

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

Trasformazione di arabinosio a composti  
chimici mediante ossidazione catalitica

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Luca Iozzelli

**RELATORE**

Prof. Fabrizio Cavani

**CORRELATORE**

Prof. Sébastien Paul

**Sessione III**

---

**Anno Accademico 2012-2013**

---



## *Indice*

---

<b><i>Introduzione</i></b>	<b>5</b>
1.1   La biomassa ed i processi alternativi	5
1.2   Le bioraffinerie	10
1.2.1   Fermentazione	10
1.2.2   Trattamenti termici	12
1.2.3   Idrolisi	13
1.2.4   Disidratazione	15
1.2.5   Isomerizzazione	15
1.2.6   Reforming	16
1.2.7   Condensazione aldolica	17
1.2.8   Ossidazione catalitica	17
1.2.9   Idrogenazione	18
1.3   Prodotti di bioraffineria	20
1.4   La produzione di furfurale	23
1.5   Ossidazione del furfurale	29
1.6   Catalizzatori a base di oro	31
1.7   Obbiettivi del progetto di tesi	33
<b><i>Parte Sperimentale</i></b>	<b>35</b>
2.1   Simbologia utilizzata	35
2.2   Strumentazione analitica	37
2.3   Disidratazione arabinosio	38
2.3.1   Blank test	39
2.3.2   Disidratazione catalitica	40
2.3.3   Leaching test	41
2.3.4   Prove di riciclo	43
2.3.5   Prove di rigenerazione	44

2.4	Sintesi catalizzatori	45
2.4.1	Sintesi per impregnazione	45
2.4.2	Riduzione con glucosio	46
2.4.3	Apparecchiature microstrutturate	48
2.5	Caratterizzazione	52
2.6	Ossidazione del furfurale	59
2.6.1	Meccanismo di reazione	63
2.6.2	Ambiente bifasico	66
2.7	Reazione one-pot	69
 <i>Conclusioni</i>		 71
 <i>Bibliografia</i>		 73

## *Introduzione*

---

### **1.1 | *La biomassa ed i processi alternativi***

All'inizio del XXI secolo l'umanità si trova di fronte a una grande sfida. Il costante aumento del nostro fabbisogno energetico viene infatti soddisfatto principalmente con un uso indiscriminato delle risorse petrolifere del pianeta che, oltre a causarne un inevitabile esaurimento, provoca un insostenibile inquinamento ambientale. Con lo sviluppo di nuove potenze economiche, inoltre, anche la necessità di carburanti cresce rapidamente. Secondo uno studio effettuato da Shell, ci si attende che il numero di automobili circolanti triplichi entro il 2050.<sup>1</sup> Parallelamente, molte analisi hanno dimostrato che le riserve petrolifere saranno in grado di fornire carburanti e chemicals solamente per i prossimi 40 anni.<sup>2</sup> Questi cambiamenti hanno più di una ricaduta negativa sulle previsioni del nostro futuro. L'effetto immediato e maggiormente visibile è l'aumento del prezzo del greggio osservato negli ultimi anni. L'impatto ambientale è l'altro fondamentale aspetto negativo nell'utilizzo di petrolio. Di fatto, sfruttando questa materia prima si ha una forte emissione di uno dei principali gas serra che sta contribuendo al riscaldamento globale: l'anidride carbonica. Non è un caso, quindi, che un sempre maggior interesse a livello mondiale abbia investito la ricerca di risorse rinnovabili, tra le quali naturalmente rientrano a pieno titolo le biomasse, dalle quali derivano i biocarburanti e i building blocks prodotti nelle bioraffinerie. I vantaggi a livello ambientale risultano evidenti: la CO<sub>2</sub> prodotta durante la conversione della biomassa in energia viene consumata nella successiva fase di ricrescita e nei fumi derivanti dalla sua ossidazione non sono presenti azoto, ossidi di zolfo e particolato. Lo sfruttamento di biomassa, tuttavia, non ha solo risvolti positivi e innesca comunque alcuni problemi di non facile soluzione. In particolare la sua bassa densità energetica comporta lo sfruttamento di grandi zone dedicate alla coltivazione con un elevato utilizzo di fertilizzanti. Nonostante ciò, la produzione resta disomogenea, condizionata dal

---

<sup>1</sup> [www.shell.com](http://www.shell.com).

<sup>2</sup> BP Statistical Review of Energy, **2006**.

territorio e dai cambiamenti climatici stagionali. Sono queste le ragioni per cui i soli biofuel attualmente prodotti sono gli oli vegetali, spesso utilizzati senza trasformazioni chimiche per il funzionamento di macchinari agricoli. In altri casi, prima del loro utilizzo finale, gli oli vegetali vengono modificati attraverso reazioni che creano una miscela di esteri (comunemente conosciuta come biodiesel) e di etanolo (o bioetanolo) ed i suoi derivati. In periodi recenti, si è aggiunto a questa lista anche il biometano, impiegato soprattutto come carburante per autobus adibiti al trasporto pubblico. Il biometano è prodotto con fermentazione anaerobica di scarti provenienti da allevamenti di bestiame, industrie agroalimentari, o da coltivazioni dedicate, come il mais. Prima del suo utilizzo, come gli altri biofuel, spesso viene miscelato con benzine e diesel in percentuali sempre crescenti, anche se ancora limitate.

Attualmente i biofuel sono suddivisi in tre categorie: prima, seconda e terza generazione. La prima generazione comprende i biocarburanti prodotti a partire da materiale agricolo e al momento è la più utilizzata nei processi industriali, le altre due, invece, racchiudono i derivati da materiali non commestibili, che quindi non entrano in competizione con la distribuzione alimentare. È stato stimato che per soddisfare la richiesta mondiale di biocarburanti sarebbero necessari più di 100 milioni di ettari di terreno adibito a coltivazione, ovvero circa il 7% di tutte le terre coltivabili presenti sul pianeta. La sola Europa, per soddisfare la domanda di biocarburanti del solo 10% del settore dei trasporti, avrebbe bisogno di sfruttare un'area grande il doppio del Belgio. L'aumento degli ettari adibiti alla produzione di biocarburanti a discapito delle colture a scopo alimentare ha portato una diminuzione del cibo disponibile sul mercato, innescando un conseguente aumento dei prezzi. Quindi, se la creazione di biocarburanti da materiale agricolo sembra sostenibile su di un piano ambientale, lascia diversi dubbi da un punto di vista etico e di profitto. Al momento il principale ostacolo da superare per lo sfruttamento dei biofuel è evidentemente quello di non invadere terreni coltivabili, mantenendo al contempo una spesa contenuta e un buon rendimento. La strada intrapresa dalla ricerca per risolvere il problema porta dritta all'utilizzo di biomassa lignocellulosica che non è commestibile e deriva da terre non coltivabili. Sfruttando questo materiale per la produzione di biocarburanti, si renderebbe nullo il dualismo fra il settore alimentare e quello energetico.

