

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

**Catalizzatori a base di fosfati metallici per
l'idrolisi diretta di cellulosa e lignocellulosa**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Gabriele Salvi

RELATORE

Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORI

Dott. Gherardo Gliozzi

Dott. Mattia Melloni

Sessione III

Anno Accademico 2012-2013

Abstract

This work compares the catalytic behavior of some heterogeneous acid catalysts in the direct hydrolysis of lignocellulose and cellulose. Zirconium phosphate and niobium phosphate have been investigated such as catalysts. A detailed analysis of the reactivity of Zr/P/O and Nb/P/O, in the hydrolysis of lignocelluloses and cellulose, shows different behavior of the two catalysts in terms of selectivity in monosaccharides and degradation products.

These differences are due to different acidic properties of the catalytic systems.

The Zr/P/O showed high affinity for β -1,4-glucans, as demonstrated by the activity in cellulose hydrolysis into glucose; conversely, the Nb/P/O showed high activity in the formation of degradation products and by-products.

Finally, a preliminary study was conducted in the direct hydrolysis of lignocellulosic biomasses derived from agricultural waste with Zr/P/O.

Indice

Introduzione	pag.1
1.1 Biomassa	pag.2
1.1.2 Lignocellulosa	pag.2
1.2 Metodi per la conversione di biomassa lignocellulosica	pag.7
1.2.1 Idrolisi di lignocellulosa tramite acidi minerali come catalizzatori: esempi di catalisi omogenea	pag.8
1.2.2 Idrolisi enzimatica	pag.13
1.2.3 Conversione di biomassa con catalizzatori acidi solidi: esempi di catalisi eterogenea	pag.14
1.2.4 Altre tecniche di conversione della biomassa	pag.17
1.2.4.1 Trasformazioni one-pot di biomassa	pag.18
1.3 Meccanismo di formazione dei monosaccaridi, dei successivi prodotti di degradazione e dei sottoprodotti	pag.21
1.4 Metodi di pretrattamento della lignocellulosa	pag.24
1.5 Scopo del lavoro	pag.27
Parte sperimentale	pag.29
2.1 Preparazione catalizzatori	pag.29
2.2 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori	pag.29
2.2.1 Determinazione dell'area superficiale specifica (BET)	pag.29
2.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD)	pag.30
2.2.3 Fluorescenza a raggi X (XRF)	pag.30
2.2.4 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR)	pag.31
2.3 Reattività	pag.31
2.4 Cromatografia liquida ad alte prestazione (HPLC-DAD/UV)	pag.32
2.5 Cromatografia a scambio anionico (HPEAC-PAD)	pag.33
2.6 Gascromatografo-Spettrometro di massa (GC-MS)	pag.34
2.7 Reattore in fase gas con analisi in continuo tramite micro-GC	pag.34
2.8 Desorbimento in programmata di temperatura (TPD)	pag.35
2.9 Espressione dei risultati	pag.36
Risultati e discussione	pag.37

3.1 Caratterizzazione catalizzatori	pag.38
3.1.1 Spettri FTIR dei sistemi catalitici studiati	pag.38
3.1.2 Determinazione del rapporto fosforo/Metallo tramite analisi XRF	pag.39
3.1.3 Determinazione della struttura tramite analisi XRD	pag.40
3.1.4 Determinazione dell'area superficiale tramite analisi BET	pag.41
3.1.5 Determinazione della concentrazione dei siti catalitici disponibili tramite analisi TPD con desorbimento di ammoniaca	pag.41
3.1.6 Determinazione della reattività tramite reazione con etanolo	pag.42
3.2 Studio dei sistemi catalitici zirconio fosfato e niobio fosfato – Zr/P/O e Nb/P/O	pag.44
3.2.1 Idrolisi di lignocellulosa	pag.44
3.2.2 Idrolisi di cellulosa microcristallina (Avicel PH101)	pag.48
3.2.3 Idrolisi di cellulosa pretrattata (Avicel BM)	pag.50
3.3 Idrolisi di biomassa con zirconio fosfato come catalizzatore	pag.54
Conclusioni	pag.59
Bibliografia	pag.61

CAPITOLO 1

Introduzione

Negli ultimi anni le biomasse hanno suscitato un grande interesse per la possibilità di essere convertite in composti chimici come *building blocks* e carburanti.

La necessità e la possibilità di poter sviluppare un'industria chimica più sostenibile nascono da: preoccupazioni per la possibilità di esaurimento delle riserve di combustibili fossili, il costo elevato del petrolio, l'esigenza di diminuire le emissioni di CO₂, l'aumento della domanda energetica e le leggi ambientali sempre più restrittive¹.

Lo sviluppo di processi catalitici sostenibili e quindi la creazione di impianti industriali atti alla conversione di biomasse, potrebbe fornire un'alternativa importante alla petrolchimica¹.

Come per la petrolchimica, lo sviluppo e il successo futuro della bio-raffineria richiede la comprensione fondamentale dei processi più adatti per la conversione dei diversi tipi di biomasse; questo sarà possibile tramite la valutazione delle varie tecnologie per la loro conversione, inclusi i processi enzimatici, catalitici e termochimici.

La bio-raffineria del futuro sarà analoga alla raffineria petrolchimica odierna, cioè un sistema altamente integrato di processi ottimizzati sotto il punto di vista dell'efficienza energetica e dell'utilizzo delle risorse² (vedi figura 1.1).

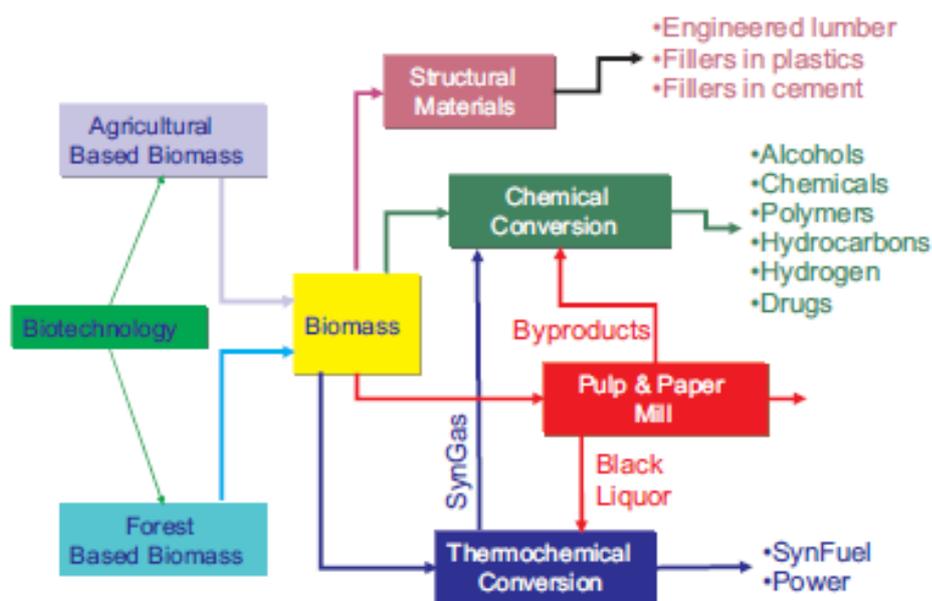


Fig.1.1 - Diagramma di flusso della bio-raffineria³.

1.1 Biomassa

La biomassa è una risorse naturale abbondante, economica ed anche sostenibile⁴. In generale, con biomassa si indica tutto ciò che non è combustibile fossile e che è a base di composti bio-organici. In particolare il termine biomassa include: scarti forestali e industriali, scarti e rifiuti agricoli, legno e i suoi rifiuti, rifiuti di allevamento, piante, alberi di crescita rapida, rifiuti industriali e municipali³ (vedi figura 1.2).

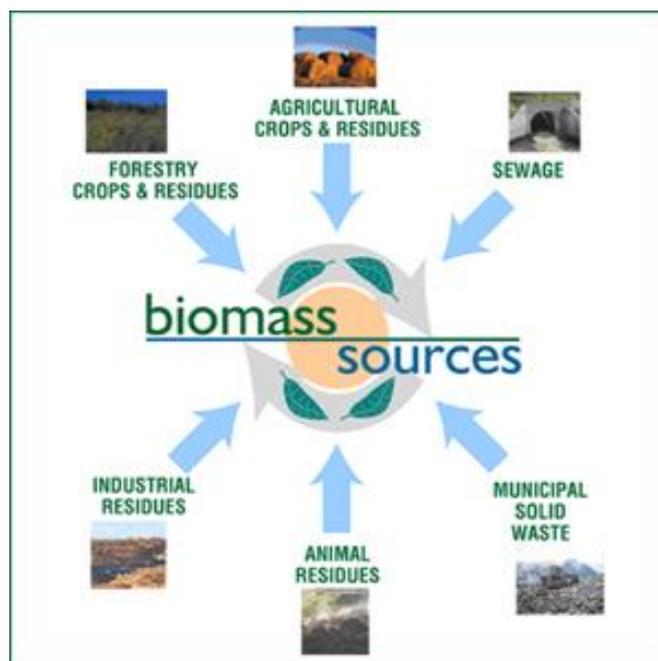


Fig.1.2 - Biomasse (www.keepbanderabeautiful.org)

In altre parole, la biomassa è il risultato della vita sulla Terra, in cui semplici molecole come acqua, CO₂, O₂, N₂, si combinano attraverso processi biochimici, come la fotosintesi, per ottenere una miriade di sostanze più complesse⁴.

1.1.2 Lignocellulosa

La lignocellulosa è la più interessante, nonché la più abbondante, frazione di biomassa presente sulla Terra.

I componenti della lignocellulosa sono principalmente cellulosa, emicellulosa e lignina, con una parte minore costituita da grassi, oli, proteine e componenti minerali⁴.

Cellulosa

La struttura molecolare della cellulosa è costituita da unità ripetenti di D-glucosio unite tramite legami 1,4- β -glicosidici⁵ (vedi figura 1.3).

Introduzione

Il glucosio può avere conformazione aperta o ciclica e in soluzione acquosa assume una struttura emiacetalica più stabile, formando un ciclo a sei, detto ciclo piranosico.

Il gruppo ossidrilico legato al carbonio 5 si lega al carbonio carbonilico in posizione 1 (carbonio anomero) formando un nuovo stereocentro; infatti il gruppo ossidrilico legato al carbonio anomero può assumere due conformazioni diverse, dando vita così a due isomeri: l'isomero α e l'isomero β . In particolare, l'isomero α ha il gruppo $-OH$ in posizione assiale, mentre l'isomero β ha il gruppo $-OH$ in posizione equatoriale⁴.

La scissione idrolitica del legame 1,4- β -glicosidico tra due unità di glucosio è fondamentale e svolge un ruolo essenziale nella trasformazione della cellulosa, in quanto rende disponibile il glucosio per eventuali trasformazioni successive *in situ*⁶.

Per la sua elevata cristallinità e il gran numero di legami a idrogeno presenti, l'idrolisi della cellulosa risulta significativamente più difficile di quella dell'amido. Infatti, l'amido ha come unità ripetente la molecola di α -glucosio che, a differenza del β -glucosio, forma una struttura elicoidale priva di legami a idrogeno, in cui le molecole di glucosio si trovano le une sulle altre, risultando così facilmente idrolizzabili da enzimi e agenti chimici⁵.

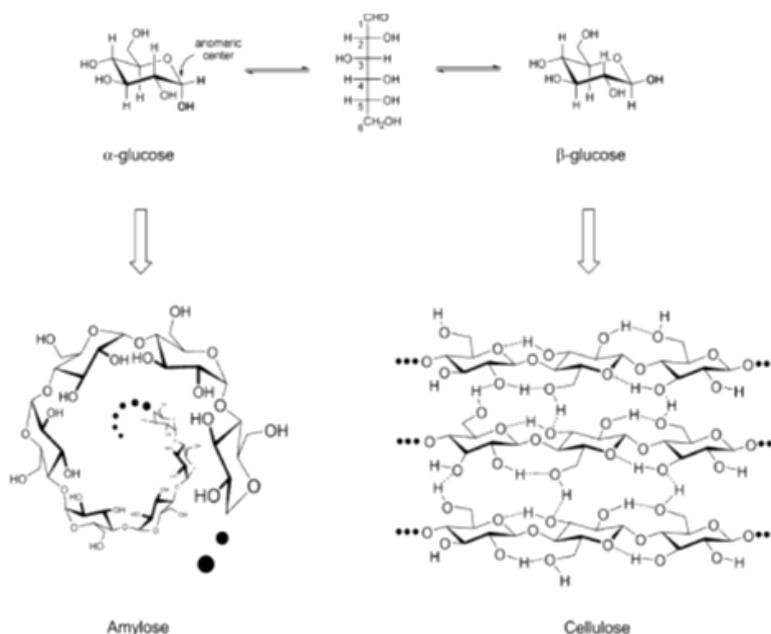


Fig. 1.3 – Strutture molecolari di amilosio e cellulosa⁴.

Le differenti strutture adottate dalla cellulosa e dall'amido, conferiscono a questi due polimeri diverse proprietà. 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 idrossido⁵.

Emicellulosa

L'emicellulosa è un polimero costituito, oltre che da glucosio, anche da altri monosaccaridi quali xilosio, arabinosio, galattosio e mannosio (vedi figura 1.4). Inoltre, è caratterizzata da un più basso grado di polimerizzazione e da ramificazioni corte che portano ad una minore protezione dei gruppi funzionali e perciò ad una più facile idrolisi da parte di acidi, basi ed enzimi⁴.

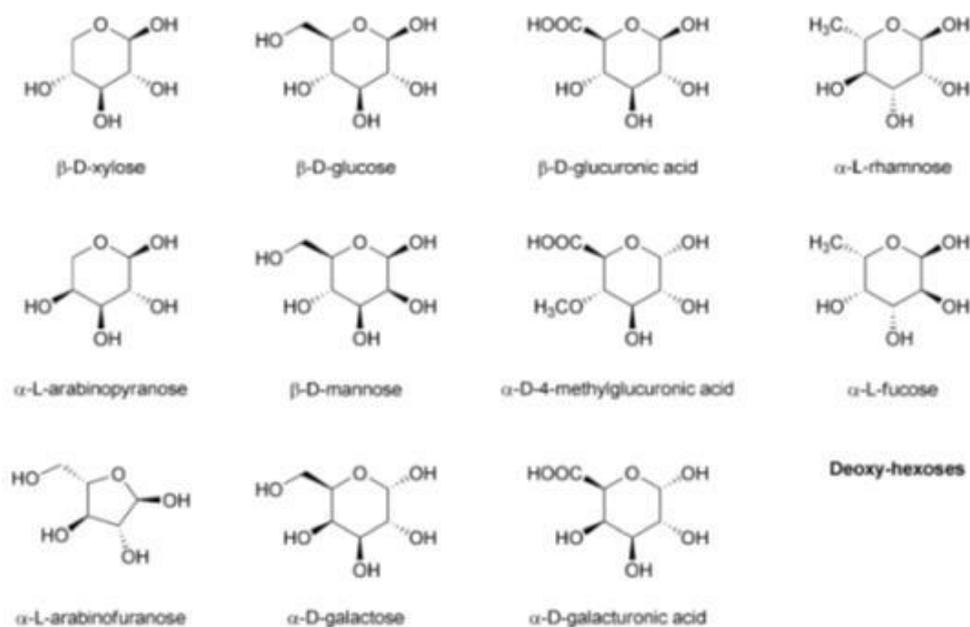


Fig. 1.4 – *Building blocks* strutturali dell'emicellulosa⁴.

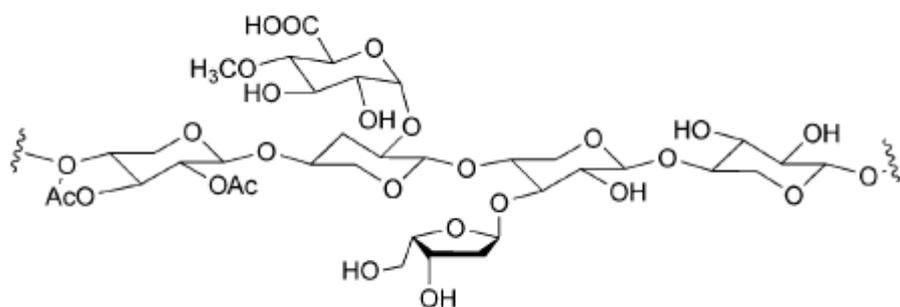


Fig. 1.5 – Esempio di struttura dell'emicellulosa⁴.

Lignina

La struttura e la composizione della lignina dipendono fortemente dal tipo di legno e dalla parte della pianta presa in considerazione (vedi tabella 1.1). È costituita principalmente da alcoli paraidrossicinnamili, i quali polimerizzano attraverso reazioni di accoppiamento casuale formando una struttura complessa (vedi figura 1.6), la cui reattività è dominata da molecole quali eteri arilici, fenoli, benzili e alcoli alifatici. Tali composti possono subire facilmente *cross-linking* in condizioni acide o in presenza di radicali⁴.

Table 1. Cellulose, Hemicellulose, and Lignin Contents in Common Agricultural Residues and Wastes^a

lignocellulosic material	cellulose (%)	hemicellulose (%)	lignin (%)
hardwood stems	40–55	24–40	18–25
softwood stems	45–50	25–35	25–35
nut shells	25–30	25–30	30–40
corn cobs	45	35	15
grasses	25–40	35–50	10–30
paper	85–99	0	0–15
wheat straw	30	50	15
sorted refuse	60	20	20
leaves	15–20	80–85	0
cotton seed hairs	80–95	5–20	0
newspaper	40–55	25–40	18–30
waste papers from chemical pulps	60–70	10–20	5–10
primary wastewater solids	8–15		
solid cattle manure	1.6–4.7	1.4–3.3	2.7–5.7
coastal bermudagrass	25	35.7	6.4
switchgrass	45	31.4	12
swine waste	6.0	28	na

Tab. 1.1 – Composizione della lignocellulosa in alcuni materiali⁷.

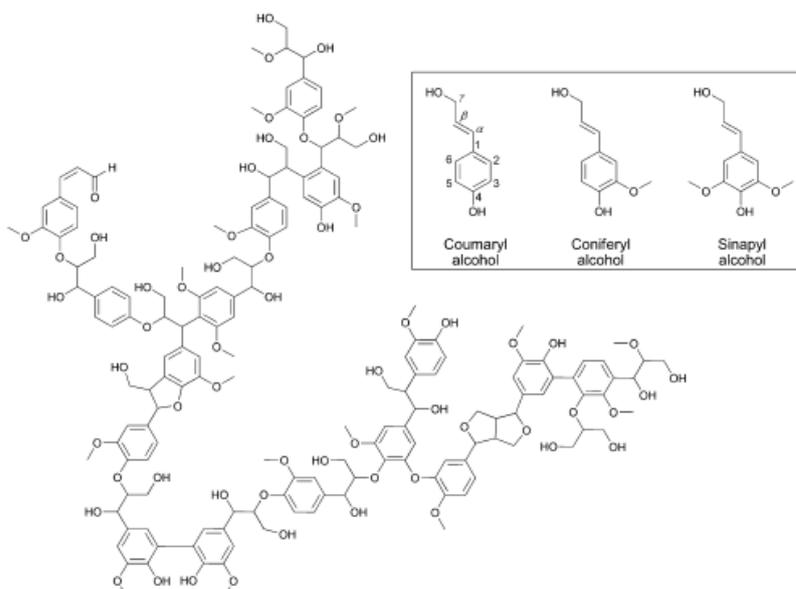


Fig. 1.6 – Esempio di struttura della lignina. La figura inserita in alto mostra i *building blocks* della lignina⁴.

Introduzione

Grassi e oli vegetali

I grassi e gli oli vegetali presenti nella lignocellulosa sono costituiti principalmente da triesteri di acidi grassi e glicerolo. In fig 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 utilizzato per l'idrolisi⁴.

