi aventi caratteristiche più desiderabili, tra cui attività più elevate e specifiche, una migliore stabilità termica, una migliore resistenza agli inibitori ambientali e una migliore combinazione sinergica dei vari enzimi (ad esempio, cellulasi, emicellulasi, pectinasi e proteinasi) [35].

Generalmente, all'idrolisi enzimatica segue la fermentazione anaerobica degli esosi per la produzione di bio-etanolo.

1.2.3 Conversione di biomassa catalizzata da acidi solidi (esempi di catalisi eterogenea)

Per far fronte agli svantaggi derivanti dall'idrolisi di cellulosa mediante l'utilizzo di acidi o enzimi, vi è un grande interesse nello sviluppo di catalizzatori acidi solidi che risultino efficaci, ottenendo zuccheri da utilizzare per produrre biofuels (bioetanolo), oppure prodotti furanici, quali 5-idrossimetilfurfurale e furfurale, intermedi per la sintesi di chemicals. Il motivo per cui si tende a rendere tale processo eterogeneo è legato ai potenziali vantaggi che ne deriverebbero, come una più facile separazione del catalizzatore solido dall'idrolizzato, l'assenza di fenomeni di corrosione e il minor costo per la purificazione del prodotto. Inoltre, idealmente, il catalizzatore solido dovrebbe essere selettivo, facilmente recuperabile e riutilizzabile [8].

La biomassa presenta proprietà peculiari e richiede dunque un catalizzatore con caratteristiche specifiche per la sua conversione; inoltre, essendo di natura principalmente polimerica, risulta scarsamente solubile nei comuni solventi polari. Sebbene il non utilizzo di solventi sia la migliore opzione per i processi "green", i materiali lignocellulosici, essendo solidi, richiedono almeno la presenza di un disperdente come mezzo di reazione. Recenti studi hanno individuato i liquidi ionici come possibili solventi, poiché in grado di dissolvere bene sia la cellulosa che il legno, lavorando a basse temperature (100°C) e con resine acide come catalizzatori. Ciò che impedisce l'impiego di tali solventi su scala industriale è: a) il costo elevato; b) la capacità di dissolvere massimo il 10-15% di cellulosa, c) l'influenza esercitata sull'attività e acidità del catalizzatore quando si ha a che fare con ioni alogenuri e d) la difficoltà di separarli dai prodotti. Inoltre, durante il processo, si riscontra un contributo di tipo omogeneo dovuto al rilascio di specie acide di Brønsted dal catalizzatore solido all'ambiente di reazione [8].

I processi di conversione della biomassa, fatta eccezione per la pirolisi e la gassificazione, avvengono in fase liquida e a temperature inferiori a 200°C, con lo scopo di limitare la decomposizione del glucosio e il leaching del catalizzatore; quest'ultimo si riscontra in particolare con resine organiche solfonate, e in generale con catalizzatori in cui la specie attiva si basa su gruppi solfonici (come il carbonio solfonato attivato, i materiali nanocompositi carbonio-silice e SBA-15), oggi considerati i sistemi più efficienti per l'idrolisi della cellulosa [16-24].

Durante il processo, si possono formare prodotti chelanti e acidi che modificano l'ambiente di reazione rendendolo più aggressivo; è necessario quindi disporre di catalizzatori resistenti a eventuali variazioni di pH, che non subiscano leaching o cambiamenti strutturali che possano influenzarne l'attività e la selettività [8].

Nel realizzare sistemi altamente efficienti, un fattore chiave come già accennato, è l'interazione tra il substrato cellulosico e la superficie attiva del

catalizzatore solido. In relazione a questo, i migliori risultati finora ottenuti fanno uso di materiali carboniosi mesoporosi funzionalizzati, le cui superfici polari permettono l'adsorbimento dei β -1,4-glucani, in combinazione con l'elevata forza acida, ad alta densità e proprietà di watertolerance dei gruppi solfato presenti nei materiali solfonati [26].

Un'altra caratteristica importante del sistema catalitico da tenere in considerazione è la porosità. Essa è responsabile dei processi di adsorbimento e desorbimento dei vari substrati e prodotti; inoltre influenza l'attività catalitica e gioca un ruolo fondamentale per quanto concerne la selettività. I siti attivi si trovano in gran parte all'interno del sistema poroso, quindi è possibile, giocando sulla dimensione e forma dei pori, selezionare quali molecole fare adsorbire e desorbire dalla superficie del catalizzatore. I materiali porosi vengono classificati in:

- microporosi, (diametro del poro < di 2 nm);
- **mesoporosi**, (diametro del poro è compreso tra 2 e 50 nm);
- macroporosi, (il cui diametro risulta > di 50 nm).

A causa di problemi relativi al trasferimento di massa interno ai pori, per processi catalitici che coinvolgono molecole ad elevato peso molecolare, risultano più adatti i materiali meso e macroporosi; di conseguenza, nella conversione di biomassa, si escludono tutti quei sistemi contenenti micropori [8].

Idrolisi di cellulosa con catalizzatori solidi acidi

In letteratura vengono riportati numerosi esempi di catalizzatori solidi acidi impiegati nella reazione di idrolisi della cellulosa. Dai dati riportati si nota la necessità di migliorare il rapporto catalizzatore/biomassa, poiché in molti casi risulta essere superiore a uno. In tabella 1.3 vengono riportate le prestazioni di alcuni catalizzatori acidi solidi investigati.

Catalizzatore	Tipo di cellulosa	Conc. Substrato $(w\%)^{(a)}$	t (h)	T (K)	Conversione (%)	Y _{Glucosio} (%)
-	ball-milled	1	24	423	9	<1
Carbone attivo solfonato	ball-milled	0.9 (1.1)	24	423	43	41
Carbone amorfo funzionalizzato con gruppi – SOH ₃ , COOH, OH	microcristallina	3.6 (12)	3	373	Sopra 100	4 ^b
Nanocompositi di silica carbone	ball-milled	1 (1)	24	423	61	50
HNbMoO ₆ stratificato	microcristallina	2 (2)	12	403	n.r. ^c	1
10 w% Ru/ CMK-3	ball-milled	0.8 (0.2)	0.25	503	68	34
CMK-3 solfonato	ball-milled	1 (1.1)	24	423	94	75

Tabella 1.3 Idrolisi di cellulosa catalizzata da diversi solidi acidi. (a) Rapporto catalizzatore substrato tra parentesi; (b) prodotti maggioritari β-1,4- glucani; (c) n.r.= non riportato. [5]

1.2.4 Altre tecniche di conversione

Idrolisi acida di cellulosa e successiva idrogenazione di pirani a dare polioli

Accanto all'idrolisi acido catalizzata, sono state avanzate varie strategie catalitiche bifunzionali, con lo scopo di convertire la cellulosa in chemicals attraverso un unico step. Di seguito viene riportato lo schema di reazione in cui vengono combinate l'idrolisi acida e l'idrogenazione per la produzione di sorbitolo e mannitolo (figura 1.13).

La maggior parte dei sistemi catalitici impiegati sono costituiti da un metallo di transizione, spesso Pt o Ru, e un acido diluito o un supporto solido acido (come, carbonio ossidato, silice-allumina o zeoliti acide) [7,12]. In tale processo non sono richiesti né acidi né soluzioni tampone per regolare il pH in quanto l'ambiente di reazione risulta esente da fenomeni di corrosione; inoltre è facile separare il catalizzatore poiché insolubile, a differenza dei prodotti, nel mezzo di reazione. Tale processo però risulta

molto efficace quando si utilizza come materia prima l'amido, meno quando si parte da cellulosa, poiché insolubile in acqua, il che porta ad avere un sistema solido-solido-liquido con conseguenti problemi di trasferimento di fase [7].