La biomassa lignocellulosica è considerata ad oggi il sostituto ideale delle risorse fossili, essendo poco costosa, altamente diffusa ed abbondante. In natura si producono ogni anno 170 miliardi di tonnellate di biomassa per via fotosintetica, di cui il 75% sono

carboidrati<sup>3</sup>, che costituiscono la risorsa rinnovabile più abbondante e sono visti come materiale di partenza per la chimica verde del futuro.<sup>4</sup> La sua produzione avviene attraverso quattro diverse fonti primarie: residui forestali, scarti municipali, residui agricoli, come la bagassa (derivante dalla lavorazione della canna da zucchero), e colture dedicate, come alberi di pioppo (*Miscanthus Giganteus*). La biomassa lignocellulosica è costituita da polimeri a base di carboidrati (cellulosa ed emicellulosa) ed a base di composti aromatici (lignina).

La cellulosa è il polisaccaride più abbondante in natura. È costituita da un gran numero di molecole di glucosio, collegate assieme da legami lineari  $\beta(1-4)$ glicosidici. Il grado di polimerizzazione varia dalle 600 alle 3000 unità, a seconda della tipologia di pianta da cui ha avuto origine.

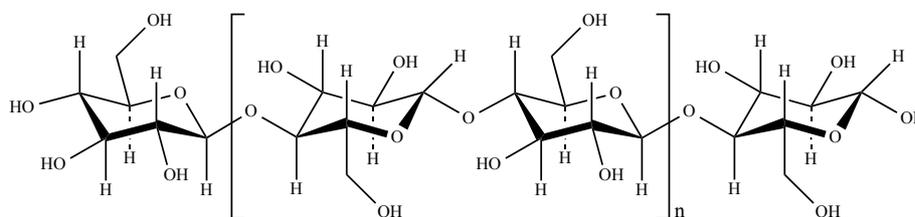


Figura 1.1 - Struttura della cellulosa.

Questa particolare tipologia di legame, assieme alla grande quantità di gruppi ossidrilici presenti, conferisce al polimero elevata idrofilicità, reattività, energia superficiale ed al tempo stesso ottima biodegradabilità. Si ha inoltre una bassa resistenza ad elevate temperature, infatti, la degradazione sopraggiunge prima che si riesca a fondere il polimero. Tale struttura permette la formazione di fibrille, una struttura tridimensionale dove le diverse catene di cellulosa vengono unite assieme da numerosi legami ad idrogeno. L'ordine risultante è tale che si riescono ad ottenere strutture cristalline, intervallate da zone amorfe. In natura, la cellulosa ha il compito principale di conferire forza meccanica alla struttura della piante. È spesso presente assieme a lignina e emicellulosa che concorrono nel fornire un ulteriore rinforzo e una maggiore compattezza. Data la sua abbondanza, i processi che la riguardano sono stati largamente studiati. Dalla cellulosa è nata la prima materia plastica, la celluloido, ottenuta in seguito a parziale nitratura e plastificazione con canfora. L'impiego di nitrato di cellulosa è

<sup>3</sup> L. Hu, *The Royal Society of Chemistry Advances*, **2012**, 2, 11184-11206.

<sup>4</sup> Lichtenthaler F. W., *Account of Chemical Research*, **2002**, 35, 728.

oggi limitato alla fabbricazione di vernici, eccellenti per la finitura lucida e brillante di superfici lisce. Più largo impiego come materie plastiche hanno altri esteri della cellulosa, i quali, secondo il grado di esterificazione, si presentano in una grande varietà di applicazioni. Ad esempio vengono utilizzati per imballi e protezioni che non richiedono resistenza al calore oltre i 70-90°C, ma soprattutto per la produzione di film fotografico di acetato di cellulosa.

Altro componente fondamentale che costituisce la biomassa lignocellulosica è la lignina. La sua struttura è polimerica, caratterizzata da tre unità monomeriche fenilpropioniche, quali gli alcoli p-cumarilico, coniferilico e sinapilico<sup>5</sup>, rappresentati in Figura 1.2.

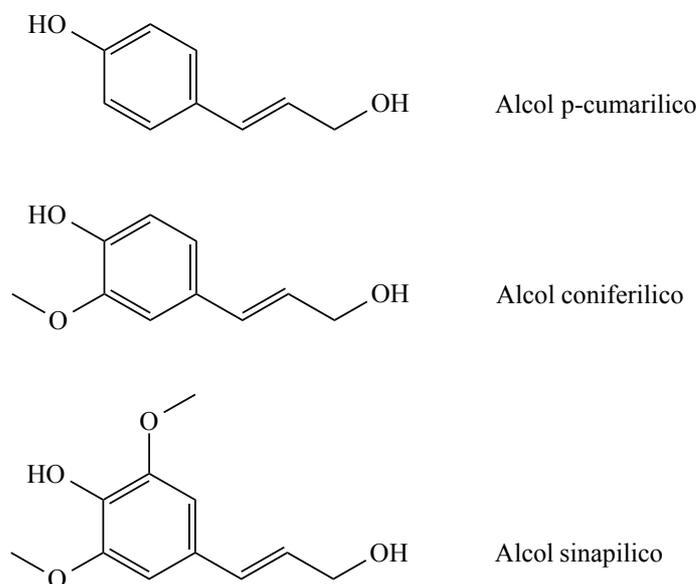


Figura 1.2 - Unità monomeriche componenti la lignina.

Con la sua caratteristica di composto aromatico, la lignina è il secondo polimero organico per abbondanza in natura dopo i polisaccaridi. È un materiale incrostante che copre le fibre vegetali, nelle quali svolge una funzione di cementificazione, conferendo alla pianta compattezza e conseguente resistenza a impatto, compressione e flessione. Inoltre, garantisce numerose funzioni vitali a livello di parete cellulare, consentendo ad esempio il trasporto di nutrienti e acqua attraverso la parete cellulare stessa.

Il terzo maggior componente della biomassa lignocellulosica è l'emicellulosa, che ne costituisce circa il 20-35%.<sup>6</sup> In natura, è uno dei componenti delle pareti delle cellule vegetali, ma è sfruttato anche come materiale di riserva energetica, perché può essere

<sup>5</sup> Gellersted G., Henriksson G., *Lignin: Major Source, Structure and Properties*, in Ref 3, Chapter 9, 201.