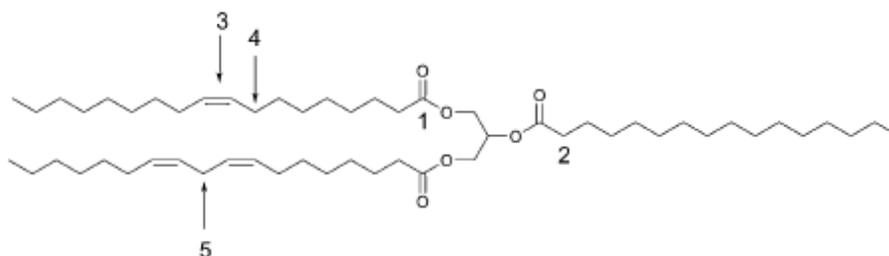


Fig. 1.7 – Siti reattivi di un trigliceride. 1 - estere, 2 - carbonio in α , 3 - doppio legame, 4 - carbonio allilico, 5 - carbonio diallilico⁴.

Componenti minerali

Occorre tenere conto anche della componente mineraria della biomassa, perché elementi quali Cl, F, S, Na, Mg, etc. giocano un ruolo fondamentale sull'attività del catalizzatore, aumentandone le prestazioni o avvelenandolo⁴.

Concentration (ppm)	Elements
1000–100	Fe, Mg, P, Zr, K, Ca, Mn
100–10	Ba, F, Ni, Si, Sn, Sr, Ti, Y, Zn
10–1	Cd, Ce, Cr, Ga, Ge, Hg, I, Nb, Nd, Pd, Pr, Pt, Rb, Ru, Se, Te, Tm
1–0.1	Ag, Al, As, Br, Co, Cs, Cu, Er, Hf, Ho, La, Os, Rh, Sb, Ta, Tb, W, Yb
0.1–0.01	Eu, In, Re, Sc, Sm, V
0.01–0.001	Au, Dy, Ir, Lu

Tab. 1.2 – Contenuto di componenti minerali presenti in un campione legno (*Picea rubens*)⁴.

1.2 Metodi per la conversione di biomassa lignocellulosica

In generale, la conversione di biomasse consiste di due passaggi chiave, la degradazione della lignocellulosa e la depolimerizzazione controllata della frazione cellulosica ed emicellulosica. Quest'ultimo ha lo scopo di preservare l'integrità dei monosaccaridi per poter affrontare ulteriori trasformazioni enzimatiche, o per trasformare direttamente gli zuccheri in molecole piattaforma⁸.

Le maggiori difficoltà di questi processi derivano dalla presenza della lignina, che protegge la cellulosa e l'emicellulosa dai processi di degradazione chimica e fisica, e dalla resistenza della cellulosa stessa nei confronti dei processi idrolitici a causa della sua elevata cristallinità, dovuta ai legami a idrogeno e alle forze di Van der Waals, che funge da protezione del legame 1,4- β -glicosidico^{6,8}.

Nel meccanismo di idrolisi, l'ossigeno glicosidico attacca l'idrogeno di una molecola di acqua; successivamente si scinde il legame tra due molecole di glucosio portando alla formazione di oligosaccaridi o monosaccaridi (vedi figura 1.8). Il primo passaggio risulta essere quello cinematicamente determinante, a causa della resistenza intrinseca all'idrolisi da parte della cellulosa.

La velocità di reazione può essere incrementata operando a temperature e pressioni elevate, oppure utilizzando catalizzatori, quali acidi concentrati o diluiti, o enzimi altamente selettivi come la cellulasi⁸.

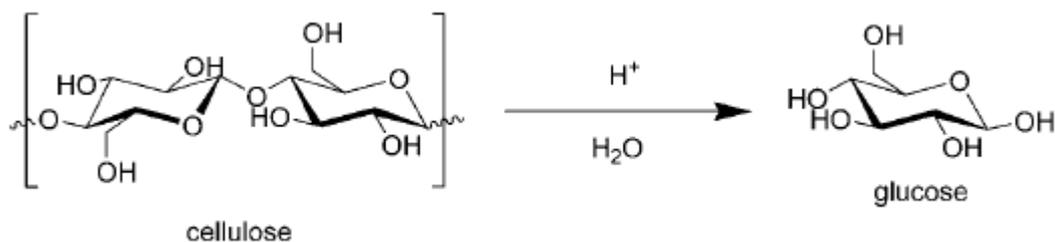


Fig. 1.8 – Idrolisi acida della cellulosa⁶.

La velocità di reazione complessiva è influenzata da effetti di trasferimento di massa, dalle dimensioni e dalla cristallinità dei substrati cellulosici; tali effetti possono essere attenuati da specifici pretrattamenti del materiale grezzo.

Va sottolineato però che, al contrario delle 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 il 5-

idrossimetilfurfurale, l'acido levulinico, l'acido formico e l'acido acetico; la maggior parte dei sottoprodotti si formano per condensazione tra i vari prodotti di degradazione e danno origine a prodotti scuri insolubili, tali composti sono denominati *umine*¹.

1.2.1 Idrolisi di lignocellulosa tramite acidi minerali come catalizzatori: esempi di catalisi omogenea

L'idrolisi di lignocellulosa per effettuare la solubilizzazione dei saccaridi può essere condotta tramite l'utilizzo di agenti chimici come acidi e basi, ma il metodo predominante è quello acido-catalizzato.

Questo tipo di catalisi prevede l'uso di acidi minerali come H_2SO_4 e HCl , sia diluiti che concentrati, ma presenta gli svantaggi della catalisi omogenea, quali i problemi di corrosione (specialmente quando si usano acidi concentrati), la necessità di una fase di neutralizzazione che porta ad una consistente formazione di sali e quindi l'attuazione di ulteriori stadi di purificazione.

Per ovviare a questi problemi sono state proposte soluzioni alternative come l'utilizzo di acidi organici solubili o di acidi solidi, quindi facilmente separabili dalla biomassa residua a fine reazione⁹.

Marzioletti et al.⁹, hanno effettuato uno studio dell'idrolisi acida su segatura di pino attraverso il quale è stato possibile verificare la diversa distribuzione dei prodotti di idrolisi variando le condizioni di reazione (acido impiegato, pH, tempo di reazione).

Effetto dell'acido impiegato⁹

Sono stati studiati cinque diversi acidi come catalizzatore: a) acido trifluoroacetico (TFA), b) acido fosforico (H_3PO_4), c) acido nitrico (HNO_3), d) acido solforico (H_2SO_4), e) acido cloridrico (HCl). Dalle prove effettuate sulla capacità di dissoluzione della biomassa a due diverse temperature ($150^\circ C$ e $200^\circ C$), si è notato che gli acidi migliori risultano essere quelli più forti quali H_2SO_4 e HCl , ma a causa dei problemi di corrosività il primo è da preferirsi.

In figura 1.9 è possibile osservare i dati ottenuti ad eccezione della prova con HNO_3 a $200^\circ C$ a causa della formazione di prodotti di decomposizione acida.

Introduzione

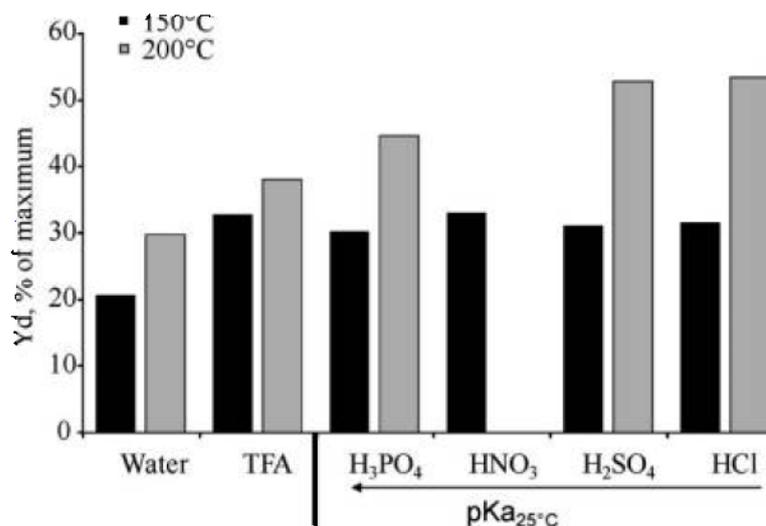


Fig. 1.9 – Dissoluzione della biomassa. Condizioni di reazione: $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 1.65$,
 $T = 150^\circ\text{C}$ e 200°C , $t = 60$ min. Autoidrolisi: $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 5.45$.

Sono state registrate anche le rese ottenute rispettivamente in monosaccaridi (derivanti sia da cellulosa che da emicellulosa) e in prodotti di degradazione (5-idrossimetilfurfurale (HMF) e furfurale (F)). Le tabelle 1.3 e 1.4 mostrano i dati ottenuti da Marzialetti et al.

hydrolysis agent	$Y_{\text{mono-cell}}$ (%)	$Y_{\text{mono-hemi}}$ (%)	$Y_{\text{HMF-fur}}$ (%)
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 ₂ SO ₄	2.1	59.6	2.9
HCl	2.1	63.4	2.6

Tab. 1.3 - Rese in monosaccaridi e prodotti di degradazione mediante idrolisi acida di lignocellulosa.
 Condizioni di reazione: $T=150^\circ\text{C}$ $\text{pH}=1.65$. Autoidrolisi $\text{pH}=5.45$.

hydrolysis agent	$Y_{\text{mono-cell}}$ (%)	$Y_{\text{mono-hemi}}$ (%)	$Y_{\text{furf+HMF}}$ (%)
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 ₂ SO ₄	14.3	1.2	7.2
HCl	17.7	1.5	not determined

Tab. 1.4 - Rese in monosaccaridi e prodotti di degradazione mediante idrolisi acida di lignocellulosa.
 Condizioni di reazione: $T=200^\circ\text{C}$ $\text{pH}=1.65$. Autoidrolisi $\text{pH}=5.45$.

Introduzione

Nella reazione a 150°C si nota subito che il TFA è il migliore tra gli acidi proposti, in quanto, oltre a raggiungere rese più alte in monosaccaridi, risulta più selettivo grazie alla minore degradazione dei carboidrati; inoltre, essendo un acido organico, può essere rimosso completamente tramite evaporazione.

Nella reazione a 200°C si nota un drastico calo della resa di monosaccaridi derivanti da emicellulosa a causa dell'aumento dei prodotti di degradazione: ciò è dovuto all'aumento della temperatura di reazione. Inoltre, l'utilizzo di acidi minerali porta ad un aumento di circa il 20% della resa in monosaccaridi derivanti dalla cellulosa.

Effetto della temperatura⁹

Sono state condotte prove da 60 minuti a tre diverse temperature (120, 150, 200°C), utilizzando TFA come catalizzatore e a pH 1.65. Per questo studio è stato scelto il TFA per la sua capacità di preservare i monosaccaridi prodotti durante l'idrolisi, come si può notare dalla figura.

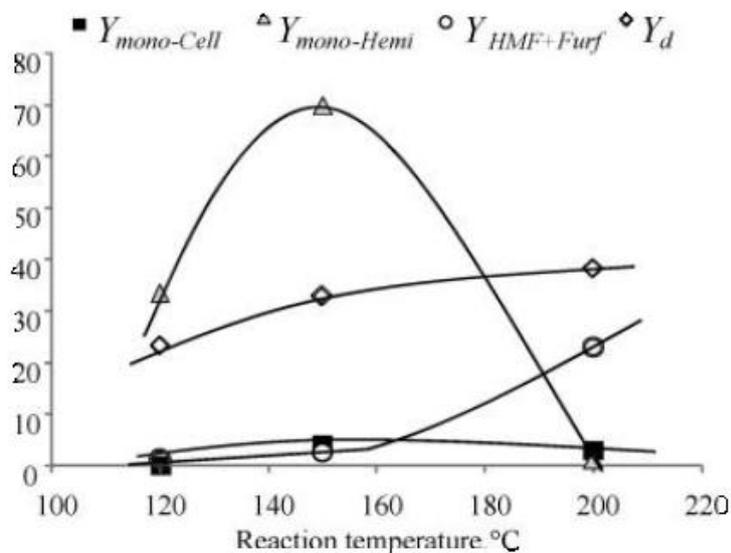


Fig. 1.10 - Effetto della temperatura nell'idrolisi acida.

Condizioni di reazione: catalizzatore TFA, pH = 1.65, t = 60 min.

Dalla figura 1.10 si può osservare l'aumento di biomassa disciolta all'aumentare della temperatura. In particolare la quantità di monosaccaridi derivanti da emicellulosa presenta un massimo a 150°C, mentre i prodotti di degradazione, quali HMF e furfurale, hanno un drastico aumento nella resa dopo i 160°C; infatti, aumentando la temperatura, si procede verso la completa degradazione dei monosaccaridi solubili a prodotti di degradazione.

Effetto del pH⁹

L'effetto del pH sull'idrolisi è stato verificato con l'utilizzo di TFA, a 150°C e con un tempo di reazione di 60 minuti, a tre valori diversi di pH (0.95, 1.65 e 2.23).

Come si può vedere dalla figura 1.11, all'aumentare dell'acidità aumenta la quantità di monosaccaridi e di prodotti di degradazione disciolti. Dagli studi effettuati risulta conveniente lavorare a pH 1.65 perché si ottiene una migliore resa in monosaccaridi derivanti da emicellulosa e per le difficoltà che comporta lavorare a pH 0.95: problemi di corrosività e quindi necessità di lavorare con apparecchiature e misure di sicurezza adeguate.

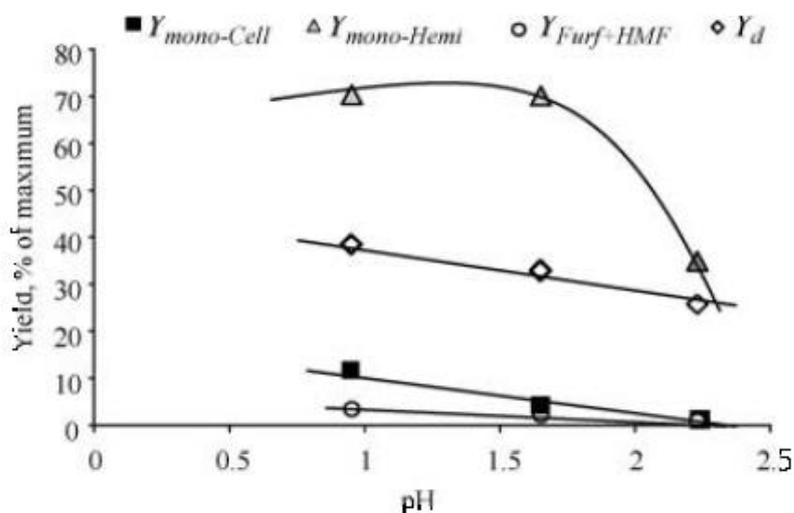


Fig. 1.11 - Rese in monosaccaridi e prodotti di degradazione, in funzione del pH.

Condizioni di reazione: T =150°C, t =60 minuti, catalizzatore: TFA.

Effetto del tempo di permanenza⁹

Gli esperimenti sono stati condotti in un reattore batch, a 150°C con H₂SO₄ a pH 1.65, variando il tempo di reazione. Si considera tempo zero (t=0) il momento in cui la miscela di reazione raggiunge la temperatura di esercizio e si trascura il tempo necessario al riscaldamento e al raffreddamento del reattore.

Gli studi sono stati effettuati a vari tempi di permanenza: 0, 15, 45, 60 e 120 minuti.

In figura 1.12 vengono mostrati i risultati ottenuti.

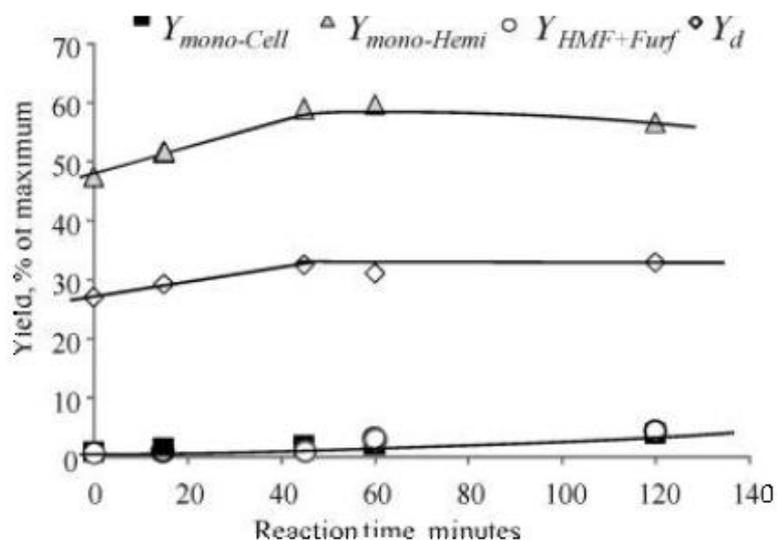


Fig. 1.12 - Resa in monosaccaridi e prodotti di degradazione in funzione del tempo di reazione.
 Condizioni di reazione: catalizzatore H₂SO₄, T=150°C, pH=1.65.

Al tempo zero si nota già una resa in monosaccaridi derivanti da emicellulosa poco inferiore al 50%; ciò indica che l'idrolisi acida ha inizio dalla fase di riscaldamento (da 25°C a 150°C). Si nota anche un massimo nella resa sia di monosaccaridi derivanti da emicellulosa che di biomassa disciolta per un tempo di permanenza compreso tra i 45 e i 60 minuti. Invece, per quanto riguarda i prodotti di degradazione, non si nota nessuna variazione rilevante per nessun tempo di reazione studiato.

Dagli studi sull'idrolisi di segatura di pino effettuati da Marzioletti et al.⁹ sono emerse le seguenti informazioni:

- l'impiego di acidi minerali forti e l'aumento di temperatura favoriscono la dissoluzione di biomassa;
- l'acido trifluoroacetico presenta un comportamento peculiare in quanto, ad una temperatura di 150°C, si ha una buona resa in monosaccaridi derivanti da emicellulosa e limitazioni nella formazione di prodotti di degradazione;
- aumentando la concentrazione dell'acido si favorisce l'idrolisi ma aumentano i problemi di selettività e quelli legati alla corrosività;
- l'idrolisi acida inizia già nella fase di riscaldamento per raggiungere la temperatura di esercizio e all'aumentare del tempo di permanenza si favorisce la formazione di prodotti di degradazione.

1.2.2 Idrolisi enzimatica

Un approccio diverso per la conversione della biomassa include l'uso di microrganismi, come batteri e funghi, che possono produrre enzimi capaci di idrolizzare la cellulosa in glucosio.

La conversione di biomassa lignocellulosica tramite idrolisi enzimatica offre, potenzialmente, rendimenti più elevati, maggiore selettività, condizioni operative più blande e minori costi energetici.

Tuttavia, svantaggi come il costo, la scarsa produttività, i lunghi tempi di reazione, la difficoltà nel recupero del catalizzatore e la scarsa flessibilità degli enzimi nei confronti delle diverse tipologie di materie prime, limitano fortemente l'utilizzo su larga scala di questo processo¹⁰.

L'idrolisi enzimatica è un processo complesso, perché è influenzato sia dalle caratteristiche strutturali del substrato lignocellulosico (cristallinità cellulosa, grado di polimerizzazione, percentuale di lignina) sia dalla modalità di attacco dell'enzima¹¹.

L'efficienza di questa idrolisi è dovuta ad azioni concertate e sinergiche di un sistema enzimatico multicomponente, costituito almeno da tre gruppi principali di enzimi: la endo- β -glucanasi, la eso- β -glucanasi e la β -glucosidasi^{12,13,14,15,16,17,18}.

Gli enzimi più comunemente utilizzati per questo tipo di conversione appartengono alla famiglia delle cellulasi e generalmente vengono prodotti da microrganismi come *Trichoderma Reesei* e *Aspergillus Niger*¹⁹.