Fig.1.13 Trasformazione a singolo step di cellulosa a sorbitolo e mannitolo

La reazione viene tipicamente condotta in un reattore batch ad una temperatura compresa tra 150-200°C, sotto una pressione di idrogeno compresa tra 1 e 5 MPa per un tempo variabile da 24 a 48 ore.

La presenza di exitoli, termostabili fino a 200°C, permette temperature di reazione più alte e quindi conversioni più veloci, a condizione che, una volta formato il glucosio, questo venga subito idrogenato.

Nella tabella sotto riportata vengono mostrati i dati ottenuti impiegando diversi sistemi catalitici e diverse condizioni di reazione.

Catalizzatore	Tipo di cellulosa	Conc. Substrato $(w\%)^{(a)}$	t (h)	T (K)	P (Mpa)	Conversione (%)	Y _{Mannitolo+} sorbitolo (%)
-	microcristallina	2	24	503	4	48	0 ^[c]
2.5 wt% Pt/γ- Al ₂ O ₃	microcristallina	0.8	24	463	5	n.r ^{.[d]}	31
4.0 wt% Ru/C	microcristallina	2	0.5	518	6	86	39(51)
1.0wt% Ru/CNT	Acido trattata ^[e]	0.8	24	458	5	n.r ^{.[d]}	73
16 w% Ni ₂ P/AC (1:2)	microcristallina	1	1.5	498	6	100	53
3.0wt% Ni/CNF	ball-milled	2	24	463 3	6	92	57
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ - Ru/C	ball-milled	2	1	463	6	100	85(100)
2.5wt% H2SO4-5wt% Ru/C	α-cellulosa	5	1	433	5	72	33(49)

Tabella 1.4 Idrolisi/idrogenazione di cellulosa mediante diversi sistemi catalitici. [a] pressione iniziale di H₂ misurata a T=25°C; [b] resa totale di exitolo, inclusi sorbitano e isosorbide tra parentesi, [c] analisi HPLC, presenza di oligosaccaridi; [d] n.r.= non riportato; [e] trattata con H₃PO₄85% a T=323K e t=40 minuti

Conversione catalitica bifasica a dare furani

Anche la conversione di biomassa in furani è divenuta di grande interesse, infatti il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) rappresenta un importante intermedio chimico dal quale produrre plastiche, farmaci e biodiesel.

Il primo processo a dare 5-clorometilfurfurale (CMF), veniva condotto in un reattore bifasico in condizioni di reazione moderate e come mezzo di reazione si utilizzava una soluzione acquosa di HCl/LiCl. Alla fine del processo il prodotto veniva separato mediante estrazione con dicloroetano. (figura 1.14).



Fig.1.14 Conversione cellulosa in furani

Tale processo presenta alcuni svantaggi, quali: a) l'utilizzo di grande quantità di dicloroetano, considerato cancerogeno; b) la presenza di HCl concentrato, che porta a problemi di corrosione e pericoli intrinseci; c) il CMF non è un buon candidato per biofuel, ma deve essere convertito a etossimetilfurfurale (EMF) o in metilfurfurale (MF) mediante idrogenazione catalizzata da cloruro di palladio (figura 1.15).



Fig.1.15 Conversione CMF a MF o EMF

Un approccio alternativo consiste nel convertire cellulosa o lignocellulosa in 2,5-dimetiltetraidrofurano (DMTHF), utile per dare fuels. La reazione viene condotta in soluzione acquosa, utilizzando come catalizzatore rodio solubile, idrogeno e HI/HCl +NaI. Da studi preliminari si è visto che partendo da fruttosio, la conversione in DMTHF veniva ostacolata dalla formazione di umine, derivanti dall'idrolisi acido catalizzata della cellulosa. Un miglioramento in termini di resa si è avuto aggiungendo un solvente organico, come benzene, il quale consentiva l'estrazione di intermedi instabili dal ambiente di reazione. Con questo processo è stata ottenuta una resa in DMTHF senza precedenti del 54%, a partire da cellulosa in condizioni relativamente miti (433 K, 2MPa di H₂, 16 h di reazione). Il ruolo dello ione ioduro nella conversione dei carboidrati è vario: idrogenazione, del soppressione benzene aggiunto, promozione dell'idrogenolisi dei legami CH₂-OH, e agevolazione della disidratazione di glucosio e fruttosio per l'intermedio.

Anche se questo processo ha bisogno di essere studiato più in dettaglio per quanto riguarda, ad esempio, il meccanismo di base e la fattibilità economica, rappresenta un notevole esempio di processo catalitico a uno stadio ad alto rendimento, che converte direttamente la biomassa grezza in biofuel.

Trasformazione termochimica

Tra i vari metodi noti per convertire la cellulosa e l'emicellulosa è possibile ottenere chemicals trattandole a 700°C effettuando una trasformazione termochimica. Come per la gassificazione, con piccole quantità di ossigeno la cellulosa ,o lignocellulosa, può essere decomposta a syngas (CO + H_2); in assenza di ossigeno invece viene generata una miscela di gas, oli e catrame.

Anche se tale tecnologia è nota da tempo risulta scarsamente utilizzata su scala industriale, poiché è difficile ottenere un'elevata selettività nei confronti di qualsiasi composto; l'elevata temperatura di esercizio porta a decomposizione degli zuccheri, formazione di sottoprodotti pesanti ed elevati costi energetici [7].

Hot Compressed Water

La cellulosa viene convertita utilizzando acqua calda e compressa, ovvero si lavora in condizioni sub- e supercritiche, a una temperatura che può variare tra i 200 e i 400°C e ad una pressione di 20 MPa per un periodo di tempo breve. L'uso di questo metodo è limitato dalla bassa selettività, da problemi di degradazione e corrosione e dal costo energetico [7].

Idrolisi di cellulosa assistita da microonde

E' stato riconosciuto che, eseguendo l'idrolisi acido catalizzata della cellulosa utilizzando le microonde, si ha come effetto:

- distruzione della struttura cristallina;
- facilità e aumento delle collisioni tra cellulosa e catalizzatore [5].

1.5 Pretrattamenti lignocellulosa

Per ottenere una miglior resa in zuccheri, spesso è necessario eseguire un pretrattamento avente i seguenti obiettivi: a) frammentazione della lignina; b) riduzione della frazione emicellulosica; c) riduzione della cristallinità della cellulosa; d) incremento della porosità del materiale lignocellulosico (figura 1.16).

Esempi di pretrattamenti più comuni sono: macinazione (pretrattamento meccanico), pirolisi, steam explosion e trattamento con acidi minerali (pretrattamenti termochimici). In tabella 1.5 vengono riportate le principali peculiarità dei diversi pretrattamenti [39].



Fig.1.16 Risultato del pretrattamento

<u>Pretrattamento</u>	Descrizione			
Macinazione	Pretrattamento fisico, in cui il materiale lignocellulosico, viene posto all'interno di un mulino a palle e lasciato in agitazione per un certo tempo.			
Pirolisi	È un processo di decomposizione termochimica ottenuto ad alte temperature in completa assenza o con minime quantità di ossigeno. La cellulosa decompone velocemente a prodotti gassosi e cenere quando si tratta a temperature maggiori di 300°C.			
Steam Explosion	Risulta essere il metodo più comunemente utilizzato. La biomassa viene trattata con vapore saturo ad alta pressione, dopodiché si riduce drasticamente la pressione causando una decompressione esplosiva del materiale. Come risultato si ha degradazione della lignina e dello strato emicellulosico.			
Trattamento con acidi	Il materiale viene trattato con acidi minerali quali HCl, H ₂ SO ₄ e H ₃ PO ₄ per favorire l'idrolisi.			