<sup>6</sup> E. Sjöström, *Wood Chemistry-Fundamentals and Applications*, San Diego, 2nd edn, 1993.

convertita in zuccheri all'interno delle cellule grazie a specifici enzimi. La sua composizione chimica è molto diversificata e varia significativamente con lo stato di maturazione e crescita della pianta e a seconda delle condizioni ambientali. Questo eteropolisaccaride macromolecolare è costituito da un grande numero di diverse unità monomeriche zuccherine, legate l'una con l'altra attraverso legami glicosidici.

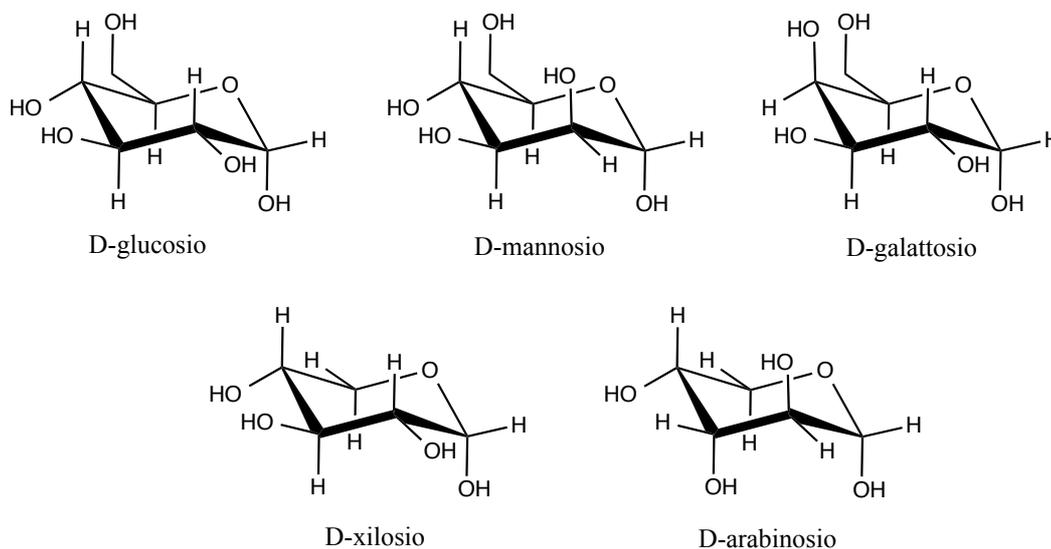


Figura 1.3 - Principali zuccheri che compongono l'emicellulosa.

I principali componenti sono esosi (glucosio, mannosio e galattosio) e pentosi (xilosio e arabinosio) poli-condensati in modo analogo al glucosio nella cellulosa, ma con strutture ramificate che impediscono la formazione di fibre. Infine, l'estrazione della emicellulosa può essere facilmente ottenuta in acqua in condizioni blande di idrolisi acida, così da ottenere gli zuccheri in essa contenuti.

Tenendo presenti queste considerazioni è facile intuire come la biomassa lignocellulosica possa essere una soluzione per problemi diversi, sostituendo l'uso massivo di risorse petrolifere e sganciando contemporaneamente la creazione di biocarburanti e chemicals dal materiale agricolo. Le prospettive future del prodotto, naturalmente, sono legate soprattutto a una sua efficiente produzione industriale, capace di abbassarne i costi rendendone l'utilizzo vantaggioso. A tale scopo lo sviluppo delle bioraffinerie è il mezzo indispensabile per la messa a punto di efficaci metodologie per la valorizzazione delle biomasse.

## 1.2 | *Le bioraffinerie*

Con il termine bioraffineria si indicano una serie di processi ecologicamente sostenibili che utilizzano materiale organico per la produzione di bio-molecole, composti chimici o biocarburanti (principalmente bioetanolo, biodiesel e biobutanolo).<sup>7</sup> Nonostante un discreto sfruttamento dei prodotti finali di queste reazioni, il loro basso valore e gli ingenti investimenti necessari al loro sviluppo ne rallentano la diffusione. Anche a livello industriale molti processi promettenti non vengono finanziati adeguatamente perché il loro ritorno economico rischia di non produrre profitto.<sup>8</sup> I soli prodotti capaci di bilanciare gli investimenti sono i prodotti chimici, grazie al loro elevato valore aggiunto ed ai loro bassi volumi di utilizzo. Per identificare i chemicals primari e gli intermedi secondari derivanti da biomasse analoghi a quelli ottenuti nell'industria petrolchimica sono necessari ancora molti studi. Infatti, conosciamo i processi di conversione di biomassa molto meno di quelli che sfruttano materiali non rinnovabili, inoltre, le numerose differenze fra questi materiali rendono difficile il loro contemporaneo utilizzo negli stessi procedimenti. I pochi gruppi funzionali presenti nei componenti del petrolio permettono di ottenere carburanti in pochi step, passando da cracking catalitico, isomerizzazione e aggiunta di additivi. Al tempo stesso, per produrre chemicals, sono necessari molti più passaggi, anche se, oggi, le raffinerie riescono ad aggiungere selettivamente le diverse funzionalità necessarie non presenti allo stato iniziale. Al contrario, i materiali che compongono le biomasse hanno un elevato numero di funzionalità che devono essere necessariamente controllate nelle bioraffinerie per ottenere i prodotti desiderati.

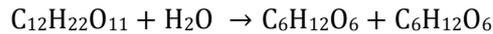
### 1.2.1 | *Fermentazione*

Il primo processo sviluppato in una bioraffineria è stata la fermentazione alcolica, sfruttata per la produzione di bioetanolo, che ad oggi è il biocarburante più diffuso al mondo. La fermentazione è un tipo di metabolismo, caratteristico in alcuni lieviti, che ha luogo in assenza di ossigeno. Si suddivide in due parti distinte: nella prima si rompono i legami glicosidici degli zuccheri complessi utilizzati come substrato, mentre solo in un secondo momento si forma l'etanolo grazie alla conversione di zuccheri semplici (ad esempio glucosio o fruttosio) per via fermentativa.

---

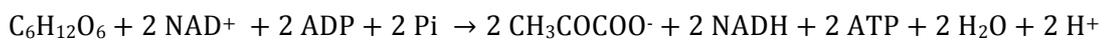
<sup>7</sup> Dumesic J.A., *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **2007**, 46, 7164.

<sup>8</sup> Chisti Y., *Biotechnology Advances*, **2007**, 25, 294.



Reazione 1.1 - Produzione di etanolo per via fermentativa.