Questi enzimi idrolizzano selettivamente la cellulosa a glucosio in condizioni blande, ossia a temperature inferiori rispetto all'idrolisi con acidi, ma ottenendo minore degradazione degli zuccheri e quindi una minore resa in prodotti di degradazione²⁰.

La facilità con la quale spesso gli enzimi vengono avvelenati dalle sostanze presenti nel materiale grezzo limita il numero di materie prime che possono essere utilizzate; inoltre, l'inibizione degli enzimi può avvenire anche a causa della formazione di prodotti di idrolisi (cellobiosio, glucosio, ecc.): in questo caso è necessario disporre di un sistema in grado di allontanare questi prodotti dall'ambiente di reazione²¹.

Ad oggi, non è stato ancora scoperto nessun microrganismo naturale in grado di produrre un sistema enzimatico ideale per l'idrolisi della cellulosa. In biotecnologia, lo sviluppo di nuove tecnologie per questo tipo di idrolisi, ha come obiettivo quello di sviluppare nuove fonti di enzimi con caratteristiche più desiderabili, come attività più elevate e specifiche, migliore stabilità termica, migliore resistenza agli inibitori ambientali e migliore

combinazione sinergica dei vari enzimi (ad esempio, cellulasi, emicellulasi, pectinasi e proteinasi)¹¹.

Generalmente dopo l'idrolisi enzimatica si procede con la fermentazione anaerobica degli esosi per la produzione del bio-etanolo.

1.2.3 Conversione di biomassa con catalizzatori acidi solidi: esempi di catalisi eterogenea

Per evitare i problemi dovuti all'idrolisi di cellulosa mediante l'utilizzo di acidi o enzimi, vi è un grande interesse nello sviluppo di catalizzatori solidi efficaci nella formazione di carboidrati da utilizzare poi per la produzione di *biofuels* o di prodotti furanici, come 5-idrossimetilfurfurale e furfurale, che rappresentano un intermedio per la sintesi di *chemicals*.

Il motivo principale per considerare la catalisi eterogenea all'interno dei processi industriali è la facilità di separazione del sistema catalitico dall'ambiente di reazione. I costi dei processi di separazione rappresentano infatti più della metà dei costi di investimento su materie prime e combustibili, perciò la facilità di separazione del catalizzatore può essere un vantaggio cruciale se il sistema catalitico possiede elevate selettività che possono rendere il processo economicamente vantaggioso.

L'utilizzo di catalizzatori solidi permette inoltre di evitare i problemi di corrosività legati alla catalisi omogenea⁴.

La biomassa di tipo lignocellulosico ha natura essenzialmente polimerica e presenta numerosi meccanismi in grado di proteggere questi polimeri da agenti chimici e trasformazioni biologiche. Tali caratteristiche le rendono anche insolubili nei comuni solventi polari. Sebbene le reazioni condotte senza solventi siano la migliore opzione per i processi green, la maggior parte delle biomasse sono solide e quindi richiedono un disperdente come mezzo di reazione.

Recenti studi hanno individuato i liquidi ionici come possibili solventi, perché in grado di dissolvere cellulosa e legni con l'utilizzo di resine acide come catalizzatori a temperatura di 100°C. Il processo di dissoluzione disgrega le fibre di cellulosa lasciando i gruppi ossidrilici e i legami β -glicosidici accessibili e più reattivi nei confronti di altri reagenti⁴.

Nonostante le prospettive aperte dall'utilizzo dei liquidi ionici nella chimica delle biomasse dovute alle possibilità di recupero e riutilizzo, ancora non è possibile il loro impiego su scala industriale per diversi motivi: costo elevato, capacità di dissolvere al

Introduzione

massimo il 10-15% di cellulosa, influenza degli ioni alogenuro sull'attività e l'acidità del catalizzatore, difficoltà nella separazione dai prodotti.

Inoltre, durante il processo, è stato riscontrato un contributo di tipo omogeneo dovuto al rilascio di specie acide di Brønsted dal catalizzatore solido all'ambiente di reazione⁴.

I processi di conversione della biomassa, eccetto la pirolisi e la gassificazione, avvengono in fase liquida e a temperature inferiori a 200°C, questo per limitare la decomposizione del glucosio o di altri monosaccaridi e il *leaching* del catalizzatore. Il *leaching* del catalizzatore si riscontra soprattutto su resine organiche solfonate, più in generale su catalizzatori che si basano su gruppi solfonici come specie attiva (, ad oggi considerati i sistemi catalitici più efficienti per l'idrolisi della cellulosa^{22,23,24,25,26,27,28,29}. Durante il processo si possono formare prodotti chelanti e acidi che vanno a modificare l'ambiente di reazione rendendolo più aggressivo; quindi è necessario utilizzare catalizzatori resistenti ad eventuali variazioni di pH e che non subiscano *leaching* o cambiamenti strutturali che possono influenzare l'attività e la selettività⁴.

Un fattore fondamentale per ottenere sistemi molto efficienti è l'interazione tra il substrato cellulosico e la superficie attiva del catalizzatore solido; fino ad oggi i migliori risultati ottenuti si sono avuti con materiali carboniosi mesoporosi funzionalizzati. Questi materiali hanno superficie polare che permettono l'adsorbimento dei β -1,4-glucani e combinano un'elevata forza acida ad un alta densità, con proprietà di *water-tolerance* dei gruppi solfato presenti nei materiali solfonati³⁰.

Un altro fattore importante in un sistema catalitico è la porosità. Questa caratteristica è responsabile dei processi di adsorbimento e di desorbimento dei substrati e dei prodotti, influenza l'attività catalitica e la selettività. La porosità serve a creare un'alta area superficiale che permette l'aumento di attività catalitica. I siti attivi si trovano per lo più all'interno del sistema poroso, quindi, variando forma e dimensione dei pori, è possibile selezionare quali molecole possono adsorbire o desorbire dalla superficie del catalizzatore, influenzando la selettività. I materiali porosi vengono classificati in base alla dimensione dei pori: microporosi (diametro poro < 2nm), mesoporosi (diametro poro compreso tra 2 e 50nm), macroporosi (diametro poro > 50nm)⁴.

Nel caso della conversione della biomassa, che coinvolge molecole ad elevato peso molecolare, viene escluso l'utilizzo di sistemi microporosi.

Idrolisi della cellulosa mediante catalizzatori solidi

Allo stato dell'arte ci sono numerosi esempi di conversione della cellulosa mediante l'utilizzo di catalizzatori solidi, ma nella maggior parte dei casi si ha un rapporto substrato/catalizzatore pari a uno o addirittura superiore. In figura 1.13 vengono riportati i risultati ottenuti con alcuni catalizzatori solidi studiati⁴.

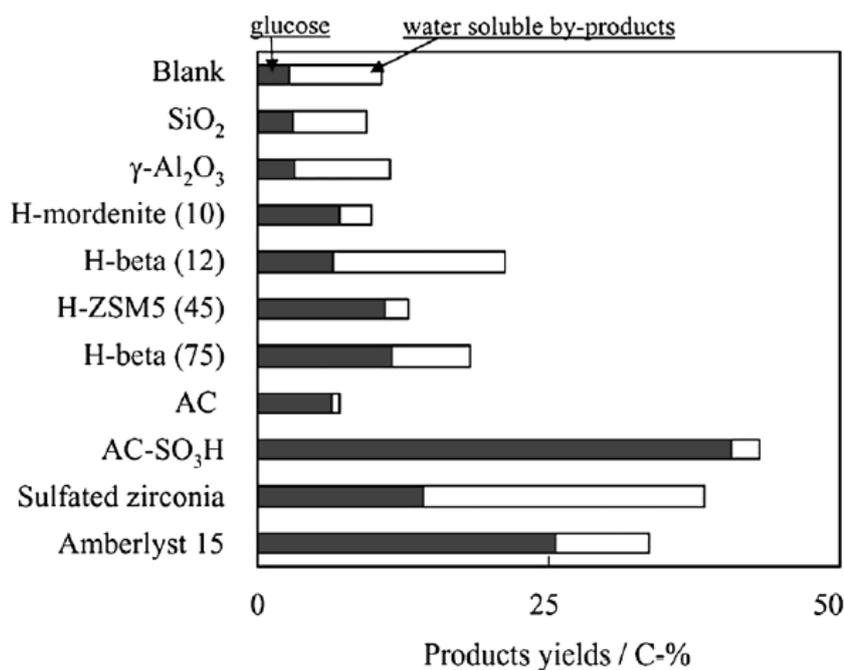


Fig. 1.13 – Idrolisi cellulosa tramite l'utilizzo di vari catalizzatori solidi acidi a T = 150°C.

Condizioni di reazione: cellulosa *Ball Milled* 45 mg, catalizzatore 50 mg, H₂O 5 mL, t=24 h.

SiO₂ = silice; γ-Al₂O₃ = γ-allumina; H-mordenite (10), H-beta (12), H-ZSM5 (45), H-beta (75) = zeoliti a contenuto diverso di H; AC = carboni attivi; AC-SO₃H = carboni attivi solfonati; Solfato di zirconio; Amberlyst 15 (resina organica solfonata)⁴.

1.2.4 Altre tecniche di conversione della biomassa

Idrolisi della cellulosa mediante microonde

L'utilizzo delle microonde ha un effetto accelerante sull'idrolisi, sia acida che basica, di materiale lignocellulosico, come è stato confermato dalla produzione di etanolo con reazione condotta in microonde su residui di grano pretrattati in ambiente alcalino.

Wu et al. hanno recentemente riportato l'idrolisi di cellulosa in acqua con l'utilizzo di catalizzatori acidi solidi conducendo la reazione in un reattore a microonde. I loro esperimenti sono stati effettuati con carbone derivante da biomassa solfonato come catalizzatore acido (BC-SO₃H). L'effetto promotore dell'irraggiamento con microonde è stato spiegato dalla distruzione della struttura cristallina della cellulosa e dall'intensificazione dell'opportunità di collisione tra la cellulosa solida e le particelle di catalizzatore.

Inoltre, gli esperimenti di adsorbimento confermano una forte interazione, tramite legame a idrogeno, tra i gruppi ossidrilici fenolici di BC-SO₃H e gli atomi di ossigeno nei legami β-1,4-glicosidici dei cello-oligosaccaridi. La combinazione di questi due elementi porta all'idrolisi della cellulosa con una resa del 24% in zuccheri, dopo 60 minuti di reazione a 90°C. La resa in zuccheri cala dopo il riciclo del catalizzatore perché l'irraggiamento con microonde porta alla perdita di alcuni gruppi -SO₃H⁶.

Trasformazione termochimica

Un altro modo per convertire la lignocellulosa e la cellulosa è l'utilizzo di metodi termochimici ad alte temperature.

Un metodo consiste nella gassificazione, reazione condotta con piccole quantità di ossigeno andando ad ottenere *syngas* (CO+H₂), da cui si sintetizzano combustibili Fischer-Tropsch di alta qualità (Biomass to Liquid)⁵.

Un altro metodo è la pirolisi, reazione condotta in assenza di ossigeno che genera una miscela di gas, oli e catrame³¹.

Nonostante queste siano tecnologie note da tempo, sono scarsamente utilizzate a livello industriale a causa di molti inconvenienti come la difficoltà nell'ottenere un'elevata selettività nei confronti di qualsiasi composto, la decomposizione degli zuccheri per le alte temperature di esercizio, la formazione di sottoprodotti pesanti e gli elevati costi energetici⁵.

Hot compressed water

Si può convertire la lignocellulosa e la cellulosa lavorando con acqua calda e compressa, cioè in condizioni sub- e supercritiche (200-400°C, 20MPa) per brevi periodi di tempo. Questa tecnica ha un utilizzo limitato a causa delle basse selettività, dei problemi di degradazione, di corrosione e dal costo energetico⁵.

1.2.4.1 Trasformazioni one-pot di biomassa⁶

Accanto all'idrolisi acido-catalizzata della cellulosa, sono stati studiati molti sistemi catalitici bi-funzionali per la produzione, in un solo passaggio, di *chemicals* con valore aggiunto.

Idrolisi/idrogenazione per ottenere esitoli

Ad esempio si può combinare l'idrolisi con l'idrogenazione per formare esitoli (come sorbitolo e mannitolo) operando ad alte temperature ed alte pressioni (vedi figura 1.14).

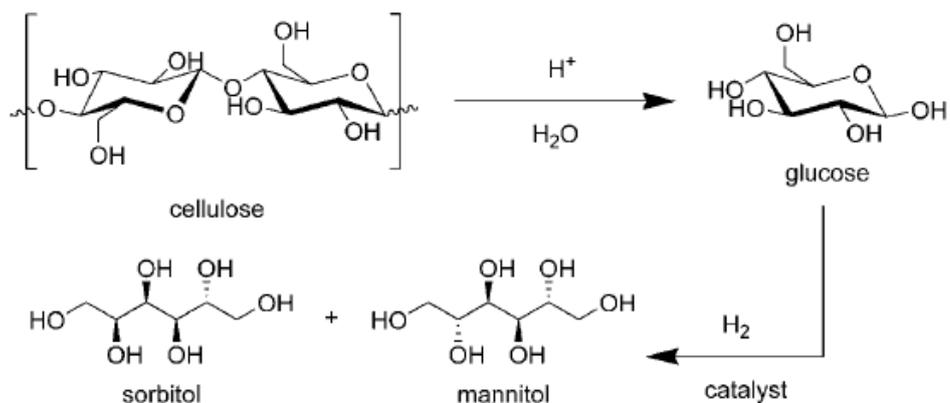


Fig. 1.14 – Conversione catalitica bifunzionale one-pot di cellulosa per la formazione di sorbitolo e mannitolo.

I sistemi catalitici più utilizzati prevedono l'utilizzo di metalli di transizione (Pt e Ru) e un acido diluito o un supporto solido con sufficiente acidità (zeoliti acide, silica-allumina) ben bilanciati fra loro.

La termostabilità degli esitoli fino a 200°C permette di lavorare a temperature più alte e con conversioni veloci, così da poter idrogenare il glucosio appena si forma, che altrimenti andrebbe distrutto a causa della sua termolabilità.

In tabella 1.5 sono riportati i risultati ottenuti su diversi tipi di cellulosa e tramite l'utilizzo di alcuni catalizzatori.

Introduzione

Entry	Catalyst	Cellulose type	Substrate conc. [wt%]	t [h]	T [K]	p [MPa] ^[a]	Conversion [%]	Combined yield of sorbitol and mannitol [%] ^[b]	Ref.
1	none	microcrystalline	2	24	503	4	48	0 ^[c]	[30]
2	2.5 wt% Pt/ γ -Al ₂ O ₃	microcrystalline	0.8	24	463	5	n.r. ^[d]	31	[31,55]
3	4.0 wt% Ru/C	microcrystalline	2	0.5	518	6	86	39 (51)	[58]
4	1.0 wt% Ru/CNT	acid-treated ^[e]	0.8	24	458	5	n.r. ^[d]	73	[59]
5	16 wt% Ni ₂ P/AC (1:2)	microcrystalline	1	1.5	498	6	100	53	[60]
6	3.0 wt% Ni/CNF	ball-milled	2	24	463	6	92	57	[30]
7	H ₂ SiW ₁₂ O ₄₀ /Ru/C	ball-milled	2	1	463	6	100	85 (100)	[29]
8	2.5 wt% H ₂ SO ₄ -5 wt% Ru/C	α -cellulose	5	1	433	5	72	33 (49)	[18]

[a] Initial hydrogen pressure measured at room temperature; [b] total hexitol yields, including sorbitan and isosorbide, shown in parentheses; [c] HPLC analysis indicated the presence of oligosaccharides; [d] n.r. = not reported; [e] microcrystalline cellulose pretreated in 85% H₃PO₄ at 323 K for 40 min.

Tab. 1.5 – Idrogenazione idrolitica one-pot in ambiente acquoso di cellulosa, tramite l'utilizzo di vari catalizzatori solidi o sistemi ibridi.

Idrolisi/idrogenolisi per ottenere glicole etilenico

Nel 2008 Ji et al. riportano una notevole conversione della cellulosa in glicole etilenico attraverso un sistema catalitico formato da carburo di tungsteno, con nichel come promotore, su carboni attivi (Ni-W₂C/AC) raggiungendo una resa in glicole etilenico del 61%.

Comparando tale sistema catalitico con quello monometallico privo di nickel, si nota un incremento nell'attività e nella selettività per i carburi contenenti il 2% in peso di nickel. Sono state avanzate diverse motivazioni dell'aumento di velocità di reazione e della selettività: modifiche della configurazione di legame dell'etilenglicole in modo da ridurre l'attività verso reazioni indesiderate di decomposizione, evidenze in un effetto sinergico tra nickel e carburo di tungsteno.

Idrolisi/ossidazione per ottenere acido gluconico

L'acido gluconico è un importante intermedio impiegato nell'industria farmaceutica e alimentare che può essere prodotto per ossidazione enzimatica di glucosio o per ossidazione con ossigeno, preferibilmente con oro supportato o catalizzatori a base di platino e bismuto su carbone (Pt-Bi/C). Quest'ultima reazione raggiunge produttività più alte e stesse selettività dell'ossidazione enzimatica di glucosio.

La presenza del bismuto e della sua affinità con l'ossigeno è essenziale perché protegge il catalizzatore da un'ossidazione eccessiva.

Tan et al.³² hanno recentemente riportato un'ossidazione selettiva del cellobiosio ad acido gluconico catalizzata da nanoparticelle di oro supportate su nanotubi di carbonio

Introduzione

(CNT), che permette di raggiungere rese del 68% in acido e conversione del cellobiosio del 81%.

In figura 1.15 è raffigurata la reazione riportata da Tan et al.

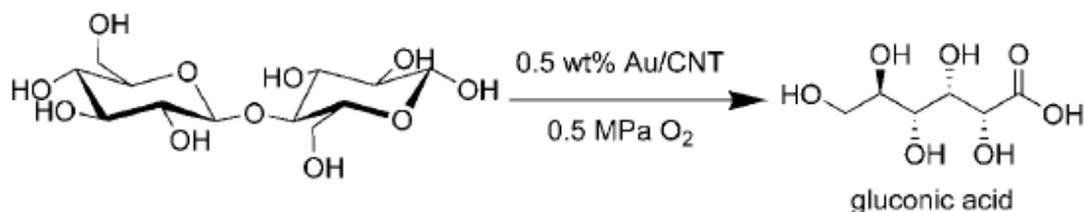


Fig. 1.15 –Ossidazione one-pot di cellobiosio per la formazione di acido gluconico catalizzata Au/CNTs.

La reazione può procedere senza controllo del pH, ma è fortemente influenzata dalla presenza dei gruppi funzionali sulla superficie dei nanotubi dopo pretrattamento con acido nitrico.

Anche se tale esempio riguarda soltanto l'ossidazione del cellobiosio, un comportamento catalitico simile potrebbe essere possibile partendo da cellulosa con cristallinità ridotta o da oligosaccaridi derivanti da cellulosa dopo trattamento acido o idrotermale.

Conversione catalitica bifasica per ottenere biocombustibile a base di furani

La conversione catalitica di biomassa in furani è di grande interesse per l'importanza del 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF) come materia prima di partenza per la produzione di poliesteri e altre materie plastiche, prodotti farmaceutici e carburanti simili al diesel.

Mascal e Nikitin sono stati i primi a riportare la conversione diretta di cellulosa in 5-clorometilfrufurale (CMF) per semplice reazione in soluzione acquosa di HCl/LiCl, condotta in un reattore bifasico con condizioni operative relativamente blande, seguita dall'estrazione dei prodotti con 1,2-dicloroetano (vedi figura 1.16).