Tabella 1.5 Tipologie di pretrattamento

1.6 Scopo del lavoro

Lo scopo del presente elaborato, è quello di individuare un sistema catalitico efficiente nell'idrolisi diretta di lignocellulosa. A tal fine è stato effettuato uno screening di diversi catalizzatori acidi solidi, quali: a) Fosfato di zirconio, b) Fosfato di Zirconio solfonato, c) Silice-Zirconia solfonata, d) Nafion incorporato in SiO₂, e) Acido trifluorometansolfonico aggraffato su Zirconia, d) Ossido misto di Sn e W, e f) Amberlyst 15. Le reazioni sono state condotte in autoclave rivestita in teflon, a una temperatura di 150°C, pressione autogena, in mezzo acquoso, caricando in reazione un rapporto biomassa/ catalizzatore 1:1.

CAPITOLO 2

Parte sperimentale

2.1 Preparazione catalizzatori

<u>Fosfato di zirconio (</u> Zr/P/O): vengono preparate due soluzioni in due becker da 250 mL. Nella prima vengono fatti sciogliere sotto agitazione 20.9g di ZrOCl₂ *8H₂O in 64 mL di H₂O distillata, mentre nella seconda si fanno sciogliere, sempre sotto agitazione, 14.7g di NH₄H₂PO₄ in 128 mL di H₂O distillata. Quest'ultima viene aggiunta alla prima; si nota la formazione di un precipitato bianco (rapporto molare P/Zr=2). Il solido così ottenuto viene poi filtrato, lavato con acqua, ed essiccato a 100°C. Prima di essere caricato in reazione viene calcinato a 400°C per 3 ore.

<u>Fosfato di Zirconio solfonato:</u> Sulf-Zr/P/O è stato preparato ponendo 7.6 g di Zr/P/O in 146 mL di H_2SO_4 al 96% in peso; si ottiene una sospensione che viene lasciata sotto agitazione per 24 ore, che viene poi filtrata, lavata con 1L di acqua distillata e messa ad essiccare in stufa a 95°C. Il solido ottenuto viene poi calcinato a 400°C per 3 ore [40].

<u>Cogel di Silice-Zirconia</u>: Si/Zr/O è stato preparato aggiungendo ad una soluzione etanolica (100 mL etanolo al 99wt%) 21g di tetraetilortosilicato (TEOS) fino a completa dissoluzione; successivamente sotto vigorosa agitazione vengono aggiunti lentamente 4.25g di propossido di zirconio e 5g di polistirene in polvere. Una volta formatasi una sospensione omogenea si aggiungono rapidamente 11 mL di tetrapropilammonioidrossido (TPAOH in soluzione acquosa 1M) e 9 mL di acqua distillata. La soluzione ottenuta gelifica in 1.5 ore, e il solido che si ottiene viene essiccato sotto vuoto a 100°C e calcinato in aria a 550°C per 6 ore (velocità di riscaldamento: 0.5°C/min).

<u>Silice-Zirconia solfonata</u>: Sulf-Si/Zr/O è stato preparata impregnando il catalizzatore Si/Zr/O con una soluzione 1.8 M di $(NH_4)_2SO_4$; il solido viene poi fatto essiccare in stufa a 110°C e viene calcinato a 650°C per 3 ore.

<u>Nafion ® incorporato in SiO₂</u>. Nafion-SiO₂ viene preparato sciogliendo 18g di Si(OMe)₄ in 3 g di acqua deionizzata contenente 0.26 mL di HCl (0,04 M); la soluzione viene agitata per 45 minuti fino ad ottenere una soluzione limpida. A 26 mL di una soluzione di resina Nafion ® (contenente 5% in peso di resina), vengono aggiunti sotto agitazione 13g di CaCO₃ e 13 mL di una soluzione di NaOH (0.4 M). L'aggiunta di NaOH viene effettuata in 15 minuti, dopo i quali si aggiunge la soluzione precedentemente preparata contenente silicio; dopo circa 10-20 s, si ottiene un gel solido che viene poi essiccato a 95°C per due giorni, e poi sotto vuoto per una notte (95°C). Tale composto viene poi acidificato con una soluzione di HCl (3.5M) e lavato con acqua deionizzata. Questo processo è stato ripetuto quattro volte. Successivamente il solido viene trattato con HNO₃ al 25% per 10 ore ad una temperatura di 75°C. Infine, il prodotto viene essiccato a 100°C per 24 ore [40].

<u>Acido trifluorometansolfonico aggraffato su Zirconia</u>: TFA-ZrO₂ è stata preparata sciogliendo 34 g di propossido di zirconio (70% in peso) in 118 g di 2-metil-1-propanolo; la soluzione è stata tenuta a 90°C per 10 minuti. Alla soluzione vengono poi aggiunti 3 mL di acqua deionizzata. Dopo 30 minuti di agitazione, si aggiungono lentamente 1.52 mL di una soluzione di acido trifluorometansolfonico in diclorometano, e si lascia in agitazione per 2 ore. La miscela ottenuta viene raffreddata, filtrata, lavata con acqua deionizzata e acetone, e il solido ottenuto viene essiccato a 100°C per 6 ore. Si è poi proceduto effettuando un'estrazione Soxhlet (24 ore), utilizzando una miscela 50:50 v/v di diclorometano ed etere dietilico. Il campione è stato essiccato a 200°C per 10 ore [41].

<u>Ossido misto di Sn e W</u>. Sn/W/O si ottiene sciogliendo 2.47 g di $Na_2WO_42H_2O$ in 15 mL di acqua deionizzata; vengono poi aggiunti alla

soluzione 5.26 g di SnCl₄5H₂O (rapporto molare Sn/W = 2). Si lascia la soluzione sotto agitazione per 1 ora a temperatura ambiente, e poi vengono aggiunti 60 mL di acqua deionizzata; la soluzione passa gradualmente da incolore a bianca torbida, a causa della formazione di un precipitato. Si lascia agitare per 24 ore a temperatura ambiente; si ottiene un precipitato bianco di Stagno/Tungsteno idrossido il quale viene lavato con acqua deionizzata ed essiccato sotto vuoto. Infine il solido viene calcinato a 800°C per 3 ore in aria [42].

<u>Amberlyst 15</u>: prodotto commerciale fornito da Sigma-Aldrich, costituito da una resina organica solfonata.

2.2 Tecniche di caratterizzazione

2.2.1 Determinazione dell'area superficiale (BET)

Per la determinazione dell'area superficiale è stato utilizzato come strumento un Sorpty 1700 Carlo Erba, basato sul modello di adsorbimento fisico multistrato B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) a singolo punto. Tale modello si basa su quattro ipotesi fondamentali:

- ✓ Ogni molecola adsorbita può essere una nuova superficie di adsorbimento.
- ✓ L'adsorbimento di una molecola avviene su un unico sito senza alcuna interazione laterale con i siti adiacenti.
- Il calore di adsorbimento del primo strato è maggiore di quello degli strati successivi e può considerarsi costante.
- ✓ I calori di adsorbimento per gli strati successivi al primo sono simili al calore di condensazione del gas adsorbito.

Lo strumento utilizza una soluzione semplificata, a due incognite, del modello per la determinazione dell'area superficiale, assumendo che il numero di strati tenda ad infinito:

$$V_{ads} = V_m \cdot \frac{c \cdot \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left(1 + \left(c - 1\right) \cdot \frac{P}{P_s}\right)}$$

In forma linearizzata l'equazione diventa:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_s} + \frac{1}{V_m \cdot c}$$

Dove V è il volume di gas adsorbito, V_m è il volume di gas che corrisponde ad un assorbimento monostrato, P è la pressione, P_s è la tensione di vapore del gas che viene adsorbito e c è una costante che tiene conto della forza dell'interazione tra superficie e gas.