Il secondo step, in realtà, è composto da una numerosa serie di reazioni, che iniziano con la glicolisi: il processo di conversione dei carboidrati che porta a piruvato. Tale processo non richiede ossigeno, avviene nel citoplasma cellulare ed è composto da dieci diverse reazioni. Utilizzando glucosio come substrato, possiamo riassumere così la reazione completa:



Reazione 1.2 - Schema riassuntivo della glicolisi.

Come si nota dallo schema, per ogni molecola di glucosio consumata si ha la formazione di 2 molecole di ATP. Le diverse reazioni che compongono la glicolisi, nelle quali entrano in gioco diversi enzimi specifici, si possono a loro volta suddividere in due diverse fasi: l'investimento, dove si ha un consumo di 2 molecole di ATP, ed il conseguente rendimento, dove invece si producono 4 molecole di ATP e 2 di NADH. Solo dopo la glicolisi inizia la fermentazione alcolica, un processo anaerobio in cui il piruvato prodotto durante le reazioni precedenti viene convertito in etanolo ed anidride carbonica. A sua volta, tale fermentazione è caratterizzata da due momenti principali.

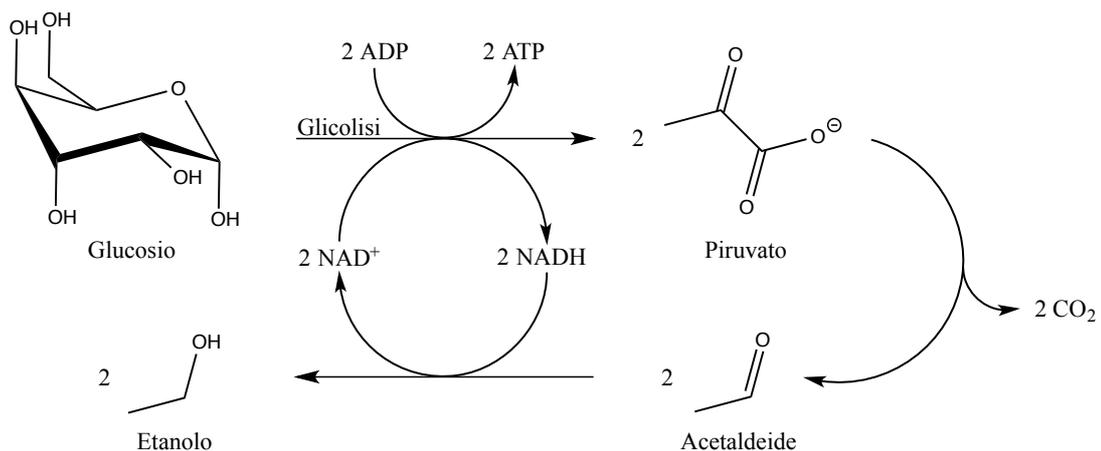


Figura 1.4 - Schema glicolisi e fermentazione alcolica.

Inizialmente, viene prodotta l'acetaldeide attraverso la catalisi dell'enzima piruvato decarbossilasi, poi l'enzima alcool deidrogenasi forma l'etanolo finale. Lo schema riassuntivo è rappresentato in Figura 1.4.

### 1.2.2 | *Trattamenti termici*

Nella conversione di biomasse in molecole utilizzabili come building blocks per generare chemicals sono frequentemente utilizzati anche i trattamenti termici, che risultano molto promettenti per potenziali sviluppi futuri. Infatti, in questi processi è possibile sfruttare una larga scala di differenti biomasse, in contrasto con quanto accade con un approccio enzimatico che necessita di materiali molto specifici, inoltre, non è richiesta una separazione preventiva dei diversi componenti della materia prima, come per intraprendere una fermentazione. Questi processi permettono di ottenere direttamente bio-oli e gas di sintesi (CO e H<sub>2</sub>), in maniera non selettiva, le cui proprietà dipendono fortemente dalla tipologia di materiale di partenza utilizzato.

I tre principali processi sono la pirolisi, la liquefazione e gassificazione. La pirolisi è una decomposizione termochimica ad elevata temperatura di materiale organico secco, in assenza di ossigeno. È una trasformazione irreversibile e provoca un simultaneo cambiamento di stato e composizione chimica. Questa reazione ha lo svantaggio di dover utilizzare biomasse secche, quindi, nel caso di utilizzo di materiale umido è necessario essiccarlo fino ad avere un contenuto di acqua non superiore a circa il 10% del totale. Esistono diverse tipologie di pirolisi, che si differenziano a seconda della velocità di riscaldamento utilizzata e del tempo di residenza nelle condizioni di reazione. Quella che riscuote maggiore interesse a livello industriale è la pirolisi veloce, con elevata rapidità di riscaldamento e brevi tempi di contatti con la biomassa (da 0,5 a 2 s). Pur garantendo una buona resa (65% di prodotti liquidi) la reazione produce bio-oli che contengono ancora un'elevata percentuale di ossigeno; per questo motivo non sono solubili nei solventi organici né miscelabili con i diesel convenzionali senza ulteriori trattamenti.<sup>9</sup> Molti studi si stanno muovendo in tal senso, ricercando nuove strategie per migliorare i bio-oli come ad esempio cracking o decarbossilazioni.

La liquefazione, al contrario, permette di produrre bio-oli idrofobici da biomassa, lavorando in ambiente acquoso a 300°C e circa 180 bar, con lunghi tempi di residenza (10-90 minuti).<sup>10</sup> Il risultato sono bio-oli con una composizione molto complessa, come alcoli, acidi, chetoni, fenoli derivanti da lignina. Il motivo di questa varia combinazione

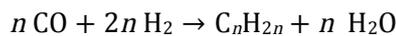
---

<sup>9</sup> Shihadeh A., Hochgreb S., *Energy Fuels*, **2000**, 14, 260.

<sup>10</sup> Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P., Froling M., Antal M.J., Tester J.W., *Energy & Environmental Science*, **2008**, 1, 32.

di prodotti è da ricercarsi nel grande numero di reazioni che posso aver luogo durante il processo (depolimerizzazione, decarbossilazione, isomerizzazione, etc.).

Per ottenere biocarburanti da biomassa, si può utilizzare un ulteriore trattamento termico: la gassificazione. Questa, sfruttando trattamenti ad alta temperatura (800-1000°C), bassa pressione ed in presenza di aria, porta alla formazione di gas di sintesi.<sup>11</sup> La miscela così ottenuta può essere in seguito bruciata in motori a combustione interna (usati per produrre metanolo o idrogeno), oppure convertita, attraverso reazione di Fischer-Tropsch, in carburanti sintetici (BtL: Biomass to Liquid).