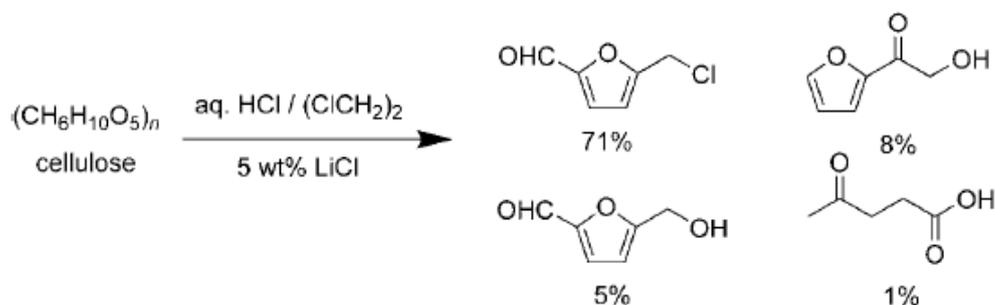


Fig. 1.16 – Conversione della cellulosa con formazione di derivati degli esosi.

Introduzione

Questa reazione presenta diversi svantaggi: nella produzione di carburanti i prodotti contenenti cloro devono avere una concentrazione nell'ordine dei ppm, l'utilizzo di 1,2-dicloroetano in grandi quantità (considerato cancerogeno), la corrosività e la pericolosità intrinseca di HCl, il CMF non è un buon candidato e deve essere convertito in etossimetilfurfurale (EMF) per reazione con etanolo, o convertito in 5-metilfurfurale (MF) per idrogenazione su palladio cloruro (PdCl_2) (vedi figura 1.17).

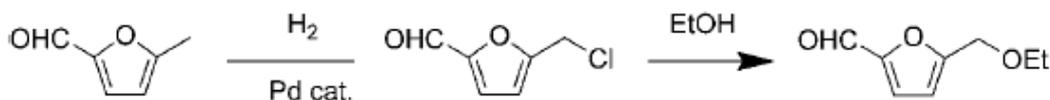


Fig. 1.17 – Conversione di CMF in potenziali *biofuels*, come MF e EMF.

Un approccio alternativo è stato utilizzato da Yang e Sen, che sono riusciti a convertire cellulosa e lignocellulosa grezza in 2,5-dimetiltetraidrofurano (DMTHF), utile per ottenere carburanti liquidi. La reazione è stata condotta in soluzione acquosa utilizzando un catalizzatore solubile a base di rodio, idrogeno e HI/HCl + NaI.

Partendo da cellulosa e utilizzando condizioni di reazione blande (160°C , 2MPa di H_2 , 16h di reazione), si ottiene il DMTHF con rese senza precedenti pari a 54%.

Lo ione ioduro ha diversi ruoli: sopprimere l'idrogenazione del benzene aggiunto, promuovere l'idrogenolisi dei legami $\text{CH}_2\text{-OH}$, facilitare la deidratazione del glucosio e del fruttosio a 5-HMF come intermedio.

Anche se il processo deve essere studiato in maniera più dettagliata in alcuni aspetti, come il meccanismo di reazione base e la praticabilità a livello economico, rappresenta un notevole esempio di processo catalitico ad un unico *step* e ad alte rese, ottenute tramite reazione diretta di biomassa grezza.

1.3 Meccanismo di formazione dei monosaccaridi, dei successivi prodotti di degradazione e dei sottoprodotti

I monosaccaridi si formano dall'idrolisi della frazione cellulosica ed emicellulosica della lignocellulosa. In particolare, dalla cellulosa si ottiene il glucosio, mentre l'idrolisi dell'emicellulosa porta alla formazione sia di esosi che pentosi (principalmente xilosio).

La successiva fase di idrolisi dei monosaccaridi, che consiste in una serie di reazioni, porta alla formazione dei prodotti di degradazione come 5-idrossimetilfurfurale e furfurale: il primo si ottiene dagli esosi, mentre il secondo dai pentosi, come mostrato nelle figure 1.18 e 1.19³.

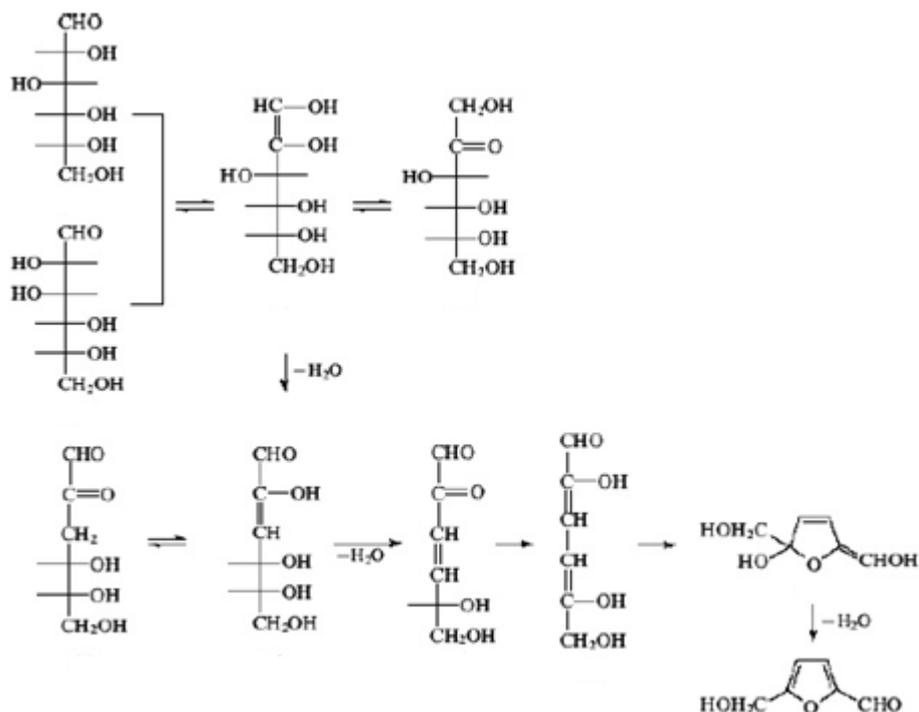


Fig. 1.18 – Meccanismo di formazione di HMF³.

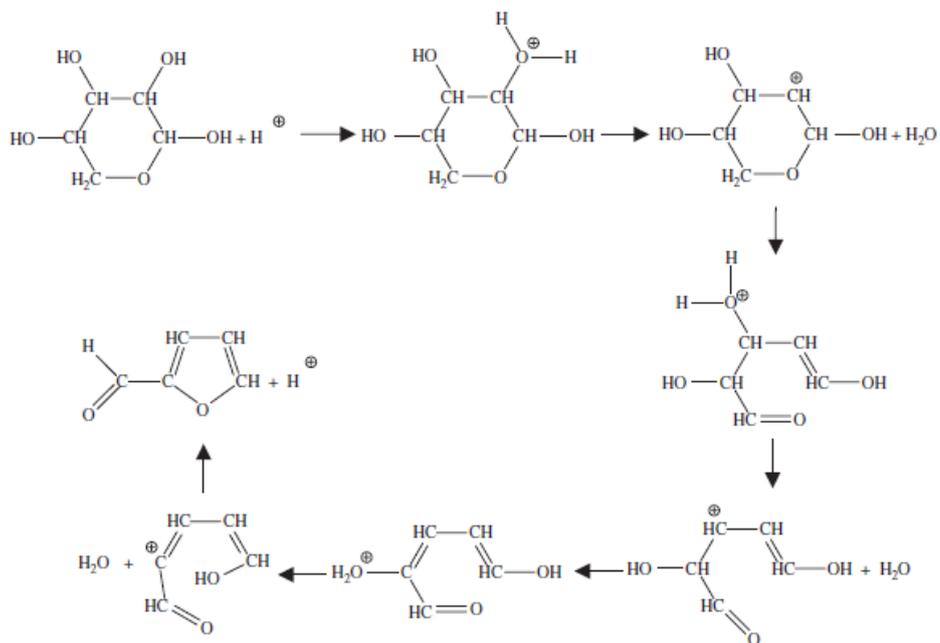


Fig. 1.19 – Meccanismo di formazione del furfurale³³.

Anche i due prodotti di degradazione possono subire un'ulteriore idrolisi e, attraverso una serie di reazioni, possono formare l'acido levulinico (vedi figura 1.20).

Introduzione

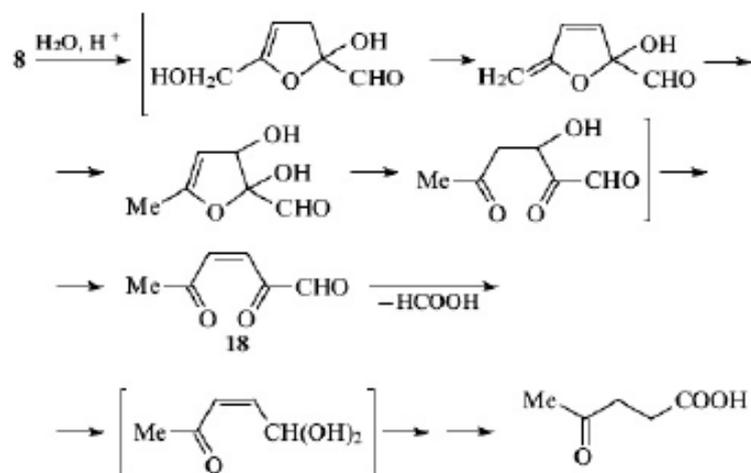


Fig. 1.20 – Formazione dell'acido levulinico a partire dal HMF. 8 = HMF³.

L'acido levulinico presenta due gruppi funzionali altamente reattivi che lo rendono un *chemical* molto versatile e quindi utilizzabile come *building block* per la sintesi successiva di altre molecole; l'acido levulinico può essere anche utilizzato come materia prima per la produzione di resine, elasticizzanti, fibre tessili, alimenti per animali, rivestimenti e antigelo, mentre i suoi esteri sono utilizzati in cosmesi³.

Per quanto riguarda i sottoprodotti, come già accennato, questi si presentano come solidi insolubili che vanno a influire sulle rese dei vari prodotti ottenuti durante l'idrolisi.

I sottoprodotti derivanti dalla conversione della cellulosa vengono chiamati umine.

Le umine derivano dalla condensazione dei vari composti che vengono prodotti durante la reazione (vedi figura 1.21), quindi monosaccaridi, furani e acido levulinico; questi composti reagiscono per condensazione dei loro gruppi funzionali³⁴.

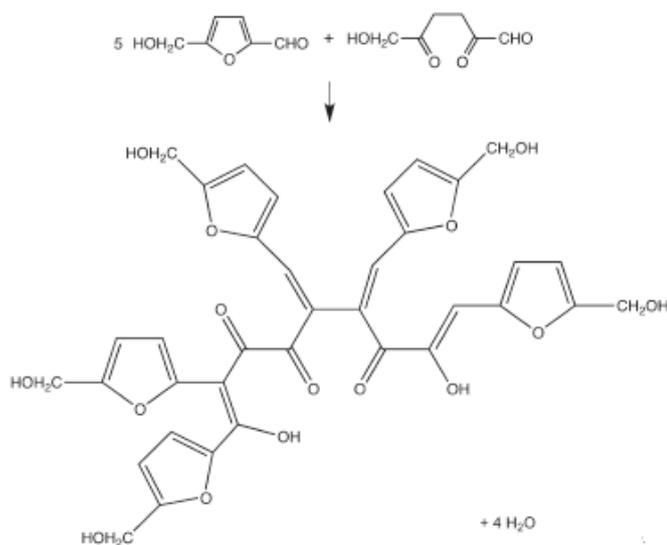


Fig. 1.21 – Esempio di formazione di umine a partire da HMF³⁴.

1.4 Metodi di pretrattamento della lignocellulosa⁷

L'obiettivo di un processo di pretrattamento è quello di rimuovere lignina ed emicellulosa, ridurre la cristallinità della cellulosa ed aumentare la porosità dei materiali lignocellulosici (vedi figura 1.22).

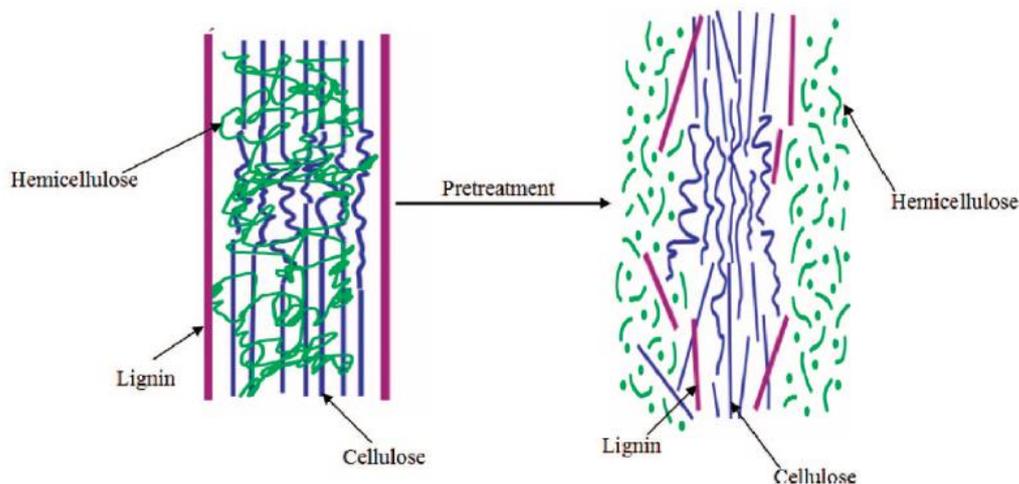


Fig. 1.22 - Schema della biomassa di tipo lignocellulosico prima e dopo pretrattamento.

Il pretrattamento deve rispondere ai seguenti requisiti:

- aumentare la formazione di zuccheri o favorire la loro formazione nella successiva idrolisi;
- prevenire la degradazione o la perdita di carboidrati;
- prevenire la formazione di prodotti che inibiscano la successiva idrolisi o il successivo processo fermentativo;
- essere vantaggioso dal punto di vista economico.

I metodi di pretrattamento si possono dividere in diverse categorie: fisici (macinazione), fisico-chimici (pretrattamenti con vapori, autoidrolisi, idrotermolisi), chimici (alcalina, acidi diluiti, agenti ossidanti e solventi organici), biologici, elettrici o una combinazione di questi.

Pretrattamenti di tipo fisico

Frantumazione meccanica:

Consiste nella polverizzazione di materiali lignocellulosici tramite frantumazione e/o macinazione, effettuata in mulino a palle (*ball mill*). Si applica per ridurre la frazione cristallina della cellulosa. Le dimensioni di questi materiale variano da 10-30 mm dopo frantumazione e da 0,2-2 mm dopo la macinazione.

Pirolisi e gassificazione:

Vedi paragrafo 1.2.4

Pretrattamenti di tipo fisico-chimico:

Steam Explosion:

È il metodo più utilizzato nel pretrattamento di materiali lignocellulosici. La biomassa viene tratta con alte pressioni e vapore saturo con successiva riduzione della pressione.

In questo modo il materiale si trova in condizioni di decompressione esplosiva. Tipicamente si porta il materiale a 160°C-260°C (corrispondenti a 0,69-4,83 MPa) per un tempo variabile, che va dai alcuni secondi a pochi minuti e poi lo si espone a P atm.

Questo processo causa la degradazione dell'emicellulosa e la trasformazione della lignina così da aumentare il potenziale di idrolisi della cellulosa.

Si possono aggiungere H₂SO₄ o CO₂ al vapore saturo (0,3-3%_{w/w}) per migliorare l'idrolisi e diminuire la formazione di inibitori.

Presenta alcuni vantaggi rispetto al trattamento meccanico, bassa energia richiesta e assenza di costi di riciclo o ambientali.

Ammonia Fiber Explosion (AFEX):

Metodo analogo allo *Steam Explosion*. Prevede l'utilizzo di circa 1-2 Kg di ammoniaca per Kg di biomassa secca; risulta poco efficace con biomasse ad alto contenuto di lignina.

Carbon Dioxide Explosion:

Analogo allo *Steam Explosion*. Utilizza anidride carbonica al posto del vapore saturo secco in modo da poter lavorare a T più basse.

Favorisce l'idrolisi, previene degradazione degli zuccheri e la formazione di inibitori grazie alle basse T.

Pretrattamenti di tipo chimico

Ozonolisi:

Trattamento con ozono che trasforma quasi esclusivamente la lignina. Risulta costoso per la quantità di ozono utilizzata.

Introduzione

Idrolisi acida:

L'idrolisi con acidi diluiti è un tipo di pretrattamento sviluppato con successo.

L'acido solforico, con concentrazioni sotto al 4%_{w/w}, è l'acido più interessante tra quelli studiati, perché è risultato essere il meno costoso e il più efficace.

L'acido solforico diluito è usato commercialmente per produrre furfurale da materiali cellulose; in particolare, se miscelato alla biomassa, idrolizza l'emicellulosa in xilosio ed altri zuccheri, che successivamente si trasformano in furfurale.

Questo pretrattamento può raggiungere alte velocità di reazione e migliorare significativamente l'idrolisi della cellulosa, soprattutto con alte temperature.

Gli acidi diluiti rimuovono e trasformano maggior parte dell'emicellulosa in zuccheri, e la resa in glucosio da cellulosa aumenta con l'idrolisi completa.

Idrolisi basica:

Alcune basi possono essere usate per pretrattare materiali lignocellulosici e il loro effetto dipende dal contenuto di lignina.

Questo metodo utilizza temperature e pressioni più basse degli altri metodi di pretrattamento.

Si può condurre l'operazione a temperature e pressioni ambiente, ma la durata è dell'ordine delle ore o anche dei giorni.

Comparato al trattamento acido, questo metodo causa una minore degradazione di zuccheri e molti sali basici possono essere recuperati e/o rigenerati.

La base più studiata è l'idrossido di sodio; l'utilizzo di NaOH diluito causa il rigonfiamento della biomassa, aiuta ad aumentare l'area superficiale, diminuisce il grado di polimerizzazione, la cristallinità, i legami strutturali tra lignina e carboidrati ed infine distrugge la struttura della lignina.

1.5 Scopo del lavoro

Lo scopo del seguente elaborato è di individuare un sistema catalitico efficiente per l'idrolisi acida diretta di biomasse; in particolare, si andranno a confrontare le prestazioni ottenute mediante l'utilizzo di diversi catalizzatori a base di fosfati metallici: il fosfato di zirconio, utilizzato in studi precedenti, e il fosfato di niobio.

I test di reattività catalitica verranno condotti su diverse matrici (lignocellulosa, cellulosa microcristallina e cellulosa trattata) e si andranno a valutare le differenze di prestazione tra i vari sistemi catalitici in termini di attività e di selettività in monosaccaridi e prodotti di degradazione, quali 5-HMF, furfurale e acido levulinico.

Infine, sarà condotto, mediante prove di reattività catalitica, uno studio sull'effetto che il tempo di reazione ha nell'idrolisi acida diretta di biomasse provenienti da scarti agricoli: arundo, canapa, miscanto, panico, sorgo e topinambur. Il sistema catalitico che verrà utilizzato per questo studio è lo zirconio fosfato.

CAPITOLO 2

Parte sperimentale

2.1 Preparazione catalizzatori

Fosfato di zirconio (Zr/P/O): vengono preparate due soluzioni in due diversi becker. La prima soluzione viene preparata facendo sciogliere sotto agitazione 20,9g di $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ in 64 mL di acqua distillata. La seconda soluzione viene preparata facendo sciogliere sotto agitazione 14,7g di $NH_4H_2PO_4$ in 128 mL di acqua distillata. La seconda soluzione viene aggiunta alla prima, ottenendo così la formazione di un precipitato bianco con rapporto molare P/Zr=2. Il solido ottenuto viene filtrato, lavato con acqua distillata ed essiccato a 100°C per una notte. Infine viene calcinato a 400°C per 3 ore.

Fosfato di niobio (Nb/P/O): è un catalizzatore commerciale fornito dall'azienda CBMM. Il catalizzatore viene calcinato a 400°C o a 800°C per 3 ore.

2.2 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori

2.2.1 Determinazione dell'area superficiale specifica (BET)

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

Si pongono 0,5 g di campione solido nell'apposito portacampione e si riscalda a 150°C sotto vuoto; questo serve a far desorbire le eventuali impurezze e le molecole di acqua adsorbite sulla superficie del campione.