Lo strumento utilizzato effettua un' ulteriore semplificazione del modello: considerando il valore di c sufficientemente grande da poter porre l'intercetta all'origine

$$\frac{1}{V_m c} \approx 0$$

e considerando come coefficiente angolare della retta l'inverso del volume del monostrato,

$$\frac{c-1}{c} \approx 1$$

l'equazione diventa:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Lo strumento è definito "a un punto" perché attraverso un'unica misurazione determina il volume del monostrato. Il punto consiste in una misurazione del volume e della pressione di adsorbimento. Ottenuto questo valore, lo strumento lo utilizza per valutare il numero di molecole di gas adsorbite direttamente sul solido, e da questo numero, sulla base dell'area della molecola (dimensione dell'impronta della molecola sul solido), calcola l'area superficiale.

Operativamente, circa 0.5 g del campione solido, posti nell'apposita provetta, sono riscaldati a 150°C sotto vuoto, fino a 4 Pa, per desorbire tutte le impurezze e le molecole di acqua presenti sulla superficie. Il campione è poi termostatato in un bagno di azoto liquido (T = 77 K) e soggetto a pulsi di azoto, fino a che la pressione di quest'ultimo non resta costante. Dal volume di azoto adsorbito, lo strumento ricava direttamente il valore dell'area superficiale (l'area della molecola di N₂ è di 0,162 nm²).

A causa delle semplificazioni assunte, l'accuratezza dello strumento è del 7%, con una precisione del 3-5% in funzione delle caratteristiche del campione.

2.2.2Diffrazione a raggi X (XRD)

Con questa tecnica viene riscontrata la presenza di singole fasi cristalline in un campione, risalendo così alla sua composizione. I cristalli solidi consistono in una disposizione ordinata di atomi, ioni o molecole con uno spazio interatomico di circa 100pm. Inviando al campione la radiazione X si dà luogo a figure di diffrazione correlabili alla distanza interplanare d del cristallo, in funzione dell'angolo di diffrazione θ . Per far si che ci sia diffrazione, la lunghezza d'onda della luce incidente deve essere dello stesso ordine di grandezza dello spazio del reticolo; questo significa che è possibile ottenere una diffrazione tridimensionale. È stato notato da Bragg che la diffrazione dei raggi X avveniva solo per riflessione di certi atomi del cristallo e per una specifica orientazione del cristallo rispetto alla sorgente ed al detector. Quindi, nella diffrazione raggi-X si ha riflessione solo in condizioni di interferenza costruttiva. La figura 2.1 mostra lo schema di riflessione, dal quale si è ricavata la legge di Bragg:

$n\lambda = 2dsen\theta$

n = numero intero di lunghezze d'onda.

Parte Sperimentale

- $\lambda =$ lunghezza d'onda dei raggi X.
- d = distanza tra i piani del cristallo.

 Θ = angolo in cui si osserva la riflessione del piano



Figura 2.1 Schema di riflessione raggi X

(http://www.ing.unitn.it/~colombo/7020MANU/Analisi al TEM.htm)

Dai pattern di diffrazione è possibile: a) identificare la fase del cristallo e quindi identificare il composto, e b) determinare la dimensione dei cristalli. La grandezza dei cristalli viene calcolata dalla larghezza del picco attraverso l'equazione di Debye-Scherrer:

$$T = C\lambda / B \cos \Theta$$

Dove:

T = spessore del cristallo.

 λ = lunghezza d'onda dei raggi X.

 Θ = angolo di Bragg.

B = larghezza a metà altezza.

I diffrattogrammi sono stati ottenuti mediante l'utilizzo di un diffrattometro Philips goniometro verticale PW 1050/81, con catena di conteggio PW 1710. Per le analisi svolte è stato investigato un intervallo di 2 Θ da 5° a 80°, step = 0.1° 2 Θ , e un t_{per step} = 2s. Le analisi vengono effettuate su polveri, utilizzando la radiazione Cu K α monocromatizzata mediante un filtro di nichel (λ = 0.15418 nm) (40 kV, 25 mA).



Figura 2.2 Rappresentazione schematica di un diffrattometro a raggi X (http://digilander.libero.it/barbaraimperio/tesi/node42.html)

2.2.3 Fluorescenza raggi X (XRF)

La spettroscopia XRF è una tecnica non distruttiva in emissione di raggi X che consente di individuare la composizione elementare del campione esaminato. Tale tecnica permette quindi di stabilire la presenza o meno di un determinato elemento e attraverso un'appropriata metodologia di misura e di analisi dei dati, determinare la concentrazione di esso nel campione.

Impiegando una radiazione X di energia ed intensità appropriate è possibile creare, per effetto fotoelettrico, una vacanza elettronica nel guscio interno dell'atomo di un elemento. Tale posizione viene successivamente occupata da un elettrone presente in uno dei gusci più esterni, che decadendo a un livello energetico più basso, produce un fotone con energia pari alla differenza tra le energie dell'elettrone nelle due posizioni iniziale e finale (figura 2.3).



Fig.2.3 Schema fluorescenza raggi X (<u>http://www.sinerlab.it/strumenti.php</u>)

Non tutte le transizioni tra stati elettronici sono ammesse, ma solo quelle che soddisfano le regole di selezione previste dalla meccanica quantistica. Il termine fluorescenza si riferisce al fatto che in seguito all'irraggiamento si ottiene una emissione di radiazione con lunghezza d'onda maggiore di quella incidente. Le radiazioni generalmente utilizzate sono dell'ordine di decine di <u>KeV</u> e coinvolgono quasi esclusivamente gli elettroni di core, per questo motivo risulta essere una tecnica non distruttiva.

Come conseguenza della penetrazione di un fascio di raggi X in un campione vengono prodotti diversi fotoni con energie caratteristiche, i quali danno luogo ad uno spettro che può risultare anche molto complesso. Tuttavia, la fluorescenza emessa da un elemento chimico presenta uno spettro a righe caratteristico e dunque può fungere da impronta digitale. Infatti, quando si vuole determinare la presenza di un dato elemento, basta confrontare lo spettro ottenuto dall'analisi del campione con quello presente in banca dati dell'elemento desiderato e verificarne quindi l'eventuale presenza. Per la determinazione della concentrazione di un determinato elemento misurando l'area del picco, infatti il numero di fotoni presenti in un picco è proporzionale alla frazione in peso dell'elemento nel volume di materiale osservato.

Lo strumento utilizzato per l'analisi è dotato di uno spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda Panalytical Axios Advanced equipaggiato con tubo con target di Rh e potenza 4kW.

2.3 Reattività



Figura 2.4 Autoclave TCIAH: controllore e indicatore di temperatura con allarme di alta temperatura *RV*: disco di rottura *V1*: valvola di sfiato PI: indicatore di pressione

mantello riscaldante

La reazione di idrolisi viene condotta in autoclave di acciaio rivestita di Teflon, alla temperatura di 150°C e in condizioni di pressione autogena. La biomassa, prima di essere caricata in reazione viene essiccata per una notte sotto vuoto a 80°C.

All'interno dell'autoclave vengono posti 2.5 g di lignocellulosa secca (o cellulosa microcristallina), 2.5 g di catalizzatore, e 50 g di acqua; la reazione viene tipicamente condotta a 150°C per un tempo di 5 ore. Al termine della reazione sia la biomassa non reagita che il catalizzatore vengono separati per filtrazione dalla soluzione acquosa; il residuo ottenuto viene poi essiccato sotto vuoto a 80°C per una notte e successivamente pesato. La soluzione acquosa viene posta in un vial di vetro e analizzata

prima con un cromatografo ionico², per l'identificazione e quantificazione di monosaccaridi, e successivamente analizzata con HPLC³, per la quantificazione dei sottoprodotti (5-idrossimetilfurfurale, furfurale, acido levulinico)

2.4 Cromatografia liquida ad alta prestazione HPLC-DAD/UV

L'HPLC (cromatografia liquida ad alta prestazione) è una tecnica di separazione analitica (utilizzata principalmente per la separazione di composti non volatili), derivante dalla cromatografia classica e si basa sugli stessi principi: a) si pongono a contatto due fasi immiscibili tra loro, b) la miscela di componenti da separare viene introdotta nella fase mobile (eluente), c) si fa avanzare la fase mobile attraverso una colonna contenente la fase stazionaria, d) i componenti della miscela sottostanno a ripetute interazioni fra le fasi, e) se le fasi sono scelte in maniera opportuna, i componenti vengono separati gradualmente a causa della diversa ripartizione tra le fasi. La differenza principale dalla cromatografia liquida classica è l'applicazione di una pressione in testa alla colonna per favorire il passaggio dell'eluente attraverso di essa, ottenendo una miglior risoluzione e aumentando la velocità alla quale il soluto raggiunge l'equilibrio tra la fase mobile e la fase stazionaria [43].