*Reazione 1.3 - Reazione di Fischer-Tropsch.*

Naturalmente, per evitare la disattivazione dei catalizzatori Fischer-Tropsch, prima di poter utilizzare i gas di sintesi, questi devono essere trattati in modo da allontanare azoto, zolfo e cloro, elementi largamente presenti nelle biomasse.

Così come per la pirolisi, è necessario un preventivo essiccamento della biomassa, quindi di uno step iniziale con elevato consumo di energia. Una potenziale alternativa al convenzionale metodo che sfrutta aria calda per l'essiccamento è il riscaldamento con microonde, applicato con successo in differenti aree su larga scala. Questa tecnologia risulta avere una maggiore efficienza energetica, garantendo una migliore uniformità di riscaldamento, che permette un migliore controllo del processo ed un significativo risparmio energetico potenziale.

I trattamenti termici per produrre biocarburanti da biomassa lignocellulosica risultano molto promettenti per potenziali sviluppi futuri.

### 1.2.3 | *Idrolisi*

Le reazioni di idrolisi, siano esse acide, basiche o enzimatiche, sono sicuramente fra le più importanti reazioni nella lavorazione della biomassa lignocellulosica, perché permettono di rompere i legami glicosidici presenti negli zuccheri e di ottenere i carboidrati che li compongono.

---

<sup>11</sup> Simonetti D.A., Dumesic J.A., *Catalysis Today*, **2009**, 147, 115.

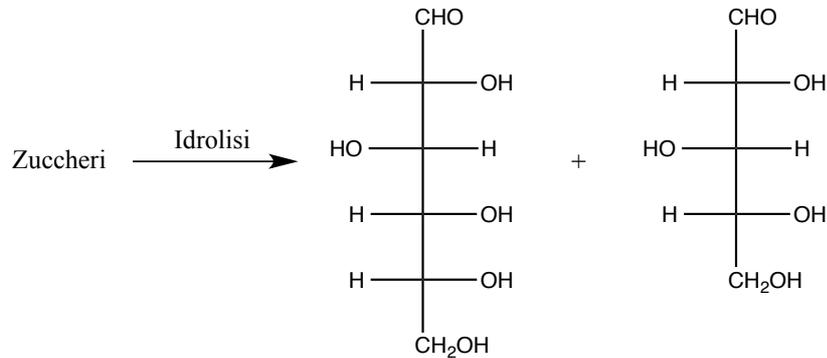


Figura 1.5 - Esempio di reazione di idrolisi.

Tra i diversi metodi di elettrolisi, quella enzimatica produce i risultati migliori, arrivando fino alla conversione totale di cellulosa con un 100% di resa in glucosio. Nonostante ciò, questa tecnica comporta anche alcuni aspetti negativi, data l'attività catalitica non costante degli enzimi, rendendo complicato mantenere le condizioni di reazione all'interno del range ideale. Inoltre, se durante la fermentazione si producono acidi, è necessaria una neutralizzazione in situ dell'acidità al fine di non inibire la reazione. Per esempio, la produzione di acido lattico richiede la precipitazione di lattato di calcio, seguita da acidificazione utilizzando acido solforico. Ciò comporta un vasto ammontare di rifiuti costituiti da solfato di calcio: la produzione di 1 ton di acido lattico derivato da biomassa è accompagnata almeno da 1.3 ton di rifiuti.

Per evitare una sovrapproduzione di materiale di scarto, nell'industria chimica si preferisce sfruttare l'idrolisi acida, i cui risultati dipendono comunque dalla tipologia di substrato impiegato. Come menzionato in precedenza, la cellulosa ha un elevato grado di cristallinità, quindi, nel caso di un suo utilizzo come substrato in reazioni di idrolisi acida, si raggiungono rese in glucosio del 60-70% circa, che possono aumentare sfruttando emicellulosa come substrato in condizioni blande (70-150°C).<sup>12</sup>

La terza reazione idrolitica, l'idrolisi basica, restituisce selettività inferiori, dato che in condizioni basiche lo zucchero può incorrere in condensazioni e/o oligomerizzazioni.<sup>13</sup>

In conclusione, sia in idrolisi acida che basica, si possono verificare degradazioni degli zuccheri. Immaginando di far reagire carboidrati con 5 o 6 atomi di carbonio, con queste trasformazioni si avrà la formazione di composti che possono non essere desiderati, quali furfurale e 5-idrossimetilfurfurale (HMF).

<sup>12</sup> Nagamori M., Funazukuri T., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2004**, 79, 229.

<sup>13</sup> Bobleter O., *Polysaccharides second edition*, **2005**, 893.



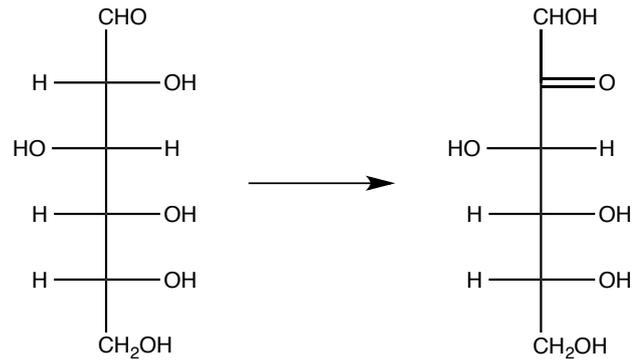


Figura 1.7 - Schema isomerizzazione da glucosio a fruttosio.

L'isomerizzazione coinvolge il carboidrato nella sua struttura aperta. Questa, seppur sempre presente in soluzione, compone solo una minima parte rispetto quella ciclica. Considerando ad esempio il glucosio, in DMSO solo il 3% del totale è presente nella propria forma aperta, mentre in soluzione acquosa la percentuale di tale conformazione scende allo 0.8%. Dunque, si capisce il motivo delle basse conversioni di zucchero ottenibili. Un metodo per poter raggiungere più elevate percentuali di carboidrati in struttura aperta, è quello di operare a temperature crescenti, anche se condizioni drastiche portano a reazioni indesiderate.<sup>16</sup>

### 1.2.6 | *Reforming*

Il processo APR (Aqueous Phase Reforming) è un trattamento della biomassa con temperature inferiori ai 200°C, che parte da carboidrati e acqua, per produrre H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, essenziali nell'economia delle bioraffinerie.<sup>17</sup> Nonostante gli studi effettuati, la selettività in H<sub>2</sub> è ancora scarsa: 1.05-1.42 mmol per grammo di carboidrato. I principali coprodotti sono leggeri composti organici. I fattori che vanno ad influenzare la selettività dei due principali prodotti sono molteplici. Oltre a temperatura e pH, è molto importante conoscere gli effetti dovuti alla concentrazione dei reagenti e la natura del supporto utilizzato. I catalizzatori analizzati negli studi effettuati fino ad oggi sono costituiti da platino monometallico o da leghe nichel-stagno supportati su vari ossidi metallici.<sup>18</sup> Nell'ambito delle bioraffinerie, questa reazione può essere sfruttata per la produzione di composti organici leggeri, anche se sono ancora molti i progressi necessari per il miglioramento di tale tecnologia.