Il campione viene termostatato in un bagno di azoto liquido ($T=77K$) e su di esso viene inviato lentamente N_2 gassoso, che si adsorbe nelle porosità e sulla superficie del campione. Il valore dell'area superficiale viene ricavato dallo strumento tramite il volume di azoto adsorbito, calcolato tramite l'equazione BET.

2.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

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

Lo strumento utilizzato per queste analisi è un diffrattometro *Philips* goniometro verticale PW 1050/81, con catena a conteggio PW 1710, che permette di raccogliere gli spettri in forma digitalizzata.

I pattern di diffrazione sono stati registrati attraverso il metodo delle polveri.

Le analisi sono state effettuate utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$, resa monocromatica tramite un filtro di nichel, con $\lambda = 0,15418$ nm. L'intervallo utilizzato è $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, con *step* di $0,2^\circ$ e il conteggio di intensità è stato effettuato ogni 2 secondi. Gli spettri sono stati successivamente elaborati graficamente mediante un software apposito.

2.2.3 Fluorescenza a raggi X (XRF)

Questa tecnica permette di stabilire la presenza di un certo elemento e, attraverso un'apposita metodologia di misura e di analisi dei dati, è anche possibile determinarne la concentrazione nel campione.

La tecnica non è di tipo distruttivo in quanto, di solito, utilizza radiazioni nell'ordine delle decine di KeV che coinvolgono quasi esclusivamente gli elettroni di *core*.

La fluorescenza emessa da un elemento si presenta come uno spettro a righe caratteristico, quindi per sapere se un elemento è presente all'interno di un campione, viene effettuato un confronto con uno spettro presente in letteratura. Per determinare la concentrazione di un certo elemento viene misurata l'area del picco, poiché il numero di fotoni presenti in un picco è proporzionale alla frazione in peso dell'elemento di volume di campione osservato.

Per questa analisi è stato utilizzato uno spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda *Panalytical Axios Advanced* equipaggiato con tubo di rodio e con potenza di 4kW.

L'analisi di un campione solido deve essere fatto previa essiccazione, mentre nel caso di un campione all'interno di un liquido si deve effettuare l'analisi dopo averlo filtrato.

2.2.4 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR)

Lo strumento utilizzato è uno spettrometro *Spectrum One* (Perkin Elmer).

Lo strumento è munito di una sorgente Globar costituita da un cilindro di carburo di silicio (Csi), un *beamsplitter* in KBr, e un detector di solfato di triglicina dopato (DTGS).

Nello spettrometro in trasformata di Fourier si pone il campione tra l'interferometro e il rivelatore. Dato che il campione assorbe determinate lunghezze d'onda, l'interferogramma contiene lo spettro della sorgente meno lo spettro del campione. Come prima cosa si registra l'interferogramma di un campione di riferimento e poi quello del campione ed entrambi vengono trasformati in uno spettro. Il rapporto tra lo spettro del campione e quello del riferimento corrisponde allo spettro infrarosso in trasmissione del campione.

Il campioni sono stati preparati in pasticche di KBr con rapporto Catalizzatore:KBr pari a 1:100.

2.3 Reattività

Le reazioni di idrolisi vengono condotte in un'autoclave d'acciaio, alla temperatura di 150°C e con pressione autogena. Lo schema dell'impianto utilizzato è mostrato in figura 2.4.

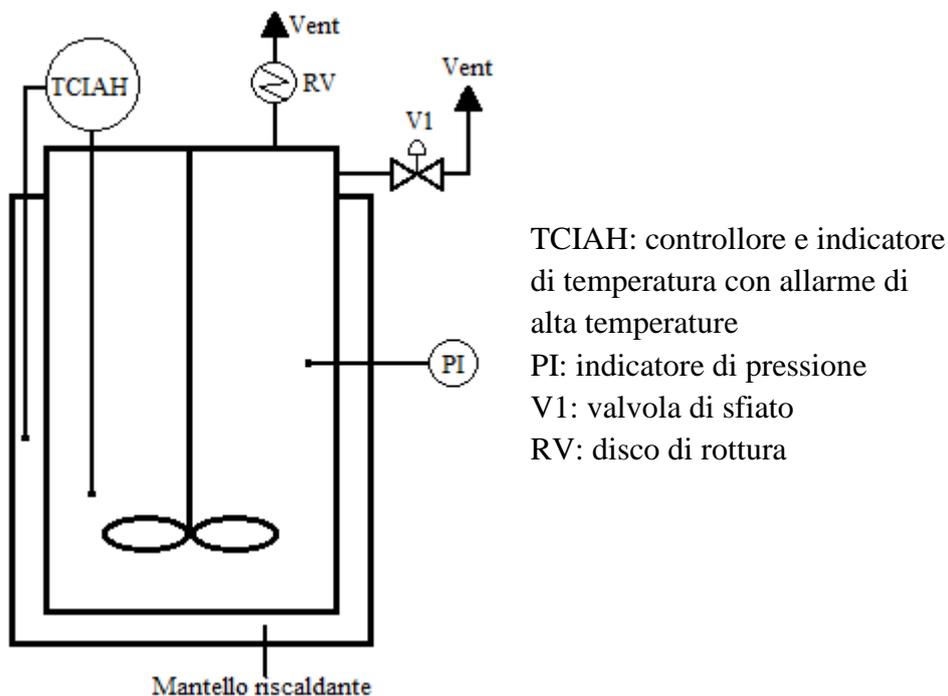


Fig. 2.4 – Schema autoclave

Per l'idrolisi di lignocellulosa, cellulosa e cellulosa pretrattata vengono caricati all'interno dell'autoclave 2,5g di biomassa, 2,5g di catalizzatore e 50 mL di acqua.

Il pretrattamento della cellulosa viene effettuato in un mulino a palle *SPEX CertiPrep 8000 –series Mixer/Mill*, utilizzando un *vial* in carburo di tungsteno e quattro sfere in carburo di tungsteno da 7/16 pollici. La durata del pretrattamento della cellulosa microcristallina è di 48 ore.

Per quanto riguarda l'idrolisi di biomasse derivanti da scarti agricoli, vengono caricati all'interno del reattore 0,3g di biomassa, 0,3g di catalizzatore e 40 mL di acqua. Inoltre, la biomassa viene pretrattata con mulino a palle per 15 minuti, in modo da renderla omogenea.

Il tempo zero, quello per cui si ha l'inizio della reazione, è preso nel momento in cui la temperatura raggiunge i 150°C, mentre il tempo di fine reazione viene preso nel momento dello spegnimento del mantello riscaldante e di inizio raffreddamento del sistema.

Al termine della reazione avviene la separazione, per filtrazione, della biomassa non reagita e del catalizzatore dalla soluzione acquosa contenente i prodotti di idrolisi.

Il residuo della filtrazione viene essiccato in stufa sotto vuoto a 80°C per una notte e successivamente viene pesato al fine di calcolare la conversione della biomassa.

La soluzione acquosa viene analizzata prima con un cromatografo ionico per l'identificazione e la quantificazione dei monosaccaridi, poi con HPLC per la quantificazione di HMF e furfurale, ed infine con Gas-Cromatografo per la determinazione dell'acido levulinico.

2.4 Cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC-DAD/UV)

Lo strumento utilizzato per le analisi è un HPLC *Agilent 1260 Infinity Series Quaternary LC*. La colonna utilizzata è una Poroshell 120 EC-C18, dimensioni 4,6x50 mm, diametro impaccamento 2,7 µm, termostata a 30°C. L'iniezione avviene tramite un campionatore automatico con loop tarato a 1 µL.

Per la facilità con cui la colonna può degradarsi a causa di polveri all'interno del campione o del solvente e l'adsorbimento irreversibile di impurezze, è previsto un sistema di protezione costituito da una colonna di guardia con le stesse caratteristiche della colonna principale ma più corta.

Viene utilizzata una miscela di eluizione aceto nitrile-acqua e l'eluizione viene effettuata in condizioni isocratiche con una miscela CH₃CN:H₂O pari a 90:10, con velocità di

flusso di 0,5 mL/min. La rivelazione dei soluti avviene tramite un detector DAD-UV in grado di registrare più lunghezze d'onda contemporaneamente.

2.5 Cromatografia a scambio anionico (HPAEC-PAD)

Questo sistema consiste in una cromatografia a scambio anionico ad alte prestazioni integrata con una rivelazione amperometrica pulsata. Questo metodo è stato sviluppato di recente per la determinazione degli zuccheri. Lo strumento utilizzato è un *Dionex ICS110*.

Gli anioni degli zuccheri vengono eluiti lungo una colonna CarboPac PA20 contenente una resina con gruppi costituiti da ioni ammonio quaternari carichi positivamente.

Gli zuccheri, durante l'eluizione, interagiscono con la resina in base alla loro affinità con essa, portando a tempi di ritenzione diversi e quindi alla separazione dei diversi zuccheri.

In particolare è stato possibile separare glucosio, xilosio, arabinosio, galattosio, mannosio e fruttosio.

Le caratteristiche del sistema utilizzato sono:

- pompa ad alte prestazioni;
- modulo di cromatografia liquida;
- rivelatore elettrochimico a pulsi;
- modulo di degrassaggio.

Lo strumento presenta un sistema di iniezione con loop tarato a 5 μ L, mentre la velocità di flusso è pari a 0,5 mL/min.

Come eluente viene utilizzata una soluzione di NaOH 2mM per promuovere la ionizzazione degli zuccheri. Il metodo prevede anche un'operazione di lavaggio tra un'analisi e l'altra. Il lavaggio viene effettuato con una soluzione di NaOH 0,5M che rigenera la resina e rimuove eventuali impurezze.

Prima di inviare l'eluente o la soluzione di lavaggio in colonna, si effettua un degassaggio con N₂ per evitare la diffusione della CO₂ che porterebbe alla carbonatazione delle due soluzioni, avendo così competizione tra gli ioni carbonato e gli ioni degli zuccheri per i siti positivi della resina.

La preparazione delle soluzioni di NaOH, degli standard dei monosaccaridi e dei campioni da analizzare avviene utilizzando acqua di grado ASTM tipo I con conducibilità minore allo 0,06 μ S e resistività di 16,67 M Ω .

La rivelazione degli zuccheri viene effettuata tramite un rivelatore elettrochimico amperometrico a pulsii (ED50A), che utilizza come elettrodo di lavoro un elettrodo in Au⁽⁰⁾ e come elettrodo di riferimento un elettrodo di Ag/AgCl.

2.6 Gascromatografo-Spettrometro di massa (GC-MS)

Il GC-MS utilizzato per le analisi è un *Agilent serie 6890N* dotato di una colonna HP5 (5% fenil-metil-silicone) con lunghezza di 30 m e diametro di 0,25 mm. L'analisi prevede una programmazione di temperatura: inizialmente il forno viene mantenuto a 50°C per cinque minuti, poi si ha un incremento di 10°C/min fino a raggiungere i 250°C. L'iniettore è mantenuto ad una temperatura costante di 250°C, per permettere l'immediata vaporizzazione degli analiti.

L'identificazione dei picchi registrati dal cromatogramma è effettuata tramite il software dello strumento, confrontando gli spettri di massa del campione in esame con quelli presenti nella library NIST.

Questo strumento è stato utilizzato per la determinazione dell'acido levulinico. A causa della mancanza del loop tarato nell'iniettore, sia per l'analisi degli standard che per quella del campione, viene utilizzato uno standard interno costituito da acido valerico, in quantità costante.

2.7 Reattore in fase gas con analisi in continuo tramite micro-GC

Si utilizza un reattore a letto fisso con diametro interno di 19 mm e diametro esterno di 30 mm; il letto catalitico è alto poco meno di 2 mm. La temperatura del letto catalitico viene misurata tramite una termocoppia posta all'interno. Gli esperimenti di reattività vengono condotti caricando circa 400 mg di catalizzatore, con diametro compreso tra 0,3 e 0,6 mm. La reazione viene condotta alimentando in continuo una corrente di azoto contenente etanolo gassoso al 15,6%; l'azoto viene usato anche come standard interno.

La temperatura di reazione è di 250°C e il tempo di contatto è 0,4 s.

Lo strumento prevede l'utilizzo di tre colonne:

- colonna PlotQ, con N₂ come gas di trasporto, per la separazione di CH₄, CO₂, H₂O, etanolo;
- colonna OV1, con N₂ come gas di trasporto, per la separazione di CO₂, acetaldeide, H₂O, etanolo;
- colonna con setaccio molecolare 5°, con Ar come gas di trasporto, per la separazione di H₂, O₂, N₂, CH₄, CO.

Una colonna PlotU back flash è stata installata per evitare l'avvelenamento da CO₂ e H₂O nella terza colonna.

L'analisi della corrente gassosa in uscita dal reattore viene effettuata tramite un micro-GC on-line. Il micro-GC è un *Agilent 3000A*.

2.8 Desorbimento in programmata di temperatura (TPD)

Il desorbimento in programmata di temperatura è stato effettuato per determinare la concentrazione di siti acidi nei catalizzatori, utilizzando ammoniaca come gas di misura.

Lo strumento utilizzato per queste analisi è un *Thermoquest TPDR 1100*.

Il campione viene pretrattato a 400°C sotto flusso di He per rimuovere eventuali contaminanti e successivamente viene alimentata NH₃ gassosa al 10% in elio a 110°C fino a saturazione. Infine il campione viene riscaldato a 600°C (con una velocità di 10°C al minuto), ed è stato registrato il desorbimento di NH₃ mediante un rivelatore TCD.

2.9 Espressione dei risultati

La conversione (X) della biomassa viene espressa come massa totale disciolta durante il processo secondo l'equazione (1). L'errore relativo sulla conversione è stata calcolata da esperimenti ripetuti ed è pari a ±10%.

Le rese (Y) in peso dei monosaccaridi vengono espresse secondo l'equazione (2), mentre le rese dei prodotti di degradazione 5-idrossimeilfurfurale (HMF), furfurale (F) e acido levulinico (LA) vengono espresse secondo l'equazione (3).

$$X_{\text{biomassa}} = \frac{\text{massa}_{\text{biomassa}} - \text{massa}_{\text{residuo}}}{\text{massa}_{\text{biomassa}}} (1)$$

$$Y_{\text{tot monosaccaridi}} = \frac{\text{massa}_{\text{monosaccaridi}}}{\text{massa}_{\text{biomassa}}} (2)$$

$$Y_{\text{prodotti di degradazione}} = \frac{\text{massa}_{\text{prodotto di degradazione}}}{\text{massa}_{\text{biomassa}}} (3)$$

CAPITOLO 3

Risultati e discussione

Durante il mio lavoro di tesi, ho studiato diversi sistemi catalitici per l'idrolisi acida di lignocellulosa e di cellulosa; in particolare le prove di reattività catalitica sono state condotte utilizzando catalizzatori a base di fosfati metallici, che si differenziano sia per composizione che per pretrattamento termico:

- zirconio fosfato calcinato a 400°C;
- niobio fosfato non calcinato, calcinato a 400°C e calcinato a 800°C.

Come catalizzatore a base di zirconio fosfato è stato scelto quello calcinato a 400°C, perché in studi precedenti, ha dimostrato avere le prestazioni catalitiche migliori per la reazione di idrolisi di biomasse³⁵. Questo catalizzatore è stato perciò utilizzato come confronto per lo studio dei nuovi sistemi catalitici a base di niobio fosfato.

Dal punto di vista sperimentale, è molto importante controllare i diversi parametri operativi che intervengono nell'idrolisi acida diretta dei vari substrati:

- temperatura;
- tempo di reazione;
- rapporto catalizzatore/biomassa;
- rapporto acqua/biomassa.

In particolare, al fine di un corretto confronto in termini di prestazioni catalitiche, le prove effettuate con i diversi catalizzatori sono state realizzate a parità di condizioni operative.

Il confronto delle prestazioni ottenute mediante i diversi sistemi catalitici studiati nella reazione di idrolisi acida diretta di biomassa è fatto riportando i valori di conversione del substrato e la resa nei prodotti di idrolisi e di degradazione, cioè rispettivamente monosaccaridi e 5-idrossimetilfurfurale (HMF), furfurale (F), acido levulinico (LA).

3.1 Caratterizzazione catalizzatori

I quattro sistemi catalitici utilizzati nelle prove di reattività e precedentemente descritti, sono stati caratterizzati mediante analisi di spettroscopia FTIR, fluorescenza a raggi X, diffrattometria a raggi X e analisi di area superficiale (BET).

3.1.1 Spettri FTIR dei sistemi catalitici studiati

Gli spettri FTIR dei campioni di niobio e zirconio fosfato sono mostrati nella figura 3.1.

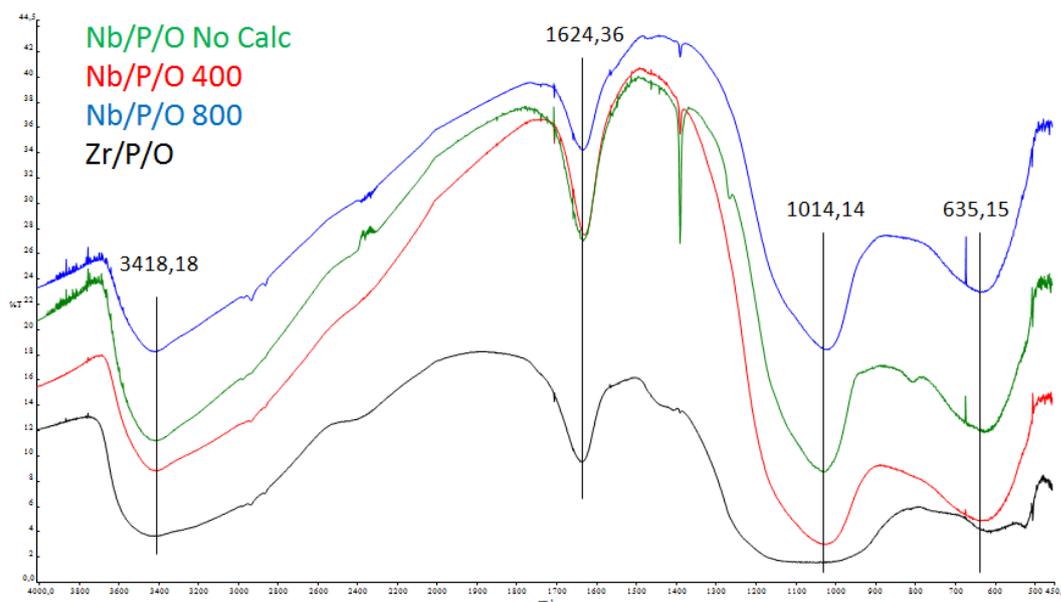


Fig. 3.1 - Spettri FTIR dei quattro catalizzatori.

Dall'analisi degli spettri dei campioni di niobio fosfato (non calcinato, calcinato a 400°C e calcinato a 800°C) si può osservare come questi presentino le stesse bande di vibrazione; in particolare³⁶:

- 635,15 cm⁻¹, stretching del legame Nb-O: l'intensità di questo picco è proporzionale alla quantità di niobio presente. Quindi l'intensità di questo picco nei vari catalizzatori non cambia;
- 1014,14 cm⁻¹, stretching asimmetrico del legame P=O=P: in questo caso l'intensità del picco è invece proporzionale alla quantità di fosforo presente. L'intensità del picco nei tre campione è circa costante, indice perciò di una quantità costante di fosforo nei tre catalizzatori;
- 1624,36 cm⁻¹, scissoring delle molecole di H₂O: questo picco è dovuto all'adsorbimento di acqua da parte del catalizzatore. Per il niobio fosfato non

Risultati e discussione

calcinato e calcinato a 400°C l'intensità del picco è uguale, mentre per il catalizzatore calcinato a 800°C si nota un minore intensità, che indica quindi un minor adsorbimento di acqua,

- 3418,18 cm^{-1} , stretching del legame O-H associato ai gruppi –OH liberi legati al niobio: questo picco resta costante per tutti e tre i catalizzatori.