A causa della facilità con cui la colonna può degradarsi per la presenza di polveri nel campione o nel solvente, o per la possibilità di adsorbimento irreversibile di impurezze, è stato ideato un sistema di protezione che prevede l'impiego di una colonna di guardia più corta, avente le stesse caratteristiche della colonna principale.

Lo strumento utilizzato per fare le analisi è un HPLC Agilent 1260 Infinity Series Quaternary LC. La colonna usata è una Poroshell 120 EC-C18,

² Dionex ICS1100 attrezzato con una colonna a scambio anionico Dionex CarboPac PA20 e un rivelatore amperometrico pulsato ED50.

³ Agilent 1260 Infinity) equipaggiata di rivelatore DAD-UV e come colonna un Agilent Poroshell 120 EC-C18 (2.7 _m, 4.6 × 50 mm 699975-902)

dimensioni 4,6 x 50 mm, diametro impaccamento 2,7 μ m, termostatata a 30°C. L'iniezione dei campioni avviene in maniera automatica con loop tarato a 1 μ L.

Nell'analisi viene utilizzato come eluente una miscela di H_3PO_4 (0.01M) e CH₃CN. L'eluizione viene effettuata in condizioni isocratiche a gradiente partendo da una miscela H_3PO_4 : CH₃CN 90:10, con velocità di flusso pari a 0.5 mL/min. I soluti eluiti dalla colonna vengono rivelati tramite detector DAD (Diode-Array Detector)- UV in grado di registrare più lunghezze d'onda contemporaneamente.

2.5 Cromatografia a scambio anionico HPAEC-PAD Dionex ICS1100

Il metodo HPAE-PAD (cromatografia a scambio anionico ad alte prestazioni con rivelazione amperometrica pulsata) è stato recentemente sviluppato per la determinazione di zuccheri e si basa sulla cromatografia a scambio ionico [43]. Gli zuccheri deprotonati (anioni) vengono fatti eluire lungo una colonna CarboPac PA20, contenente una resina con gruppi carichi positivamente (ioni ammonio quaternari). Durante il processo di eluizione gli zuccheri interagiscono con la resina in base alla loro affinità con essa, portando a tempi di ritenzione diversi e separazione dei diversi monosaccaridi. In particolare si è visto che è possibile separare glucosio, mannosio, xylosio, galattosio e fruttosio.

Il cromatografo ionico ICS-1100 è un sistema integrato realizzato per separazioni IC con rivelazione amperometrica a pulsi (PAD) e presenta le seguenti caratteristiche: a) pompa ad alte prestazioni, b) modulo di cromatografia liquida, c) rivelatore elettrochimico a pulsi, d) modulo di degassaggio.

Come eluente viene impiegata una soluzione di NaOH 2mM, che promuove la ionizzazione dei carboidrati alla loro forma anionica. Tra un'analisi e l'altra viene effettuata un'operazione di rigenerazione della colonna con NaOH 0.5M al fine di rimuovere eventuali impurezze. La velocità di flusso è pari a 0.5 mL/min; prima di mandare l'eluente in colonna, viene effettuata un'operazione di degassaggio sotto pressione di He o N_2 (5-8 psi), per evitare che la diffusione della CO₂ presente nell'aria reagisca con la soda formando ioni carbonato. Questi anioni divalenti sono attratti elettrostaticamente dai siti positivi presenti nella resina, interferendo con l'analisi in quanto competono con gli zuccheri.

Per la preparazione degli eluenti, standard e campioni si richiede l'uso di acqua di grado ASTM tipo I con conducibilità <0,06 μ S (resistività 16,67 M Ω). Lo strumento è dotato di un sistema di iniezione con loop tarato a 5 μ L.

Per la rivelazione degli zuccheri viene utilizzato un rivelatore elettrochimico amperometrico a pulsi (ED50A), che utilizza come elettrodo di lavoro un elettrodo di Au⁽⁰⁾ e come elettrodo di riferimento un elettrodo di Ag/AgCl.

2.6 Espressione dei risultati

La conversione di biomassa (X) viene espressa come massa totale disciolta durante il processo (eq. (1)). L'errore relativo sulla conversione, calcolata da esperimenti ripetuti, è pari a \pm 10%. Le rese in peso (Y) di monosaccaridi e sottoprodotti (idrossimetilfurfurale HMF, furfurolo F e acido levulinico LA), vengono espresse come segue (eqs. (2) e (3)) [30]:

$$X_{lignocellulosa} = \frac{mlignocellulosa - mresiduo}{mlignocellulosa}$$
(1)

$$\mathbf{Y}_{\text{tot monosaccaridi}} = \frac{mmonosaccaridi}{mlignocellulosa} \tag{2}$$

$$Y_{HMF+F+LA} = \frac{mHMF + mF + mLA}{mlignocell ulosa}$$
(3)

La resa in peso di oligomeri $Y_{oligomeri}$ è determinata mediante bilancio di massa, valutata come differenza tra la biomassa convertita e la somma delle rese in monosaccaridi e prodotti di decomposizione.

CAPITOLO 3

Risultati e discussioni

3.1 Screening di catalizzatori utilizzati nell'idrolisi diretta di legno di conifera

I parametri da tenere in considerazione nell'idrolisi acida di lignocellulosa (o cellulosa) sono: a) Temperatura, b) Tempo di reazione, c) Rapporto catalizzatore/biomassa e d) Rapporto acqua/biomassa.

Durante il lavoro di tesi, ho effettuato esperimenti utilizzando diversi catalizzatori acidi solidi⁴. In Tabella 1 vengono mostrati i valori ottenuti per ogni catalizzatore, relativi a: a) conversione della biomassa, b) resa totale di monosaccaridi, c) resa in zuccheri, d) resa nei composti di decomposizione (Furfurale F, 5-idrossimetilfurfurale HMF e acido levulinico LA), e e) resa di oligomeri.

I catalizzatori studiati hanno mostrato notevoli differenze nelle prestazioni; in particolare si è visto che i catalizzatori più attivi risultano essere TFA-ZrO₂ e Nafion-SiO₂, ma i sistemi Zr/P/O, sulf-Zr/P/O e Amberlyst 15 portano a migliori rese in monosaccaridi. Per Sn/W/O e TFA-ZrO₂, la resa in zuccheri da cellulosa è pari alla resa complessiva in monosaccaridi; infatti l'unico zucchero presente dopo 5 ore è glucosio, mentre xilosio, mannosio, galattosio e altri vengono trasformati nei prodotti di decomposizione. Con TFA-ZrO₂, Si/Zr/O, Nafion-SiO₂, e Sn/W/O, si ottengono oligomeri come prodotti principali, che risultano invece trascurabili utilizzando Zr/P/O, sulf-Zr/P/O e Amberlyst 15. Tuttavia questi ultimi sistemi portano anche alla formazione di prodotti di decomposizione, soprattutto furfurale.

⁴ vedi Sezione 3.1 per una descrizione dettagliata riguardante la preparazione dei catalizzatori.