<sup>16</sup> Bicker M., Vogel H., *The Journal of Supercritical Fluids*, 2005, 36, 118.

<sup>17</sup> Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A., *Nature*, 2002, 418, 964.

<sup>18</sup> Huber G.W., Shabaker J.W., Dumesic J.A., *Science*, 2003, 300, 2075.

### 1.2.7 | Condensazione aldolica

La reazione aldolica è una condensazione che avviene fra aldeidi o chetoni che abbiano almeno un atomo di idrogeno in posizione  $\alpha$  rispetto al carbonile. Tipicamente, la reazione viene effettuata in condizioni di catalisi basica e temperature blande (30-100°C). L'idrogeno in posizione  $\alpha$  ha una acidità maggiorata a causa della presenza del carbonile, infatti, l'anione che si forma in seguito alla deprotonazione è stabilizzato per risonanza.

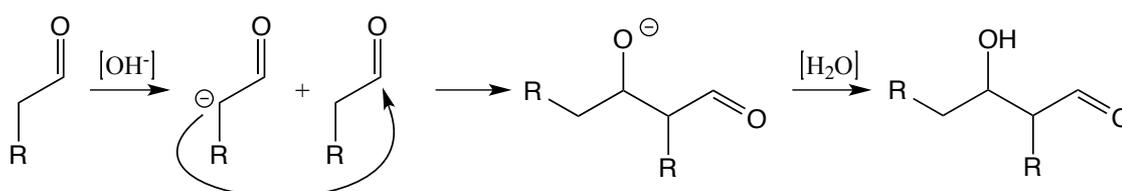


Figura 1.8 - Generico schema di condensazione aldolica.

Il primo step che attiva il processo complessivo di condensazione aldolica, sfrutta, dunque, la maggiore acidità dell'idrogeno in  $\alpha$ . Così, si osserva la reattività fra molecole di chetone o di aldeide, che porta alla formazione di  $\beta$ -idrossichetoni o di  $\beta$ -idrossialdeidi, chiamati anche aldoli. Questi ultimi, però, sono instabili e tendono a perdere una molecola d'acqua, convertendosi nel corrispondente prodotto insaturo coniugato. Si può far leva su diverse condizioni per variare la selettività verso prodotti più o meno pesanti. Ad esempio temperatura di reazione, tipologia di solvente, rapporto molare dei reagenti e natura dei catalizzatori sono alcuni importanti fattori che influenzano la distribuzione dei prodotti.

Nell'ambito delle bioraffinerie la condensazione aldolica è una reazione di elevata importanza, sfruttata per la formazione di legami C-C. Tramite questa reazione si riescono ad ottenere dai C<sub>7</sub> ai C<sub>15</sub>, che successivamente possono essere convertiti in componenti per diesel.

### 1.2.8 | Ossidazione catalitica

L'ossidazione catalitica di biomasse lignocellulosiche è un promettente processo per la produzione di una larga varietà di composti. Ad esempio, si può sfruttare nell'ossidazione di glucosio ad acido gluconico, un prodotto biodegradabile di primaria importanza per l'industria farmaceutica ed alimentare, arrivando a contare 1000 ton annue.

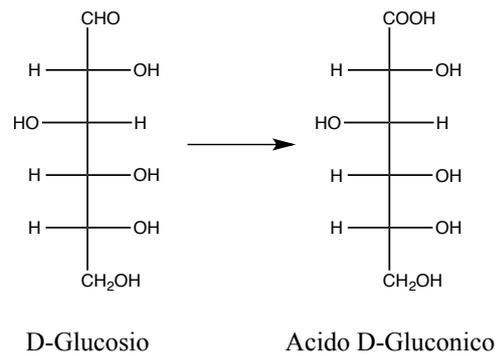


Figura 1.9 - Ossidazione da glucosio ad acido gluconico.

Attualmente, l'acido è prodotto grazie ad una ossidazione microbiologica partendo da glucosio ma, recentemente, è stata dimostrata la possibilità di ossidare carboidrati anche per via catalitica e ottenere prodotti chimici capaci di sostituire alcuni derivati petrolchimici. I catalizzatori in questione sono costituiti da metalli nobili come platino, palladio ed oro supportati su degli ossidi metallici.<sup>19</sup> Il vantaggio di questo tipo di approccio, rispetto ad i sistemi biologici, è quello di poter lavorare sia a pH alcalini che acidi e perfino senza l'aggiunta di nessun modificatore di acidità, utilizzando sistemi bimetallici composti ad esempio da oro e palladio.

### 1.2.9 | *Idrogenazione*

Partendo da polisaccaridi, è possibile effettuare un'idrogenazione in un unico step utilizzando catalizzatori bifunzionali contenenti siti acidi e metallici. Alcuni dei prodotti che si possono ottenere sono fra gli zuccheri più importanti nell'industria degli alcoli, come ad esempio sorbitolo, mannitolo e xilitolo. Questi rappresentano un'importante risorsa che per l'economia delle bioraffinerie, infatti vengono complessivamente prodotti per 700'000 tonnellate ogni anno.

<sup>19</sup> Abad A., Concepcion P., Corma A., Garcia H., *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, 44, 4066.

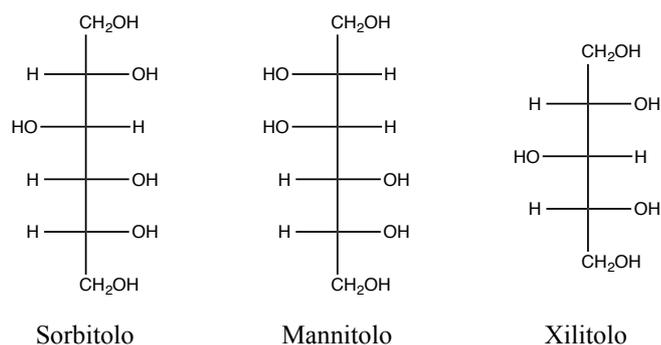


Figura 1.10 - Struttura di sorbitolo, mannitolo e xilitolo.