Per quanto riguarda invece lo spettro del campione di zirconio fosfato, si possono osservare le seguenti bande:

- 635,15 cm^{-1} , stretching del legame Zr-O: questo picco è proporzionale alla quantità di zirconio presente, e rispetto al picco analogo visto nei precedenti catalizzatori, presenta minore intensità, indice di una minor presenza del metallo nel catalizzatore;
- 1014,14 cm^{-1} , stretching asimmetrico del legame P=O=P: l'intensità di questo picco è proporzionale alla quantità di fosforo presente nel catalizzatore e, in questo caso, risulta maggiore di quello riscontrato nei catalizzatori a base di niobio fosfato. Si deduce quindi che all'interno della struttura dello zirconio fosfato è presente una quantità maggiore di fosforo rispetto a quella presente nel niobio fosfato,
- 1624,36 cm^{-1} , scissoring delle molecole di H₂O: questo picco è dovuto all'adsorbimento di acqua da parte del catalizzatore e presenta intensità simile all'analogo picco del niobio fosfato calcinato ad 800°C,
- 3418,18 cm^{-1} , stretching del legame O-H associato ai gruppi –OH liberi legati allo zirconio: in questo caso il picco ha intensità leggermente superiore rispetto al picco analogo dei tre campioni di niobio fosfato.

3.1.2 Determinazione del rapporto fosforo/Metallo tramite analisi XRF

L'analisi spettroscopica di fluorescenza a raggi X (XRF) permette di determinare il rapporto fosforo/metallo presente nei diversi sistemi catalitici studiati. In particolare, per il catalizzatore a base di zirconio il rapporto P/Zr risulta pari a 1.9 ± 0.1 , mentre per i catalizzatori a base di niobio il rapporto P/Nb è uguale a 0.55 ± 0.05 .

I risultati così ottenuti sono in accordo con quanto mostrato dall'analisi FTIR: infatti, il maggior rapporto fosforo/metallo per il catalizzatore a base di zirconio, risulta concorde sia con la maggiore intensità del picco a 1014,14 cm^{-1} , dipendente dalla quantità di

fosforo presente, sia con l'intensità minore per il picco a $635,15\text{ cm}^{-1}$, proporzionale invece alla quantità di metallo all'interno del catalizzatore, per lo zirconio fosfato rispetto al niobio fosfato.

3.1.3 Determinazione della struttura tramite analisi XRD

L'analisi spettroscopica di diffrazione a raggi X (XRD) permette di determinare la struttura cristallina e le varie fasi presenti nei catalizzatori utilizzati.

Con l'analisi XRD è stato possibile determinare la struttura dei catalizzatori utilizzati.

Nella figura 3.2 e 3.3 sono riportati gli spettri XRD rispettivamente del niobio fosfato e dello zirconio fosfato.

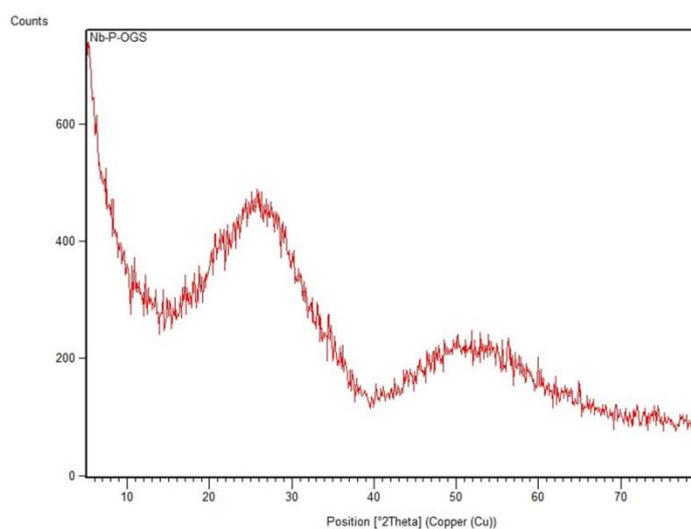


Fig. 3.2 – Spettro XRD del niobio fosfato non calcinato.

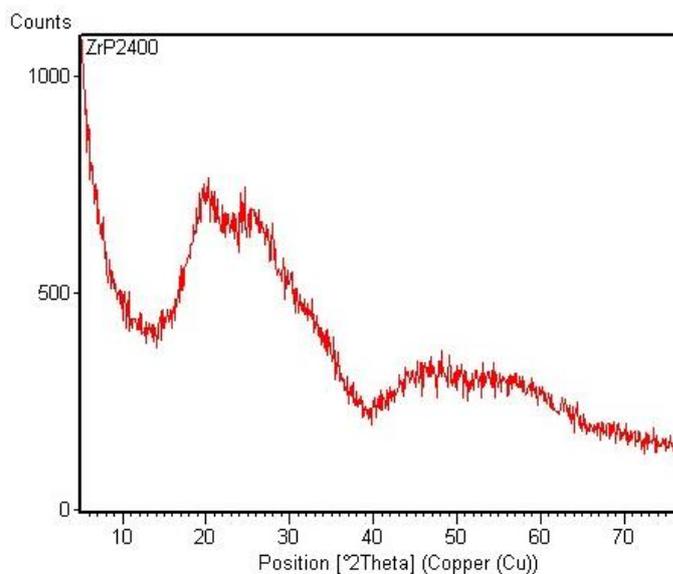


Fig. 3.3 - Spettro XRD dello zirconio fosfato.

I *pattern* XRD dei catalizzatori mostrano la presenza di riflessi diffusi non riconducibili alla presenza di fasi cristalline, quindi dimostrano che entrambi i sistemi catalitici sono amorfi³⁶.

Da letteratura, per il Nb/P/O la composizione è NbOPO₄, dove l'unità caratteristica è il gruppo Niobile (Nb=O)³⁺; nello zirconio fosfato, invece, è probabile si tratti di Zr(HPO₄)₂ (essendo il rapporto P/Zr = 2)³⁵.

3.1.4 Determinazione dell'area superficiale tramite analisi BET

Le aree superficiali dei vari catalizzatori ottenute tramite analisi BET sono le seguenti:

- Zirconio fosfato calcinato a 400°C: 108 m²/g
- Niobio fosfato non calcinato: 142 m²/g
- Niobio fosfato calcinato a 400°C: 133 m²/g
- Niobio fosfato calcinato a 800°C: 112 m²/g

I dati ottenuti dall'analisi BET dei campioni di niobio fosfato ci mostrano un progressivo calo dell'area superficiale all'aumentare della temperatura di calcinazione.

Mentre lo zirconio fosfato presenta un'area superficiale inferiore rispetto ai catalizzatori a base di niobio fosfato.

3.1.5 Determinazione della concentrazione dei siti catalitici disponibili tramite analisi TPD con desorbimento di ammoniaca

La tecnica di desorbimento in programmata di temperatura (TPD) con adsorbimento di ammoniaca sui siti attivi del catalizzatore, è stata utilizzata per confrontare la concentrazione totale dei siti acidi presenti nello zirconio fosfato e nel niobio fosfato.

La quantità di siti attivi del catalizzatore è data dall'area sottesa alla curva risultante dalla prova e, dopo opportuna normalizzazione delle curve ottenute, si è potuto effettuare il confronto.

In figura 3.4 sono riportate le curve TPD dei due catalizzatori.

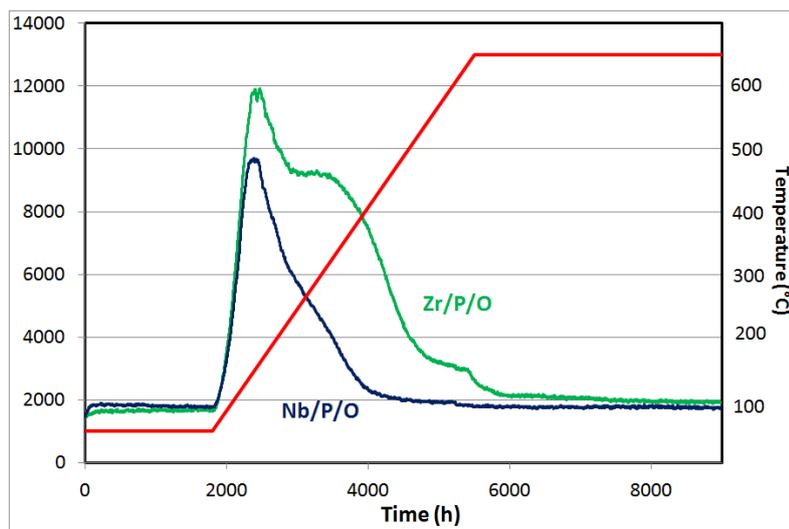


Fig. 3.4 – Curva TPD di zirconio fosfato e niobio fosfato

Come si vede dalla fig.x lo zirconio fosfato presenta una concentrazione totale di siti acidi più elevata, infatti l'area sottesa alla curva riferita allo zirconio fosfato è nettamente maggiore rispetto a quella riferita al niobio fosfato. Inoltre, si può anche osservare che i siti dello zirconio fosfato presentano diversa forza acida come mostrato dalla presenza nella curva di due gobbe, una a 350°C e l'altra a 550°C.

3.1.6 Determinazione della reattività tramite reazione con etanolo

Le prove di reattività effettuate mediante reazione di disidratazione dell'etanolo, sono state eseguite per determinare l'acidità dei catalizzatori.

Le analisi sono state effettuate facendo reagire etanolo gassoso con il catalizzatore ad una temperatura di 250°C. I prodotti formati sono stati registrati in continuo tramite un micro GC.

Nelle figure 3.5, 3.6 e 3.7 vengono riportate le prove di zirconio fosfato, niobio fosfato 400°C e 800°C.

Risultati e discussione

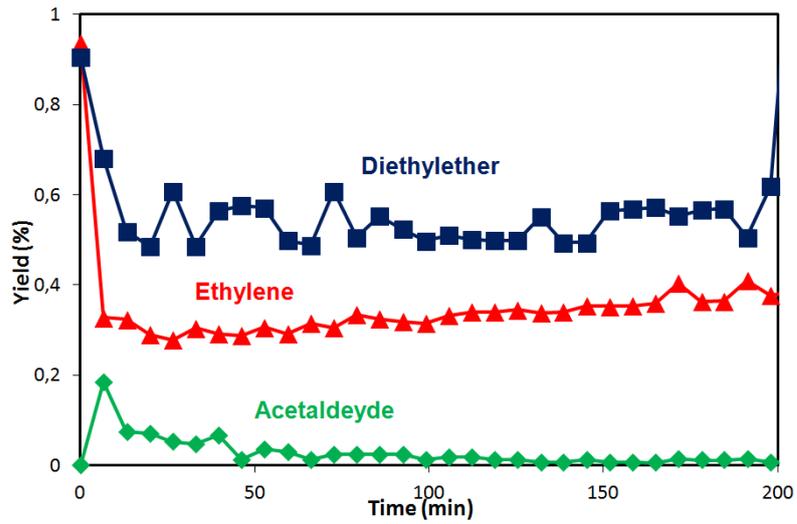


Fig. 3.5 – Reazione in fase gas con etanolo e Zr/P/O

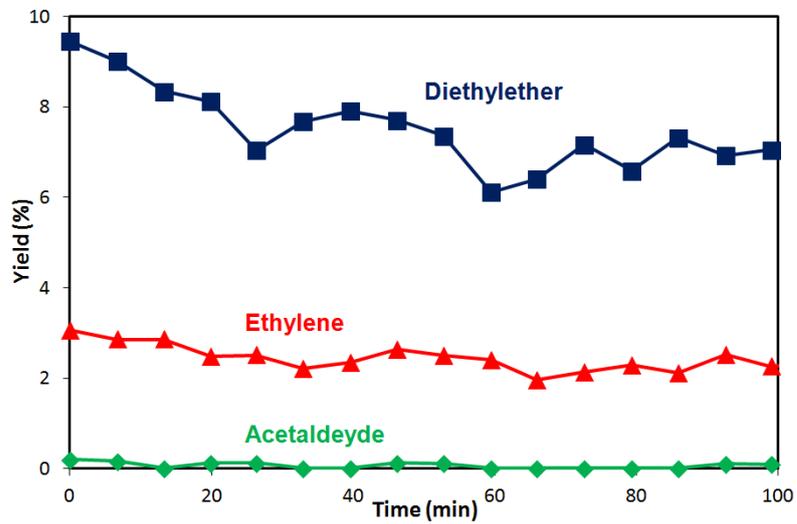


Fig. 3.6 – Reazione in fase gas con etanolo e Nb/P/O 400°C

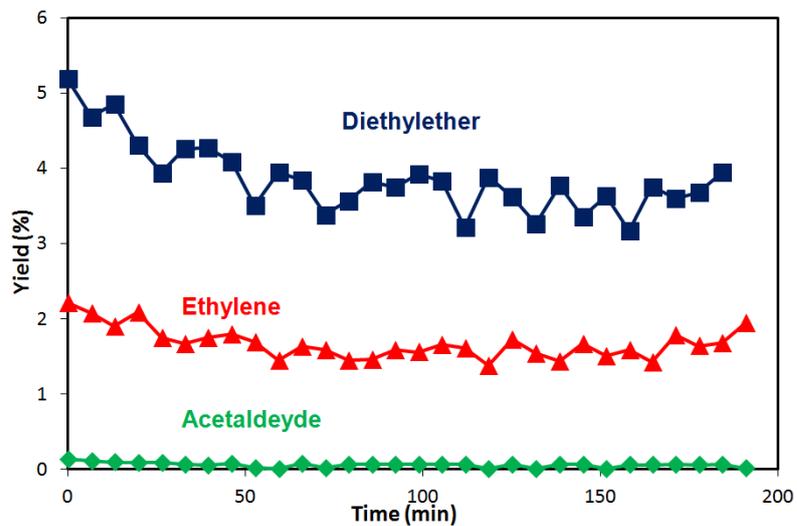


Fig. 3.7 – Reazione in fase gas con etanolo e Nb/P/O 800°C

Come atteso, in tutte le prove vengono prodotti principalmente dietilere ed etilene, e acetaldeide come sottoprodotto; indice del fatto che i catalizzatori presi in esame presentano caratteristiche acide adatte alla disidratazione.

Si osserva che per tutti i sistemi catalitici il prodotto principale risulta essere il dietilere, dovuto all'interazione tra le molecole di etanolo adsorbite sulla superficie del catalizzatore.

Le prove effettuate con niobio fosfato mostrano una maggiore attività per la reazione di disidratazione dell'etanolo rispetto allo zirconio fosfato; essendo l'acidità di Brønsted quella necessaria per la disidratazione, si può affermare che il niobio fosfato presenta una forza acida di tipo Brønsted maggiore.

Combinando i risultati così ottenuti con quelli della prova precedente (paragrafo 3.1.5), possiamo affermare che il niobio fosfato presenta un rapporto di acidità Brønsted/Lewis maggiore rispetto a quello presente nello zirconio fosfato.

3.2 Studio dei sistemi catalitici zirconio fosfato e niobio fosfato – Zr/P/O e Nb/P/O

I risultati delle prove di reattività catalitica (vedi paragrafo 2.3), condotte in funzione del tempo di reazione, sono espressi in termini di conversione della biomassa e di resa complessiva in monosaccaridi o in glucosio e di resa in prodotti di degradazione.

3.2.1 Idrolisi di lignocellulosa

In figura 3.8 vengono mostrati i risultati ottenuti dall'idrolisi di lignocellulosa con zirconio fosfato.

Risultati e discussione

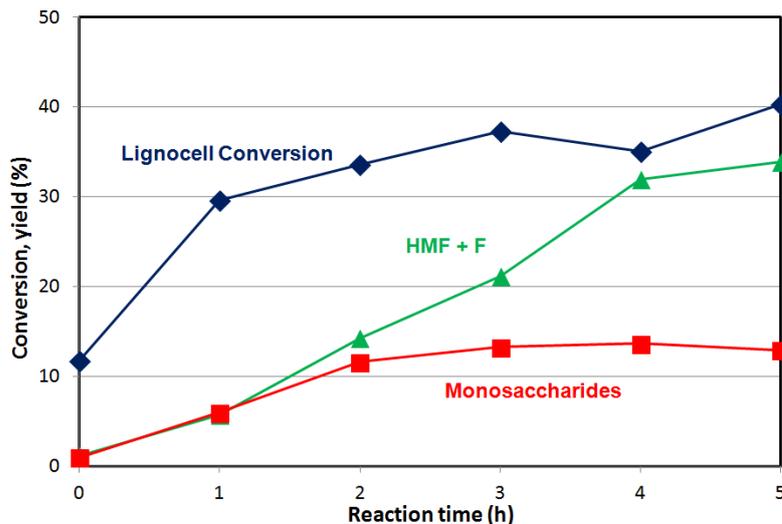


Fig. 3.8 – Idrolisi lignocellulosa. Zr/P/O 2,5g, biomassa 2,5g, 50 mL di H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena.

Dall'analisi dei dati così ottenuti si può osservare che:

- la conversione della lignocellulosa cresce progressivamente all'aumentare del tempo di reazione fino ad un massimo del 40%, raggiunto dopo 5 ore di reazione;
- la resa complessiva in monosaccaridi raggiunge un massimo del 13,6% dopo 4 ore di reazione, mentre la resa in prodotti di degradazione, HMF e furfurale, presenta il 33,8%, dopo 5 ore di reazione.

I monosaccaridi formati sono principalmente quelli derivanti dall'idrolisi dell'emicellulosa, ovvero xilosio, arabinosio e galattosio (pentosi), e conseguentemente, il furfurale è il principale prodotto di degradazione formato (30% dopo 5 ore); risulta comunque buona l'idrolisi della frazione cellulosica (resa in glucosio 3%).

Nelle figure 3.9 e 3.10 sono riportati invece i risultati ottenuti dall'idrolisi di lignocellulosa rispettivamente con niobio fosfato non calcinato e niobio fosfato calcinato a 400°C.

Risultati e discussione

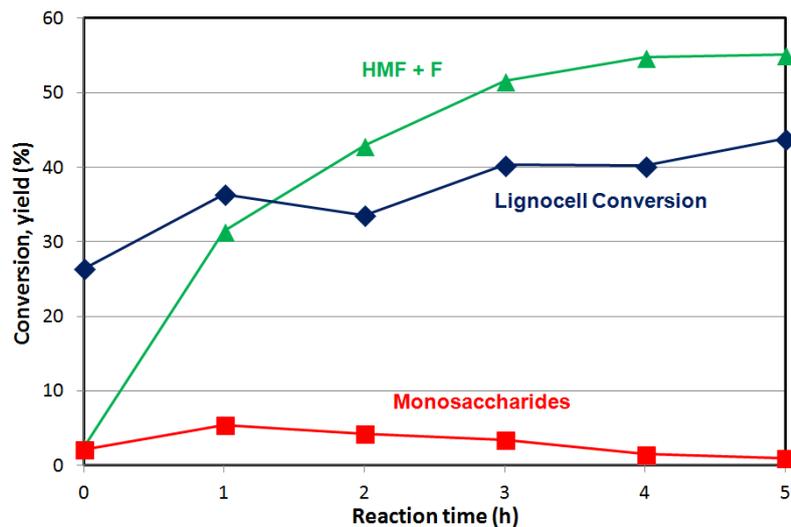


Fig. 3.9 – Idrolisi lignocellulosa. Nb/P/O non calcinato 2,5g, biomassa 2,5g, 50 mL di H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena.