In generale, la formazione di composti di degradazione è favorita rispetto alla formazione di zuccheri, per tutti i catalizzatori studiati, con l'unica eccezione di Sn/W/O.

catalizzatore	X _{lignocellulosa} (%)	Y tot monosaccaridi (% in peso)	Y _{mono-} cell:Y _{mono-} emi (% in peso)	Y _{HMF+F+LA} (% in peso)	Y _{oligomeri} (% in peso)
Autoidrolisi termica	23±3	1.9	0:1.9	4.7	16
Zr/P/O	40±4	12.9	1.7:11.7	30.3	0
Sulf- Zr/P/O	42±4	16.5	2.9:13.6	30	0
TFA-ZrO ₂	53±4	5.5	4.7:0.8	10.5	37
Si/Zr/P/O	34±4	0.8	0:0.8	8.2	25
Sulf- Si/Zr/P/O	38±4	6.9	0.5:6.4	21.3	10
Nafion-SiO ₂	46±4	6.8	0.2:6.6	7.5	32
Sn/W/O	38±4	4.1	4.1:0	2.7	31
Amberlyst 15	34±4	9.4	3.2:6.2	20	0
H ₂ SO ₄ dil	36	18.7	2.0:16.7	2.7	14

Tabella 3.1 Comportamento catalitico dei diversi catalizzatori studiati

3.2 Studio del sistema Zr/P/O

In seguito ai risultati ottenuti con lo screening dei diversi catalizzatori acidi, si è deciso di condurre uno studio più dettagliato sul sistema catalitico Zr/P/O, poiché ha mostrato ottimi risultati in termini di resa in monosaccaridi e conversione di biomassa. Il catalizzatore è un solido amorfo, con area superficiale pari a 108 m²/g, e rapporto atomico P/Zr pari a 1.9 ± 0.1 (determinato mediante Fluorescenza ai Raggi X).

Nelle figure 3.1 e 3.2 viene mostrato l'effetto del tempo di reazione sulla conversione di biomassa, sulla resa complessiva in monosaccaridi, sulla resa in zuccheri derivante dalla frazione cellulosica e sulla formazione di composti di degradazione, utilizzando rispettivamente Zr/P/O e Amberlyst 15; quest'ultimo viene spesso usato in letteratura come sistema di riferimento, per valutare le prestazioni di nuovi tipi di catalizzatori (tutti i valori sono stati calcolati rispetto al peso totale di biomassa secca).



Fig.3.1 In alto: conversione di lignocellulosa e resa in peso dei diversi prodotti in funzione del tempo di reazione (h). In basso: resa in monosaccaridi (linee continue), resa composti di degradazione (linee tratteggiate). Condizioni di reazione: catalizzatore Zr/P/O (2.5g), lignocellulosa (2.5g), H₂O (50 ml), T=150°C, P autogena.



Fig.3.2 In alto: conversione lignocellulosa e resa in peso dei diversi prodotti in funzione del tempo di reazione (h). In basso: resa in monosaccaridi (linee continue), resa composti di degradazione (linee tratteggiate). Condizioni di reazione: catalizzatore Amberlyst 15 (2.5g), lignocellulosa (2.5g), H₂O (50 ml), T=150°C, P autogena.

Nelle condizioni di reazione studiate i due catalizzatori mostrano alcune differenze sostanziali per quanto riguarda l'affinità con gli oligomeri e l'attività nella formazione dei prodotti di decomposizione. Le rese in zuccheri, in particolare glucosio, risultano simili anche se raggiunte in tempi di reazione diversi; infatti dopo solo 1ora di reazione con l'Amberlyst 15 si raggiunge il valore massimo pari al 13%, mentre lo stesso risultato si ottiene con Zr/P/O solo dopo 3 ore.

La conversione massima raggiunta utilizzando Zr/P/O come catalizzatore (figura 3.1), è del 40%; risulta dunque evidente che solo il 70% della frazione idrolizzabile (cellulosa + emicellulosa) è stata solubilizzata e idrolizzata. Per brevi tempi di reazione, si ottengono prevalentemente oligomeri, derivanti dalla dissoluzione di emicellulosa, mentre la resa in monosaccaridi e prodotti di degradazione è vicina allo zero. Dopo 1 ora si ha selettività globale in zuccheri (monosaccaridi e oligomeri) è pari all' 80, mentre la conversione della biomassa è pari al 30%. All'aumentare del tempo di reazione, si osserva una rapida diminuzione di selettività nei confronti degli oligomeri, e in concomitanza un aumento nella formazione dei monosaccaridi e dei prodotti di decomposizione, in particolare furfurale (come mostrato in figura 3.1). Tra i monosaccaridi, quelli che mostrano un aumento più rapido della resa sono quelli derivanti dalla frazione emicellulosica, tra cui arabinosio, xilosio e galattosio, i quali raggiungono il valore massimo di resa dopo circa 3-4 ore di reazione. Si osserva inoltre la presenza in tracce di fruttosio e un incremento di glucosio e mannosio fino al valore di resa massima pari al 3.1%. In queste condizioni, la selettività totale in monosaccaridi risulta del 29%, mentre quella in prodotti di degradazione è pari al 71%. Si nota inoltre che dopo 5 ore di reazione la distribuzione di monosaccaridi risulta simile a quella ottenuta con acido solforico diluito (5% arabinosio. 41% mannosio. 22% glucosio. 32% galattosio e xilosio).

In figura 3.2, si osservano i risultati ottenuti con Amberlyst 15 nelle stesse condizioni di reazione; questo catalizzatore è più attivo nell'idrolisi di

41

Risultati e Discussione

oligomeri, favorendo quindi la formazione di zuccheri (per tempi di reazione brevi) e di prodotti di degradazione (per tempi di reazioni più lunghi). Infatti, superando le 3 ore di reazione si evidenzia una diminuzione di HMF, furfurale e acido levulinico, probabilmente dovuta alla formazione di altri sottoprodotti (umine).

Un'importante differenza tra i due catalizzatori riguarda la resa in HMF e furfurale; con l'Amberlyst 15 si raggiunge un valore massimo di resa pari al 27% dopo 2 ore, mentre con Zr/P/O si ottengono valori simili ma per tempi di reazione maggiori (4 ore); inoltre con la resina si nota la formazione di acido levulinico, non presentenella reazione con Zr/P/O.

Si è anche studiato l'effetto di un pretrattamento meccanico della biomassa (ball-milling⁵); ovvero macinazione ad alta energia mediante mulino a sfere. Tale trattamento viene condotto ponendo 5 g di lignocellulosa in una giara rivestita di carburo di tungsteno al cui interno si trovano due sferette dello stesso materiale. La giara viene fatta ruotare attorno a un asse orizzontale ad una velocità pari a 1425 rpm; tale movimento fa si che le sfere muovendosi a contatto con il materiale da macinare lo riducano in polvere finissima. Tale trattamento è stato condotto per un tempo di 20 ore. In figura 3.3 vengono confrontati i risultati ottenuti con e senza il trattamento di macinazione, dopo 3 ore di reazione a 150°C.

⁵ SPEX CertiPrep 8000-series Mixer/Mill



Fig.3.3 In alto: Conversione di lignocelulosa trattata e non trattata; in basso: resa dei prodotti di idrolisi. Catalizzatore Zr/P/O 2.5 g. Condizioni di reazione: T 150°C, t= 3 h, biomassa 2.5 g, H₂O 50 ml. Durata Ball-milling =20 h.

Eseguendo un ball-milling della durata di 20 ore, si è riscontrato un leggero aumento nella conversione di biomassa, con un corrispondente aumento nella resa sia di monosaccaridi che di prodotti di decomposizione. L'effetto più evidente, come previsto, è stato notato sulla resa in glucosio (Figura 3.3 in basso). Questo risultato indica che la macinazione può avere un effetto positivo sulla dissoluzione della biomassa, migliorando così l'interazione di questa con il catalizzatore solido; tuttavia, si ha un aumento della velocità di degradazione degli zuccheri.