Nelle sue prime fasi di studio la produzione di sorbitolo veniva effettuata nelle bioraffinerie convertendo l'amido con rutenio supportato su zeoliti, in reattori batch in soluzione acquosa (Figura 1.11).<sup>20</sup> Sfruttando questo processo, però, le condizioni per ottenere elevate conversioni e selettività erano piuttosto dispendiose, perché necessitavano di una pressione di idrogeno superiore a 50 bar.

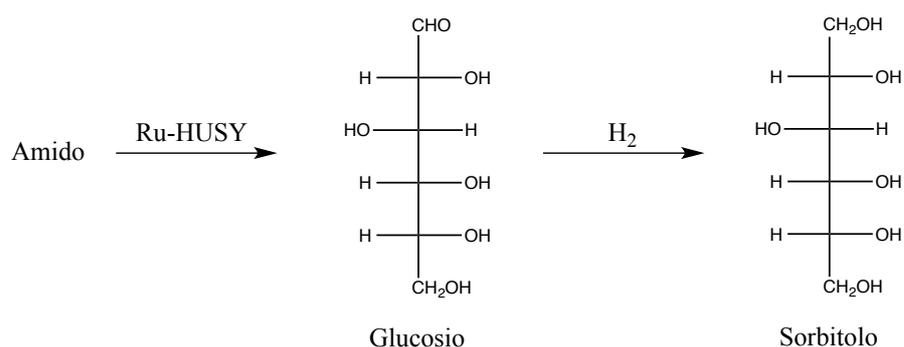


Figura 1.11 - Idrogenazione da amido a sorbitolo.

Oggi, invece, un efficace controllo dell'acidità, unito all'impiego di metalli quali rutenio, nichel e tungsteno, permette di ottenere una conversione quantitativa accompagnata da elevate selettività del prodotto desiderato. Un esempio di questo tipo di reattività si ha con l'utilizzo di tungsteno supportato su carbone attivo come catalizzatore in fase acquosa a 250°C. In queste condizioni, la cellulosa può essere completamente convertita in una serie di composti, fra cui il glicole etilenico.<sup>21</sup>

<sup>20</sup> Jacobs P., Hinnekens H., *European Patent (EP)*, 329923, **1988**.

<sup>21</sup> A.Q. Wang, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 8510.

### 1.3 | Prodotti di bioraffineria

Fra i prodotti ottenibili dalla conversione di zuccheri, hanno catturato forte interesse i derivati del furano, come 2-furaldeide (furfurale) e 5-idrossimetil-2-furaldeide (HMF). Questi, infatti, possiedono il potenziale per poter sostituire i building blocks derivanti dalla petrolchimica nella produzione di polimeri, prodotti farmaceutici e nella chimica fine. Per esempio, come riportato in Figura 1.12, HMF può essere convertito in 2,5-diformilfurano, acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) e acido levulinico.<sup>22</sup>

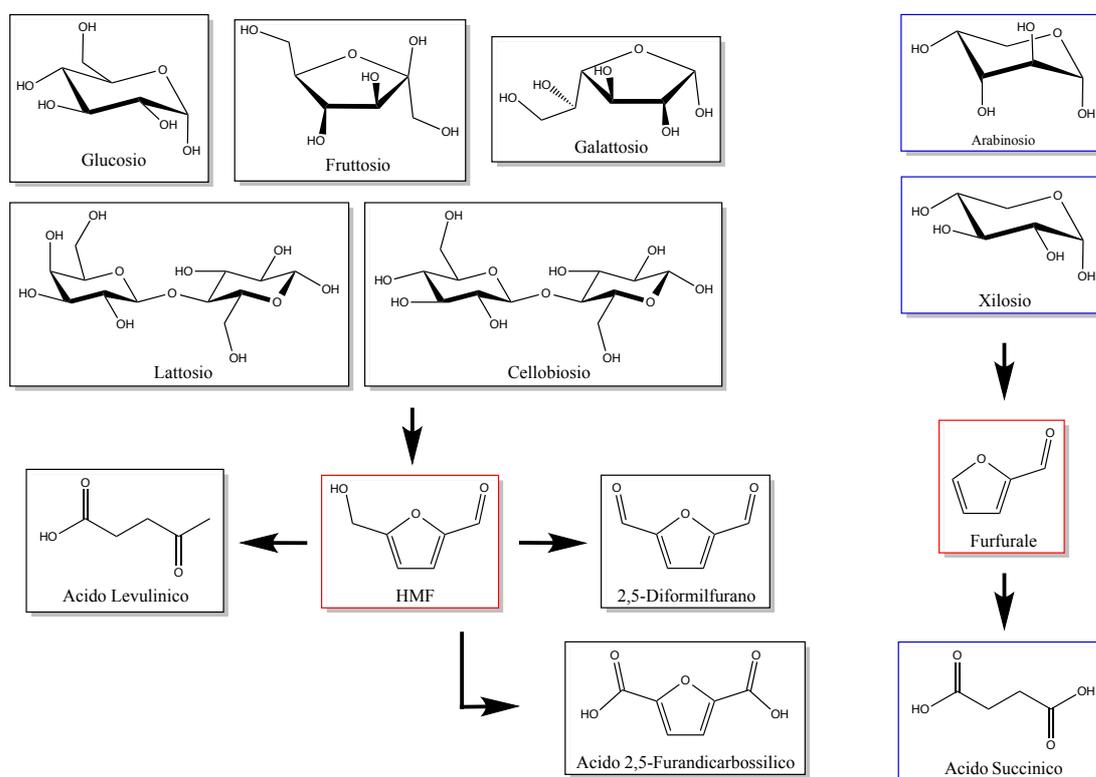


Figura 1.12 - Conversione di zuccheri in composti carbonilici, via composti furanici.

Nello specifico di studi precedenti, si è notato come materiali alla base di comuni polimeri utilizzati su grande scala possano essere sostituiti da equivalenti bio-derivanti. Ad esempio, è conosciuto che l'acido tereftalico utilizzato nella produzione di PET può essere rimpiazzato da FDCA.<sup>23</sup> Oggigiorno, il PET viene sintetizzato attraverso l'esterificazione tra glicole etilenico ed appunto acido tereftalico, con una produzione su grande scala. L'acido tereftalico, che si cerca di sostituire, è prodotto a sua volta da

<sup>22</sup> K. Ebitani, *The Chemical Society of Japan*, **2012**, 85, 3, 275-281.

<sup>23</sup> U.S. Department of Energy, *Top Value Added Chemicals from Biomass*, **2004**.

derivati del benzene. Il suo rimpiazzo con FDCA porta una maggiore sostenibilità del polimero finale, potendo ricavare da biomassa quest'ultimo, passando per HMF.