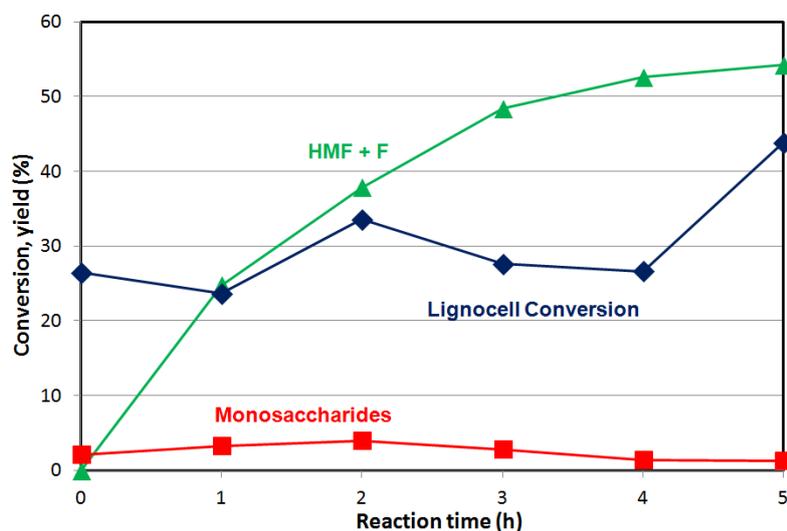


Fig. 3.10 – Idrolisi lignocellulosa. Nb/P/O 400°C 2,5g, biomassa 2,5g, 50 mL di H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena.

Dall'analisi dei dati così ottenuti si può osservare che i due sistemi catalitici presentano prestazioni pressoché identiche, in particolare:

- la conversione della lignocellulosa raggiunge, dopo 5 ore di reazione, un valore intorno al 42%;
- la resa complessiva in monosaccaridi raggiunge il 5% a tempi di reazione bassi, mentre la resa in prodotti di degradazione, HMF e furfurale, aumenta progressivamente all'aumentare del tempo di reazione, raggiungendo, dopo 5 ore di reazione, il 55%;

Risultati e discussione

I monosaccaridi formati sono principalmente i pentosi derivanti dall'idrolisi della frazione emicellulosica, mentre risulta essere bassa la frazione cellulosica attaccata (resa in glucosio 0,9%).

Confrontando perciò i risultati ottenuti con i diversi sistemi catalitici nell'idrolisi di lignocellulosa si può osservare che, i valori e l'andamento in funzione del tempo di reazione della conversione, sono pressoché identici.

Le differenze tra niobio fosfato e zirconio fosfato riguardano invece le rese relative alla trasformazione in monosaccaridi e alla successiva formazione dei prodotti di degradazione. Il niobio fosfato, rispetto allo zirconio fosfato, presenta rese più basse in monosaccaridi, con i massimi di resa raggiunti a tempi di reazione bassi; mentre risultano essere molto più elevate le rese in prodotti di degradazione, quasi esclusivamente furfurale.

Poiché lo zirconio fosfato è risultato più acido dalle prove di caratterizzazione condotte, ci si aspetterebbe una maggiore attività di questo catalizzatore rispetto a quelli a base di niobio fosfato, sia nella fase di idrolisi a dare monosaccaridi, che nella successiva fase di decomposizione acido catalizzata. Invece, risulta essere maggiormente selettivo in zuccheri. Questo deriva, probabilmente, dalle diverse caratteristiche acide dei due sistemi catalitici studiati, in particolare la selettività risulta essere funzione del rapporto di acidità Brønsted/Lewis³⁷:

- lo zirconio fosfato presenta un rapporto di acidità Brønsted/Lewis minore, che permette di avere una buona selettività in monosaccaridi. Questa caratteristica permette, inoltre, di idrolizzare sia la frazione emicellulosica che quella cellulosica;
- il niobio fosfato, invece, presenta un rapporto di acidità Brønsted/Lewis maggiore, responsabile di un'eccessiva interazione con i monosaccaridi formati tale da convertirli rapidamente nei prodotti di degradazione (furfurale e HMF), anziché rilasciarli in fase acquosa. Questo tipo di acidità permette quasi esclusivamente di idrolizzare la frazione emicellulosica, lasciando praticamente intatta quella cellulosica.

3.2.2 Idrolisi di cellulosa microcristallina (Avicel PH101)

Le prove di idrolisi della cellulosa microcristallina sono state effettuate con tempi di reazione più lunghi, fino a 24 ore, a parità delle altre condizioni operative; questa scelta è stata resa opportuna dopo aver osservato che, dopo 5 ore di reazione, la conversione della cellulosa e le rese in glucosio e in HMF erano basse, ma presentavano un andamento crescente.

In figura 3.11 vengono mostrati i risultati ottenuti dall'idrolisi di cellulosa microcristallina tramite l'utilizzo di zirconio fosfato.

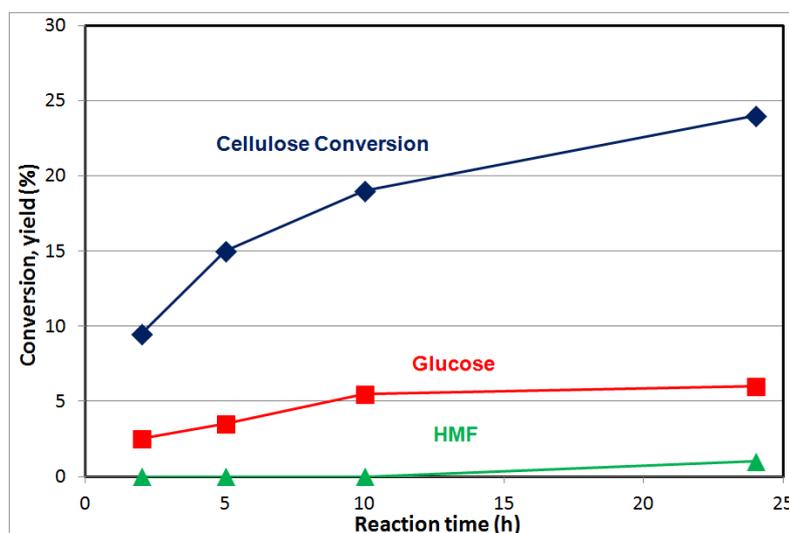


Fig. 3.11 – Idrolisi cellulosa microcristallina. Zr/P/O 2,5g, biomassa 2,5g, 50 mL di H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena.

La conversione della cellulosa e la resa in glucosio, anche dopo 24 ore di reazione, sono relativamente basse, rispettivamente del 24% e del 6%. Di conseguenza anche la resa in HMF, derivante dalla degradazione del glucosio risulta molto bassa, intorno all'1%.

Questi risultati sono dovuti all'elevata cristallinità e al gran numero di legami a idrogeno presenti nella struttura della cellulosa (vedi paragrafo 1.1.2), che rendono difficile l'idrolisi dei legami 1,4- β -glicosidici.

Nelle figure 3.12 e 3.13 sono riportati i risultati ottenuti dall'idrolisi della cellulosa microcristallina ottenuti rispettivamente con niobio fosfato calcinato a 400°C e niobio fosfato calcinato a 800°C.

Risultati e discussione

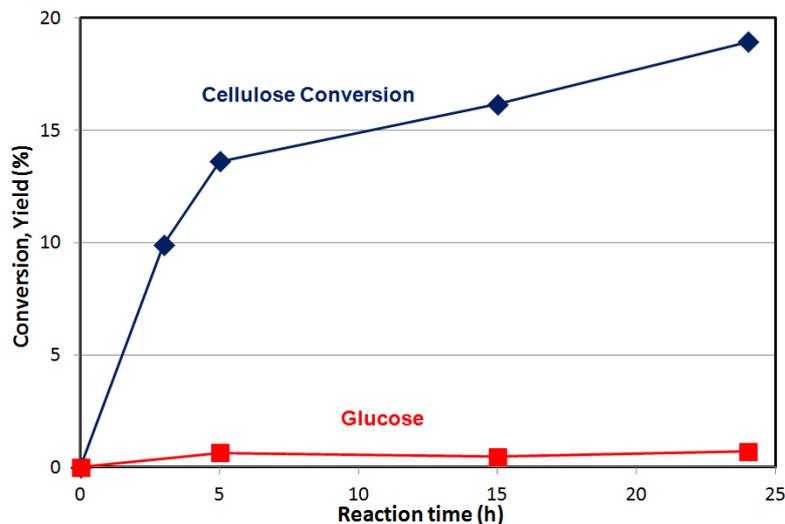


Fig. 3.12 – Idrolisi cellulosa microcristallina. Nb/P/O 400°C 2,5g, biomassa 2,5g, 50 mL di H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena.

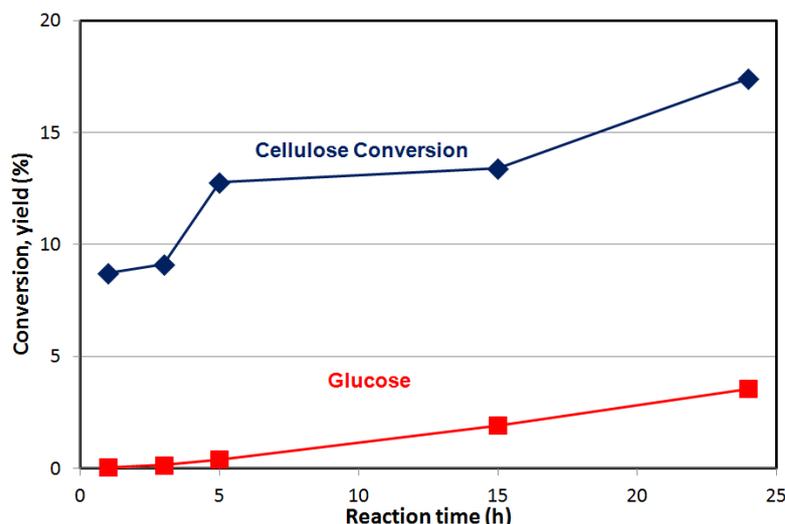


Fig. 3.13 – Idrolisi cellulosa microcristallina. Nb/P/O 800°C 2,5g, biomassa 2,5g , 50 mL di H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena.

Il test effettuato con niobio fosfato calcinato a 400°C mostra una conversione del 19% dopo 24 ore, con una resa in glucosio pressoché costante intorno allo 0,6%. Da questa prova si nota la maggiore attività dello zirconio fosfato nell'idrolisi della cellulosa microcristallina, in quanto presenta maggiore conversione della cellulosa, maggiore resa in glucosio e in HMF a parità di tempo di reazione.

I risultati ottenuti con il niobio fosfato calcinato a 800°C si differenziano da quelli visti con il niobio fosfato calcinato a 400°C sia in termini di conversione (17% dopo 24 ore) sia per la resa in glucosio (3,6% dopo 24 ore); queste differenze dipendono molto probabilmente dalla diversa temperatura di calcinazione: la calcinazione a temperatura

maggiore comporta una diminuzione dell'area superficiale, con conseguente diminuzione della conversione, e della concentrazione dei siti acidi di tipo Brønsted, aumentando così la resa in zuccheri.

Da notare, per tempi di reazione superiori alle 15 ore, la comparsa di residui carboniosi sul catalizzatore che vanno ad influire sull'attività del catalizzatore.

3.2.3 Idrolisi di cellulosa pretrattata (Avicel BM)

In seguito ai risultati ottenuti dalle prove catalitiche di idrolisi della cellulosa microcristallina riportate nel paragrafo 3.2.2, si è deciso di ripetere i test catalitici dopo aver sottoposto la cellulosa microcristallina ad un pretrattamento in mulino a palle di 48 ore, in modo tale da ridurne la cristallinità e renderla così più facilmente attaccabile.

I risultati dell'idrolisi utilizzando come catalizzatore lo zirconio fosfato vengono mostrati nella figura 3.14.

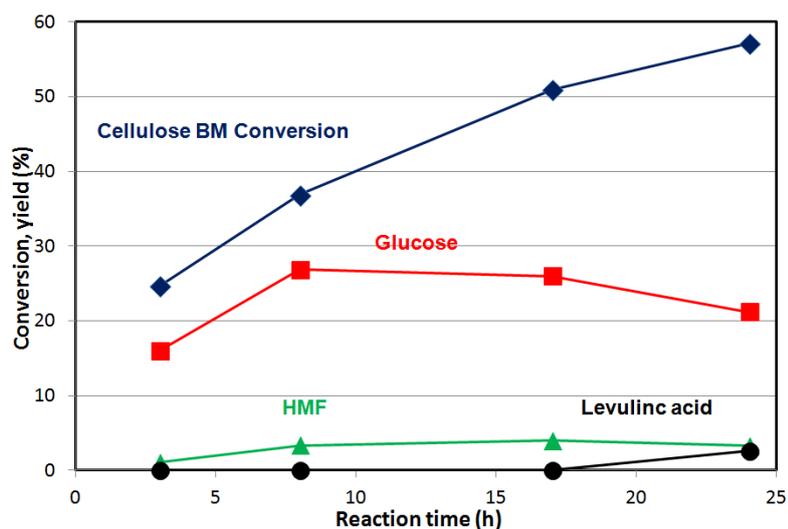


Fig. 3.14 – Idrolisi cellulosa BM. Zr/P/O 2,5g, biomassa 2,5g, 50 mL di H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena.

Come da previsione, si sono ottenuti risultati migliori rispetto all'idrolisi della cellulosa microcristallina; infatti si osserva che:

- la conversione della cellulosa passa da un valore del 24% dopo 24 ore di reazione della prova precedente, ad un valore del 57%, sempre per lo stesso tempo di reazione, dopo il pretrattamento;
- la resa in glucosio presenta un massimo del 26,8% (invece del 6% ottenuto dalla cellulosa microcristallina) dopo 8 ore di reazione e poi cala in concomitanza della formazione dei prodotti di degradazione del glucosio; anche la resa in HMF

Risultati e discussione

migliora leggermente passando dall'1% al 4%, ma con la cellulosa pretrattata il massimo si ottiene dopo 17 ore di reazione invece che 24 ore come nel caso della cellulosa microcristallina.

- inoltre, dopo 24 ore di reazione, contemporaneamente alla diminuzione di HMF si ha formazione di acido levulinico con resa del 2,6%.

Nelle figure 3.15, 3.16 e 3.17 vengono mostrati i risultati dell'idrolisi della cellulosa pretrattata rispettivamente con niobio fosfato non calcinato, niobio fosfato calcinato a 400°C e niobio fosfato calcinato a 800°C.

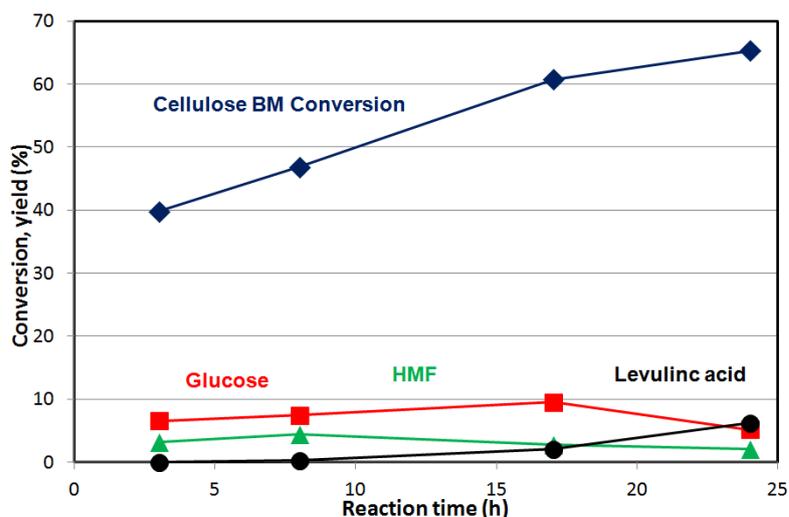


Fig. 3.15 – Idrolisi cellulosa BM. Nb/P/O non calcinato 2,5g, biomassa 2,5g, 50 mL di H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena.

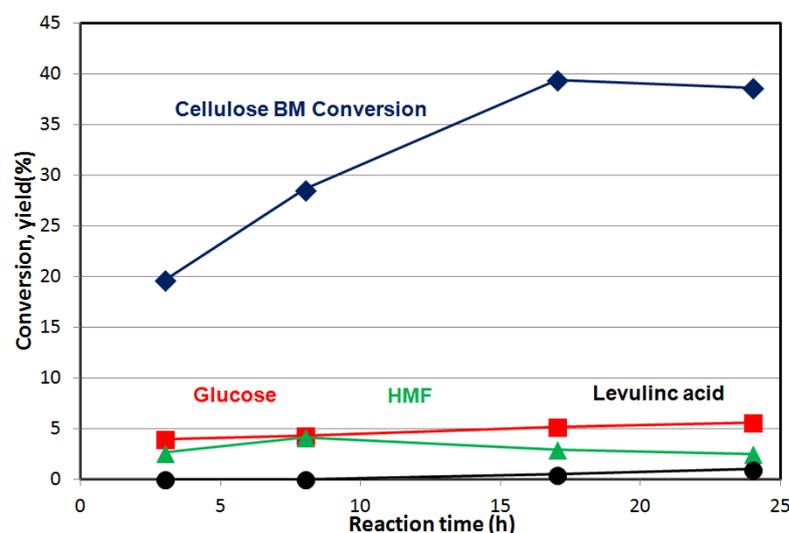


Fig. 3.16 – Idrolisi cellulosa BM. Nb/P/O calcinato a 400°C 2,5g, biomassa 2,5g, 50 mL di H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena.

Risultati e discussione

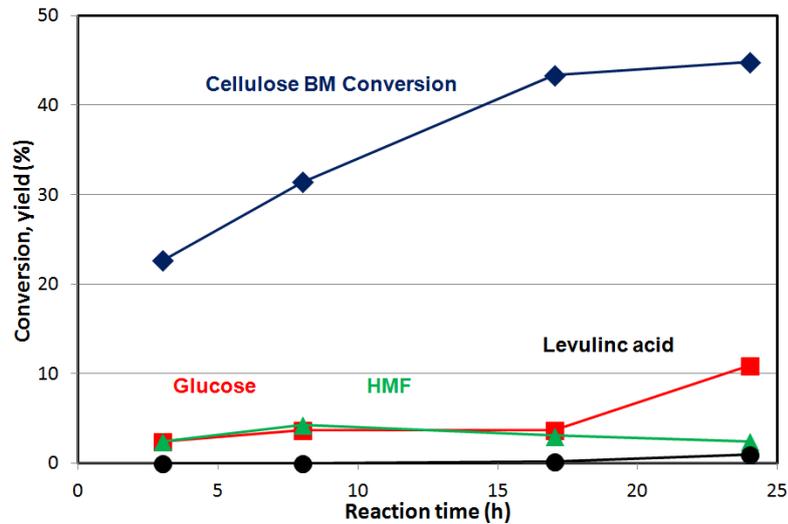


Fig. 3.17 – Idrolisi cellulosa BM. Nb/P/O a 800°C 2,5g, biomassa 2,5g , 50 mL di H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena.

Dall'analisi dei dati così ottenuti si può osservare che:

- la conversione ottenuta tramite l'utilizzo del niobio fosfato non calcinato è superiore a quella ottenuta con zirconio fosfato, raggiungendo il 65% dopo 24 ore di reazione; mentre per i due catalizzatori calcinati la conversione è circa il 40%;
- come per l'idrolisi della cellulosa microcristallina, il niobio fosfato sia calcinato che non calcinato risulta poco attivo nell'idrolisi della cellulosa pretrattata, in quanto niobio fosfato non calcinato, calcinato a 400°C e calcinato a 800°C presentano rispettivamente rese in glucosio del 9% (dopo 17 ore), del 6% (dopo 24 ore) e del 11% (dopo 24 ore); nonostante le basse rese in glucosio, vengono però prodotte praticamente le stesse quantità di HMF (massimo al 4%) ottenute tramite l'utilizzo dello zirconio fosfato;
- inoltre, per tempi di reazione lunghi, viene prodotto anche acido levulinico e, con il niobio fosfato non calcinato, si ottiene una resa del 6,2%, che è superiore a quella ottenuta con lo zirconio fosfato.