3.3 Idrolisi di cellulosa microcristallina (Avicel PH101)

Al fine di confrontare le prestazioni del catalizzatore Zr/P/O con quelle dei catalizzatori presenti in letteratura, si è deciso di condurre esperimenti di idrolisi partendo da cellulosa microcristallina (Avicel PH101). Per quanto riguarda l'idrolisi della cellulosa trattata, la miglior resa in glucosio riportata finora in letteratura è stata ottenuta con carbone amorfo funzionalizzato con gruppi solfonici [5]; in particolare, in una reazione condotta per 3 ore a 100°C, utilizzando un rapporto in peso catalizzatore/cellulosa pari a 12, è stata ottenuta una resa in glucosio del 4% [5]. D'altra parte, sono state ottenute rese migliori partendo da cellulosa microcristallina macinata; ad esempio, è stata ottenuta una resa del 41% in glucosio, partendo da cellulosa amorfa e conducendo la reazione a 150°C per 24 ore, con rapporto catalizzatore/substrato pari a 1 [5].

La figura 3.5 mostra la conversione della cellulosa microcristallina e le rese in monosaccaridi in funzione del tempo di reazione, alla temperatura di 150°C, mentre la figura 3.6 riporta i risultati ottenuti a 200°C. Nel primo caso si vede come, dopo 10 ore di reazione, la resa in monosaccaridi è del 5,8%, con il 19% di conversione della cellulosa, e non viene riscontrata la formazione di composti di decomposizione. E' importante notare che il valore di resa ottenuto è il migliore mai riportato in letteratura per un catalizzatore acido eterogeneo su cellulosa microcristallina non pre-trattata. Anche dopo una reazione di 24 ore, la resa in HMF è ancora molto bassa, ma la resa in glucosio è solo del 6,4%.



Fig.3.5 Conversione di cellulose non trattata e resa in glucosio e HMF in funzione del tempo. Catalizzatore Zr/P/O 2.5g. condizioni di reazione: T 150°C, biomassa 2.5 g, H₂O 50 ml.



Fig.3.6 Conversione di cellulose non trattata e resa in glucosio e HMF in funzione del tempo. Catalizzatore Zr/P/O 2.5g. Condizioni di reazione: T 200°C, biomassa 2.5 g, H₂O 50 ml.

Gli esperimenti effettuati a 200°C hanno portato ad una resa in glucosio del 21% dopo 2 h di reazione; tuttavia, tempi di reazione più lunghi portano ad

Risultati e Discussione

un drastico calo di tale risultato. Il valore massimo di conversione ottenuta è stato del 70% dopo 3 h di reazione. La resa in furfurale mostra un massimo dopo 1 ore di reazione; dopo 2 ore la resa in acido levulinico aumenta rapidamente, mentre quella in HMF rimane molto bassa durante tutto il corso dell'esperimento. Si può concludere che, in tali condizioni di reazione, si ha la formazione di ulteriori composti di degradazione dopo ore, ipotesi confermata dal colore brunastro dell'idrolizzato. Inoltre, dopo tale trattamento ad alta temperatura, si è osservata la deposizione di coke sul residuo di cellulosa non convertita.

La cellulosa microcristallina è stata poi trattata in mulino a sfere per 20 e 48 ore. La figura 3.7 (in alto) paragona i risultati ottenuti con la cellulosa non trattata e con la cellulosa macinata per 20 ore, in una reazione condotta a 150° per 5 ore. La figura 3.7 (in basso), invece, mostra il confronto tra conversione e resa dopo 24 ore di reazione a 150°C per la cellulosa non trattata e per quella macinata per 48 ore. Si osserva che la macinazione meccanica ha portato ad un aumento della conversione di cellulosa, soprattutto per quella trattata per un tempo più lungo. Nel primo caso, il trattamento ha leggermente influenzato la conversione di cellulosa, ma ha portato ad una notevole variazione della distribuzione dei prodotti. Il bilancio di massa in quest'ultimo caso è molto vicino al 100%, il che indica che gli oligomeri sono stati più efficacemente trasformati in prodotti di idrolisi. L'effetto di un aumento nella resa in glucosio è stato molto più marcato quando il trattamento meccanico è stato portato avanti per 48 ore; in questo caso si è infatti ottenuta un'eccellente resa del 30% in glucosio, del 2.4% in HMF, con il 59% di conversione della cellulosa.



Fig.3.7 Confronto della conversione di cellulosa microcristallina trattata e non, e resa in glucosio e prodotti di degradazione. In alto :Ballmilling 20h; condizioni di reazione: T 150°C, t= 5 h, biomassa 2.5 g, catalizzatore 2.5 g, H₂O 50 ml. In basso: Ball-milling 48 h; condizioni di reazione: T 150°C, t= 24 h, biomassa 2.5 g, catalizzatore 2.5 g, H₂O 50 ml.

Sono stati condotti ulteriori esperimenti sull'idrolisi di cellobiosio, dimero del glucosio, con lo scopo di studiare la capacità del catalizzatore Zr/P/O di dare interazione con i glucani; questa interazione è preliminare alla idrolisi del legame glicosidico. In figura 3.8 vengono riportati i risultati di esperimenti cinetici effettuati con cellobiosio come substrato, a 150°C;

l'autoidrolisi ha dato rese del 6.9% e 52% dopo 1 e 3 ore di reazione, rispettivamente. Dopo 2h di reazione, la conversione del cellobiosio è completa, con resa del 97% in glucosio e del 3% in HMF. La selettività totale in glucosio è stata ottenuta con la reazione condotta a 100°C, ma in questo caso dopo 3h di reazione la conversione del cellobiosio era solamente del 6%.



Fig.3.8 Resa di glucosio e HMF in funzione del tempo di reazione (h). Condizioni di reazione: catalizzatore Zr/P/O 1.5g, cellobiosio 1.5g, $T=150^{\circ}C$, H₂O 30 ml.

3.5 Recupero e rigenerazione del catalizzatore

Successivamente, abbiamo verificato la possibilità di recupero e riutilizzo del catalizzatore; a tal riguardo, tra i vari catalizzatori mostrati in Tabella 3.1, il sistema Zr/P/O è quello che può essere più facilmente recuperato e separato per decantazione dalla biomassa solida non convertita, perché mostra una sedimentazione più rapida in acqua rispetto alla biomassa. Infatti, l'entità del recupero è stata approssimativamente del 75-80%, se paragonata al peso iniziale.

La figura 3.9 mostra i risultati degli esperimenti con il catalizzatore recuperato e riciclato, per tre reazioni condotte successivamente. Prima del riutilizzo, il catalizzatore è stato trattato termicamente a 400°C per 10 ore in aria, per rimuovere la frazione organica residua. I dati riportati in figura 3.9

mostrano che al primo riutilizzo il catalizzatore è parzialmente disattivato, mentre la diminuzione di conversione è meno significativa nel terzo test rispetto al secondo. Il calo dell'attività ha portato anche ad una diminuzione della resa in monosaccaridi e ad un corrispondente aumento della resa in prodotti di decomposizione.



Fig.3.9 Confronto tra catalizzatore fresco e catalizzatore recuperato dopo la prima e seconda reazione. Condizioni di reazione: T= 150°C, t= 3h, biomassa 2.5g, Zr/P/O 2.5g, 50 ml di H₂O.

La caratterizzazione del catalizzatore dopo la prima prova ha evidenziato diverse cause, che possono essere responsabili della diminuzione di attività: un calo del valore di area superficiale, e una perdita parziale del P.

Conclusioni

CAPITOLO 5

Conclusioni

In seguito ai risultati ottenuti con lo screening dei diversi catalizzatori acidi, abbiamo selezionato il sistema Zr/P/O, che ha mostrato ottimi risultati in termini di resa in monosaccaridi e conversione di biomassa. Nell'idrolisi di lignocellulosa la conversione massima raggiunta è del 40%. Il tempo di reazione influenza la distribuzione dei prodotti; infatti si è visto che per tempi brevi di reazione (1ora) viene favorita la formazione di zuccheri (monosaccaridi e oligomeri), mentre per tempi di reazioni più lunghi (3-4 ore) vengono favoriti i prodotti di degradazione, in particolare furfurale. Eseguendo un pretrattamento meccanico sulla lignocellulosa si è riscontrato un leggero aumento nella conversione di biomassa, con un corrispondente aumento nella resa sia di monosaccaridi (in particolare glucosio), che di prodotti di decomposizione; tale risultato indica che la macinazione può avere un effetto positivo sulla dissoluzione della biomassa, migliorando così l'interazione di questa con il catalizzatore solido.

Dagli esperimenti effettuati su cellulosa microcristallina non trattata, si è visto che, conducendo la reazione a temperature più elevate, si raggiunge una conversione maggiore e una più alta resa, con tempi di reazione più ridotti; tuttavia, aumenta anche la resa nei prodotti di degradazione. Per quanto riguarda la cellulosa microcristallina pre-trattata con mulino a palle, si è notato un considerevole aumento nella conversione e nella resa in glucosio, soprattutto quando il trattamento è stato portato avanti per tempi relativamente lunghi. Infine, le ultime prove condotte con cellobioso come substrato hanno portato a conversione totale del substrato, con il 97% di resa in glucosio.

Il catalizzatore Zr/P/O può essere recuperato per decantazione dall'idrolizzato e riutilizzato previo trattamento termico. Dopo il primo

51

Conclusioni

riutilizzo risulta parzialmente disattivato; tuttavia, utilizzi successivi hanno evidenziato prestazioni sostanzialmente stabili.

Bibliografia

- B. Kamm, M. Kamm, Pure and Applied Chemistry 79 (2007) 1983-1997.
- [2] B. Kamm, Angewandte Chemie International Edition 46 (2007) 5056– 5058.
- [3] J.J. Bozell, Caring 36 (2008) 641–647.
- [4] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, Angewandte Chemie 46 (2007) 7164–7183.
- [5] S. Van de Vyver, L. Peng, J. Geboers, H. Schepers, F. De Clippel, C.J. Gommes, B. Goderis, P.A. Jacobs, B.F. Sels, Green Chemistry 12 (2011) 1560–1563.
- [6] Juben N. Chheda, George W. Huber, and James A. Dumesic, Angew. Chem. Int. Ed. (2007), 46, 7164 – 7183.
- [7] P.L. Dhephe, A. Fukoka, ChemSusChem (2008), 1, 969-975.
- [8] R. Rinaldi, F. Schuth, Energy & Environmental Science (2009), 2, 610-626.
- [9] D.J. Hayes, Prof. J. Ross, Prof. M.H.B. Hayes, Prof. S. Fitzpatrick,
- [10] H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P.L. Dhepe, K. Kasai,K. Hara, A. Fukuoka, ChemSusChem (2010) 440–443.
- [11] T. Marzaletti, M.B. Valenzuela Olarte, C. Sievers, T.J. C. Hoskins, P. K. Agrawal, C.W. Jones, Ind. Eng. Chem, 2008,47,7131-7140
- [12] S. Van de Vyver, J.A. Geboers, P.A. Jacobs, B.F. Sels, ChemCatChem 3 (2011) 82-94.
- [13] J.A. Geboers, S. Van de Vyver, R. Ooms, B. Op de Beeck, P.A. Jacobs, B.F. Sels, Catal. Sci. Technol. 1 (2011) 714-726.

- [14]. P. Lanzafame, D.M. Temi, S. Perathoner, A.N. Spadaro, G. Centi, Catal. Today 179 (2012) 178-184.
- [15] K. Shimizu, A. Satsuma, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3140-3153.
- [16] A. Onda, T. Ochi and K. Yanagisawa, Green Chemistry (2008), 10, 1033–1037.
- [17]. A. Onda, J. Japan Petr. Inst. 55 (2012) 73-86.
- [18]. A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, Top. Catal. 52 (2009) 801-807.
- [19]. S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 12787-12793.
- [20]. M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Satoshi, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, Langmuir 25 (2009) 5068-5075.
- [21]. D. Yamaguchi, M. Kitano, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, M. Hara, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 3181-3188.
- [22]. S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, Solid State Sci. 12 (2010) 1029-1034.
- [23] J. Pang, A. Wang, M. Zheng, T. Zhang, Chem. Comm. 46 (2010) 6935–6937.
- [24] D.-M. Lai, L. Deng, J. Li, B. Liao, Q.-X. Guo, Y. Fu, ChemSusChem 4 (2011) 55–58.
- [25] T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun, A. Fukuoka, App. Catal. A 407 (2011) 188-194.
- [26]. S.Suganuma, K.Nakajiima, M.Kitano, D. Yamaguchi, H.Kato, S. Hayashi, and M. Hara, American Chemical Society, xxx, xx, XXXX.
- [27]. H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, S.K. Guha, A. Fukuoka, Appl. Catal. A 409-410 (2011) 13-20.

- [28] Henrissat B. Cellulases and their interaction with cellulose. Cellulose (1994),1,169–96.
- [29] Knowles J, Lehtovaara P, Teeri T. Cellulase families and their genes. Trends Biotechnol (1987), 5, 255–261.
- [30] Lynd LR, Wemer PJ, Zyl WHV, Pretorius IS. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. Microbiol Mol Biol Rev (2002),66, 506–77.
- [31] Teeri TT. Crystalline cellulose degradation: new insight into the function of cellobiohydrolases. Trends Biotechnol (1997),15,160–167.
- [32] Wood TM, Garica-Campayo V. Enzymology of cellulose degradation. Biodegradation (1990), 1, 147–161.
- [33] Zhang YHP, Lynd LR. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. Biotechnol Bioeng (2004), 88,797–824.
- [34] Zhang YHP, Cui JB, Lynd LR, Kuang LR.Atransition, Biomacromolecules (2006), 7, 644–648.
- [35] B. Yang, Z. Dai, S.Y. Ding, & C.E. Wyman, Biofuels (2011), 2(4), 421-450.
- [36] Cooper, Chem. Eng. 106 (1999) 35.
- [37] J.S. Tolan, in: B. Kamm, V.R. Gruber, M. Kamm (Eds.), Biorefineries: Industrial Processes and Products, Wiley, Weinheim, Germany, (2005), 1,193.
- [38] R. N. Maedaa, V. I. Serpab, V. Alves Lima Rochaa, R. Aparecida Alves Mesquitab, L. M.Melo Santa Annac, A. Machado de Castroc, C.E. Driemeierd, Nei Pereira Jr., I. Polikarpovb Process Biochemistry 46 (2011) 1196–1201
- [39] P. Kumar, D. M. Barret, M.J. Delwiche, and P. Stroeve, Ind. Eng. Chem. Res. (2009), 48, 3713-3729.
- [40] G. Centi, R.A. van Santen, Catalysis for Renewables. From Feedstock to Energy Production, WILEY-VCH, Weinheim, 2007.

Bibliografia

- [41] M. FitzPatrick, P. Champagne, M.F. Cunningham, R.A. Whitney, Bioresource Technology 101 (2010) 8915–8922.
- [42] W. Marquardt, A. Harwardt, M. Hechinger, K. Kraemer, J. Viell, A. Voll, Journal of AIChE 56 (2010) 2228–2235.
- [43] D. C. Harris, Chimica Analitica Quantitativa, Zanichelli, Bologna, 2005.