Le tre prove effettuate su cellulosa pretrattata tramite l'utilizzo dei catalizzatori a base di niobio fosfato evidenziano i comportamenti dei tre sistemi catalitici notati delle prove su cellulosa microcristallina, ciò è dovuto alla maggiore facilità di idrolisi della cellulosa pretrattata. Quindi passando dal sistema catalitico non calcinato a quello calcinato a temperatura maggiore si ha la conferma di: diminuzione della conversione dovuta al calo di area superficiale passando ai catalizzatori calcinati, aumento della resa in zuccheri,

Risultati e discussione

dovuto alla diminuzione della concentrazione dei siti acidi di tipo Brønsted, e conseguente calo delle rese in prodotti di degradazione.

Rispetto allo zirconio fosfato, quindi, la scarsa capacità di idrolisi della frazione cellulosica, da parte del niobio fosfato sia calcinato che non, è dovuta al tipo di acidità che caratterizza questi catalizzatori, ossia dal rapporto di acidità Brønsted/Lewis più elevato.

Infatti, questi sistemi catalitici sono in grado di interagire con i legami glicosidici presenti nella cellulosa pretrattata, ma, come visto in precedenza non favoriscono l'idrolisi selettiva a glucosio, bensì la formazione di sottoprodotti, quali probabilmente residui pesanti (umine). In aggiunta a ciò, il poco glucosio che si forma subisce degradazione a HMF, e poi fino ad acido levulinico.

Inoltre, si nota la comparsa di residui carboniosi sulla superficie esterna dei catalizzatori utilizzati e che la formazione di umine aumentano al crescere del tempo di reazione, andando progressivamente a influire negativamente sull'efficienza del processo.

3.3 Idrolisi di biomassa con zirconio fosfato come catalizzatore

Le diverse biomasse studiate sono principalmente composte dalla frazione cellulosica, quindi si è scelto di utilizzare come sistema catalitico lo zirconio fosfato per la maggiore attività e selettività mostrata nella trasformazione di cellulosa in monosaccaridi rispetto al niobio fosfato, come riportato nelle prove dei paragrafi 3.2.2 e 3.2.3.

Le biomasse studiate derivano tutte da scarti agricoli:

- Fusto di topinambur:
- Fusto di canapa
- Fusto di panico
- Miscanto: destinato alla produzione di biomassa
- Fusto di sorgo
- Arundo

Inizialmente, è stata condotta una prova catalitica di idrolisi su tutti i tipi di biomassa con un tempo di reazione di un'ora. In figura 3.18 vengono mostrati i risultati ottenuti dalla prova preliminare.

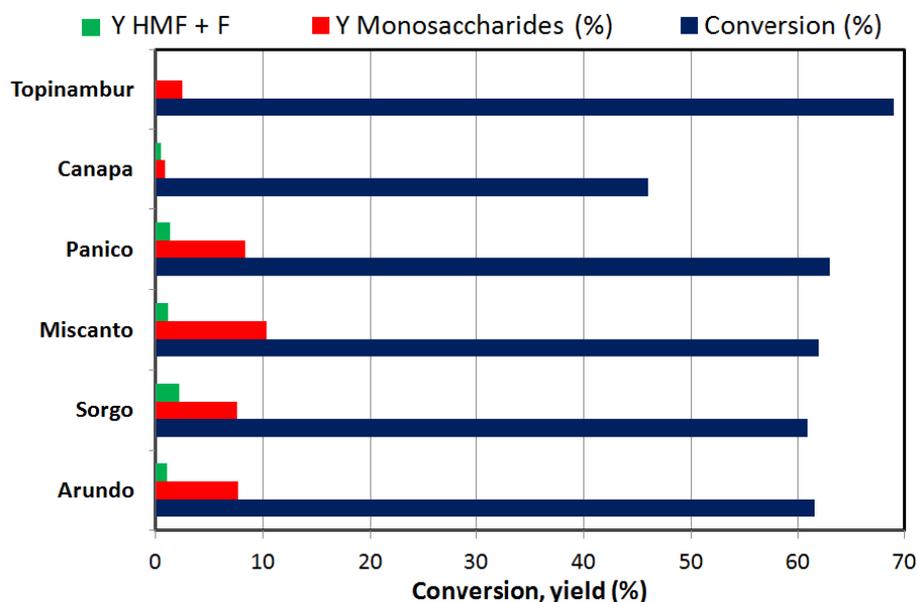


Fig. 3.18 - Idrolisi di biomasse. Zr/P/O 0,3g, biomassa 0,3g , 40 mL di H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena, t=1h.

Risultati e discussione

Le conversioni ottenute sono superiori al 60% quindi, ad esclusione della canapa che presenta una conversione del 46%, queste biomasse risultano facilmente idrolizzabili già dopo una sola ora di reazione.

Le rese in monosaccaridi, HMF e furfurale variano a seconda della biomassa considerata a causa della loro diversa composizione in cellulosa, emicellulosa e lignina, che è mostrata in tabella 3.1.

Biomassa	NDF (%)	ADF (%)	Emicellulosa(%)	Cellulosa (%)	Lignina (%)
Sorgo			27,84	35,69	6,48
Miscanto	72,41	42,81	29,61	35,17	7,46
Canapa	30,6	30,5	15,1	62,6	7,4
Panico	74,59	42,35	32,24	35,74	6,3
Arundo	71,09	46,53	24,56	36,34	9,39
Topinambur	29,57	22,1	7,47	15,97	6,1

Tabella 3.1 – Composizione delle biomasse. NDF: residuo o frazione insolubile dopo ebollizione in una soluzione detergente neutra. Misura cellulosa, emicellulosa, lignina, silice, tannini e cutine.

ADF: componente fibrosa rappresentata dalla porzione meno digeribile.

Include lignina, cellulosa, silice e forme insolubili di azoto.

In seguito alla prova preliminare, è stato eseguito lo studio dell'effetto del tempo di reazione sull'idrolisi dei fusti di panico, utilizzando il zirconio fosfato come catalizzatore.

La scelta di effettuare lo studio approfondito sul solo panico è dovuta, oltre alle prestazioni ottenute dall'utilizzo di questa biomassa, al rapporto tra cellulosa ed emicellulosa (molto vicino ad uno) contenuto nel legno. In questo modo possiamo determinare quale frazione, tra quella cellulosa e quella emicellulosica, viene idrolizzata preferibilmente dallo zirconio fosfato.

I risultati ottenuti sono mostrati in figura 3.19.

Risultati e discussione

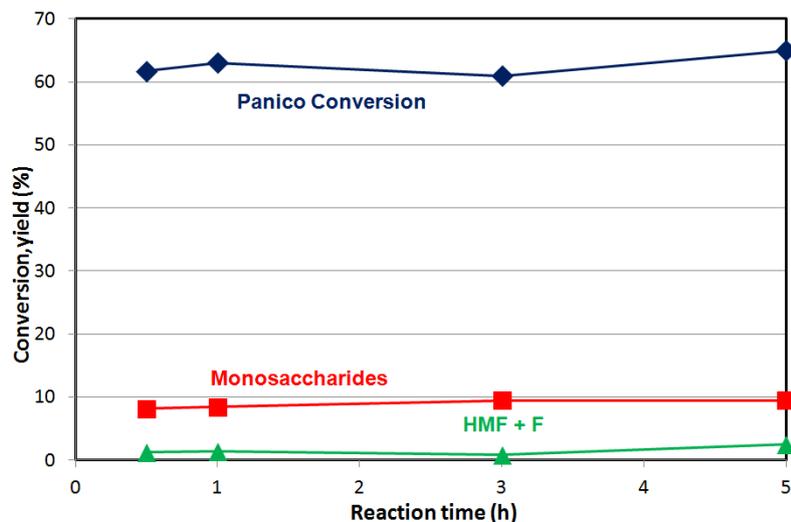


Fig. 3.19 – Idrolisi di fusti di panico. Zr/P/O 0,3g, biomassa 0,3g, 40 mL H₂O.
Condizioni di reazione: T=150°C, P autogena.

Paragonando i valori della conversione e delle rese ottenute dopo 1 ora e dopo 5 ore di reazione non si nota un gran miglioramento.

La conversione aumenta soltanto di un 2%, mentre la resa in monosaccaridi e HMF e furfurale aumentano entrambe di un 1%.

Per determinare quale frazione viene idrolizzata più facilmente dallo zirconio fosfato sono state graficate le rese dei monosaccaridi ottenuti in funzione del tempo di reazione (vedi figura 3.20).

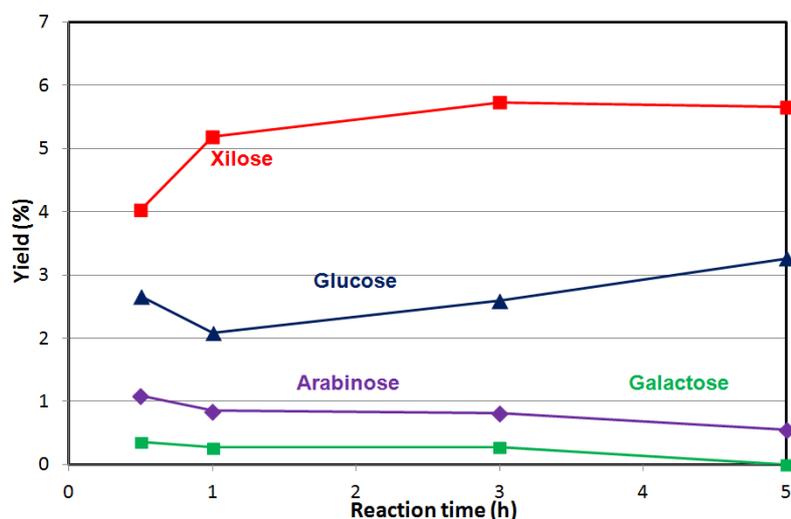


Fig. 3.20 – Rese dei monosaccaridi derivanti dall'idrolisi dei fusti di panico con Zr/P/O.

Si può osservare che la resa maggiore si ottiene per i monosaccaridi derivanti da emicellulosa (xilosio, arabinosio e mannosio) e ciò è dovuto alla maggiore facilità con

Risultati e discussione

cui viene idrolizzata questa frazione rispetto alla cellulosa; ma dopo 3 ore di reazione, queste rese iniziano a calare per la degradazione dei rispetti monosaccardi a furfurale.

Al contrario, il glucosio presenta un andamento crescente all'aumentare del tempo di reazione, in quanto l'idrolisi della frazione cellulosica richiede maggior tempo.

CAPITOLO 4

Conclusioni

Dallo studio dei diversi sistemi catalitici, abbiamo riscontrato sostanziali differenze tra il sistema Zr/P/O e il sistema Nb/P/O.

Nell'idrolisi di lignocellulosa le differenze tra niobio fosfato e zirconio fosfato riguardano le rese relative alla formazione di monosaccaridi e alla successiva formazione dei prodotti di degradazione. Con il niobio fosfato abbiamo ottenuto rese più basse in monosaccaridi, con i relativi massimi raggiunti a tempi di reazione bassi; mentre risultano essere molto più elevate le rese in prodotti di degradazione, in particolare quasi esclusivamente furfurale. Invece lo zirconio fosfato risulta essere maggiormente selettivo in zuccheri. Questo dipende dalle diverse caratteristiche acide dei due sistemi catalitici, in particolare la selettività risulta essere funzione del rapporto di acidità Brønsted/Lewis. Lo zirconio fosfato presenta un rapporto di acidità Brønsted/Lewis minore, che gli permette di ottenere una buona selettività in monosaccaridi e che facilita l'idrolisi della frazione cellulosica, oltreché quella emicellulosica.

Il niobio fosfato, al contrario, presenta un rapporto di acidità Brønsted/Lewis maggiore, che porta il sistema ad avere un'eccessiva interazione con i monosaccaridi formati tale da convertirli rapidamente in prodotti di degradazione. Inoltre, questo tipo di acidità permette quasi esclusivamente di idrolizzare la frazione emicellulosica, lasciando praticamente intatta quella cellulosica.

Nell'idrolisi della cellulosa microcristallina abbiamo riscontrato l'effettiva difficoltà dei sistemi catalitici nella sua idrolisi; infatti, sia la conversione che le rese in glucosio e prodotti di degradazione risultano esigue.

Abbiamo comunque riscontrato una maggiore attività dello zirconio fosfato nella trasformazione della cellulosa microcristallina, in quanto presenta maggiore conversione della cellulosa e maggiore resa in glucosio, a parità di tempo di reazione.

Mentre il sistema Nb/P/O presenta difficoltà nel trasformare la frazione cellulosica. Inoltre, all'aumentare della temperatura di calcinazione del sistema Nb/P/O, si riscontra una diminuzione dell'area superficiale che porta ad una diminuzione della conversione ed un aumento della resa in zuccheri, dovuto probabilmente ad una perdita in termini di concentrazione di siti acidi di tipo Brønsted.

Conclusioni

Nello studio della trasformazione della cellulosa pretrattata si sono ottenuti risultati migliori rispetto all'idrolisi della cellulosa microcristallina con tutti i sistemi catalitici presi in esame. Ciò è dovuto alla diminuzione di cristallinità della cellulosa, che comporta una più facile accessibilità dei legami 1,4- β -glicosidici. Grazie a questa prova abbiamo confermato tutti i risultati ottenuti in precedenza.

Il sistema Nb/P/O, rispetto allo zirconio fosfato, presenta una scarsa capacità di idrolisi della frazione cellulosica, dovuta al tipo di acidità caratterizzante questi catalizzatori, ossia dal maggiore rapporto di acidità Brønsted/Lewis.

Infatti, questi sistemi catalitici riescono ad interagire con i legami glicosidici presenti nella cellulosa pretrattata, ma non favoriscono l'idrolisi selettiva a glucosio, bensì la formazione di sottoprodotti pesanti. Inoltre, il poco glucosio formato subisce degradazione a HMF, e poi fino ad acido levulinico.

Passando dal sistema catalitico non calcinato a quello calcinato a temperatura maggiore, si conferma la diminuzione della conversione, dovuta al calo di area superficiale e l'aumento della resa in zuccheri, dovuto alla diminuzione della concentrazione dei siti acidi di tipo Brønsted, con conseguente calo della formazione di prodotti di degradazione.

Nello studio del sistema Zr/P/O per la conversione di biomassa derivante da scarti agricoli, abbiamo riscontrato una buona attività in termini di conversione su tutte le biomasse; le differenze riguardano i valori di rese in monosaccaridi e in prodotti di degradazione, i quali dipendono dalla ~~loro~~ diversa composizione in cellulosa, emicellulosa e lignina della biomassa di partenza.

In seguito allo studio dell'idrolisi del panico, si può affermare la necessità di lavorare con tempi di reazione maggiori, perché la resa in glucosio in funzione del tempo presenta un andamento crescente.

In seguito ai risultati ottenuti sarebbe interessante lo studio del sistema Nb/P/O, per poter verificare se la sua acidità prevalentemente di tipo Brønsted e la sua scarsa attività verso la frazione cellulosica, possa permettere o meno la produzione selettiva di prodotti di degradazione.

Bibliografia

- 1 Van de Vyver S., Peng L., Geboers J., Schepers H., De Clippel F., Gommaes C.J., Goderis B., Jacobs P.A., Sels B.F., *Green Chemistry* 2011, 12, 1560-1563.
- 2 Juben N. Chheda, George W. Huber, and James A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 7164-7183.
- 3 Lucian A. L., Dimitris S. A., Lambrini A., Armindo R. G., *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 960-970.
- 4 Rinaldi R., Schüth F., *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 610-626.
- 5 Dhepe P.L., Fukoka A., *ChemSusChem*, **2008**, 1, 969-975.
- 6 Van de Vyver S., Geboers J., Jacobs P.A., Sels B.F., *ChemCatChem* **2011**, 3, 82-94.
- 7 Kumar P., Barret D.M., Delwiche M.J., Stroeve P., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 3713- 3729
- 8 Hayes D.J., Ross J., Hayes M.H.B., Fitzpatrick S., **Biorefineries – Industrial processes and products**. Wiley; **2006**: 139-164.
- 9 Marzioletti T., Valenzuela Olarte M.B., Sievers C., Hoskins T.J.C., Agrawal P.K., Jones C.W., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 7131-7140.
- 10 Kobayashi H., Ito Y., Komanoya T., Hosaka Y., Dhepe P.L., Kasai K., Hara K., Fukuoka A., *ChemSusChem* **2010**, 440-443.
- 11 Yang B., Dai Z., Ding S.Y., Wyman C.E., *Biofuels* **2011**, 2(4), 421-450.
- 12 Henrissat B., Cellulases and their interaction with cellulose. *Cellulose* **1994**, 1, 169-96.
- 13 Knowles J., Lehtovaara P., Teeri T., Cellulase families and their genes. *Trends Biotechnol* **1987**, 5, 255-261.
- 14 Lynd L.R., Wemer P.J., Zyl WHV, Pretorius IS. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2002**, 66 , 506-77.
- 15 Teeri T.T., Crystalline cellulose degradation: new insight into the function of cellobiohydrolases. *Trends Biotechnol.* **1997**, 15, 160-167.
- 16 Wood T.M., Garica-Campayo V., Enzymology of cellulose degradation. *Biodegradation* **1990**, 1, 147-161.
- 17 Zhang Y.H.P., Lynd L.R., Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. *Biotechnol. Bioeng.* **2004**, 88, 797-824.

-
- 18 Zhang Y.H.P., Cui J.B., Lynd L.R., Kuang L.R., Atransition, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 644-648.
- 19 Maedaa R.N., Serpab V.I., Alves Lima Rochaa V., Aparecida Alves Mesquitab R., Melo Santa Annac L.M., Machado de Castroc A., Driemeierd C.E., Nei Pereira Jr., Polikarpovb I., *Process Biochemistry* **2011**, 46, 1196-1201.
- 20 Cooper, *Chem. Eng.* **1999**, 106, 35.
- 21 Tolan J.S., in: B. Kamm, Gruber V.R., Kamm M., **Biorefineries: Industrial Processes and Products**, Wiley, **2005**, 1, 193.
- 22 Onda A., Ochi T., Yanagisawa K., *Green Chemistry* **2008**, 10, 1033-1037.
- 23 Onda A., Ochi T., Yanagisawa K., *Top. Catal.* **2009**, 52, 801-807.
- 24 Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12787-12793.
- 25 Kitano M., Yamaguchi D., Satoshi S., Nakajima K., Kato H., Hayashi S., Hara M., *Langmuir* **2009**, 25, 5068-5075.
- 26 Yamaguchi D., Kitano M., Suganuma S., Nakajima K., Kato H., Hara M., *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 3181-3188.
- 27 Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M., *Solid State Sci.* **2010**, 12, 1029-1034.
- 28 Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T., *Chem. Comm.* **2010**, 46, 6935-6937.
- 29 Lai D.M., Deng L., Li J., Liao B., Guo Q.X., Fu Y., *ChemSusChem* **2011**, 4, 55-58.
- 30 Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M., *American Chemical Society*.
- 31 Zhou C.H., Xia X., Lin C.X., Tong D.S., Beltramini J., *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 5588-5617.
- 32 Tan X., Deng W., Liu M., Zhang Q., Wang Y., *Chem. Commun.* **2009**, 7179-7181.
- 33 Lee J.M., Kim Y.C., Hwang I.T., Park N.J, Hwang Y.K., Chang J.S., Hwang J.S., *Biofuels, bioproducts and biorefineries*, Wiley, **2008**, 2, 438-454.
- 34 Sushil K., Patil R., Lund C.R.F., *Energy & Fuels* **2011**, 25, 4745-4755.
- 35 Gliozzi G, Innorta A., Mancini A., Bortolo R., Perego C., Ricci M., Cavani F., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2014**, 145, 24-33.

Bibliografia

- 36 Armaroli T., Busca G., Carlini C., Giuttari M., Raspolli Galletti A.M., Sbrana G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, 151, 233-243.
- 37 Weingarten R., Kim Y.T., Tompsett G.A., Fernández A., Han K.S., Hagaman E.W., Conner Jr. Wm.C., Dumesic J.A., Huber G.W., *Journal of Catalysis* **2013**, 304, 123-124.