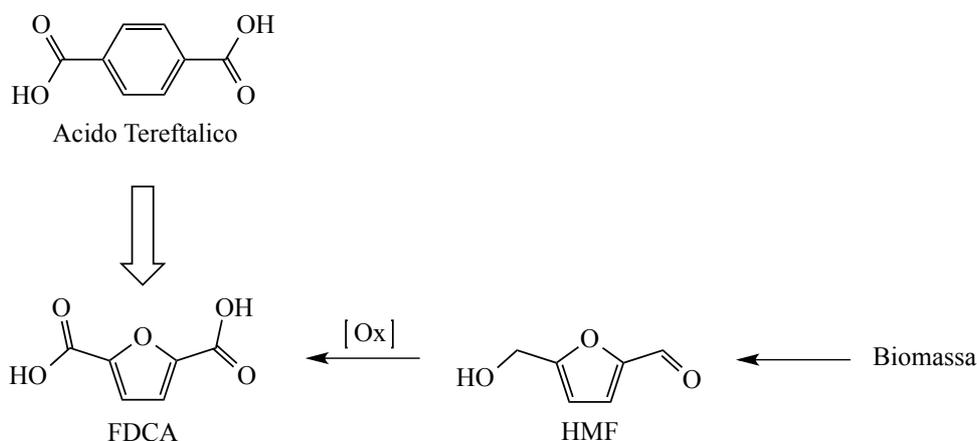


Figura 1.13 - Schema sostituzione acido tereftalico con FDCA.

A sua volta, il furfurale costituisce un importante building block per la produzione di C<sub>4</sub> 1,4-diacidi, come ad esempio acidi succinico, fumarico e malico.<sup>23</sup> Molti sono gli studi in corso concentrati sul loro utilizzo per la sintesi di numerose classi di composti, che quindi potrebbero essere ricavati da biomassa. Tre sono le tipologie di reazioni in cui potrebbero sfruttare su larga scala i C<sub>4</sub> 1,4-diacidi, infatti, in seguito a riduzioni, si possono sintetizzare tetraidrofurano (THF), 1,4-butendiolo (BDO) o prodotti appartenenti alla famiglia dei  $\gamma$ -butirrolattoni, avendo quindi la via di sintesi per solventi e fibre come l'elastame (Lycra). Una potenziale via per ottenere solventi green e polimeri solubili in acqua e facenti parte della categoria dei pirrolidoni è quella dell'amminazione riduttiva. Parallelamente, si può effettuare una diretta polimerizzazione per la produzione

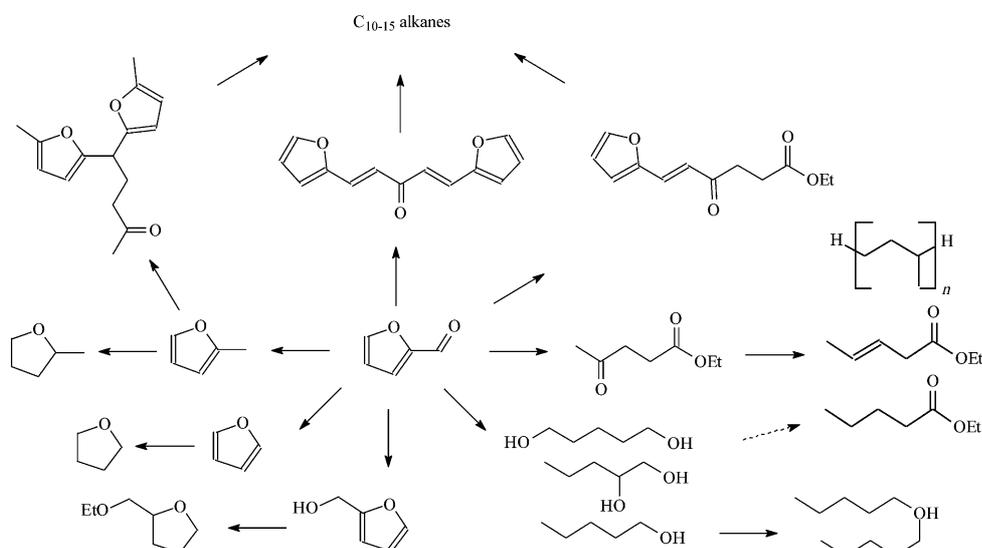


Figura 1.14 - Furfurale come piattaforma per biocarburanti.

di polimeri sia lineari che ramificati.

Inoltre, lo stesso furfurale merita l'interesse anche per le sue potenzialità da piattaforma per biofuels. Infatti è una ricca fonte di derivati che ne sono potenziali componenti (Figura 1.14).<sup>24</sup>

Fra i possibili prodotti ossidati derivanti da furfurale, l'acido maleico ha un grande uso ed interesse in vari campi, fra cui l'industria dei polimeri. Attualmente viene prodotto su grande scala sfruttando l'ossidazione di n-butano, quindi anch'esso è da considerarsi un derivato del petrolio. Nel presente lavoro di tesi si propone, quindi, uno studio per la ricerca di una valida alternativa alla sintesi attualmente utilizzata a livello industriale.

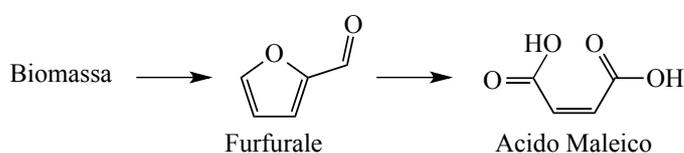


Figura 1.15 - Schema produzione acido maleico da biomassa.

Di seguito, si analizzerà l'attuale sintesi di furfurale, proseguendo con uno studio della sua successiva ossidazione.

---

<sup>24</sup> J.P. Lange, ChemSusChem, **2012**, 5, 150-166.

### 1.4 | La produzione di furfurale

Al presente stato dell'arte, non vi sono vie sintetiche per la produzione di furfurale<sup>25</sup>, così viene principalmente ottenuto da zuccheri C<sub>5</sub>, specialmente xilosio e arabinosio, che sono contenuti nell'emicellulosa dei materiale lignocellulosici. La produzione mondiale di furfurale è di circa 400'000 tonnellate ogni anno, suddivisa in gran parte fra Cina, Sud Africa e Repubblica Dominicana. La maggior parte di questi processi produttivi sono basati sul primo processo commerciale sviluppato da Quaker Oats nel 1921, che sfruttava gusci di avena come materiale di partenza. L'emicellulosa contenuta nella biomassa è idrolizzata tramite acido solforico, che catalizza anche la successiva disidratazione da pentosi a furfurale. In Figura 1.16 sono schematizzate le reazioni di disidratazione che permettono di ottenere furfurale mediante conversione di xilosio.

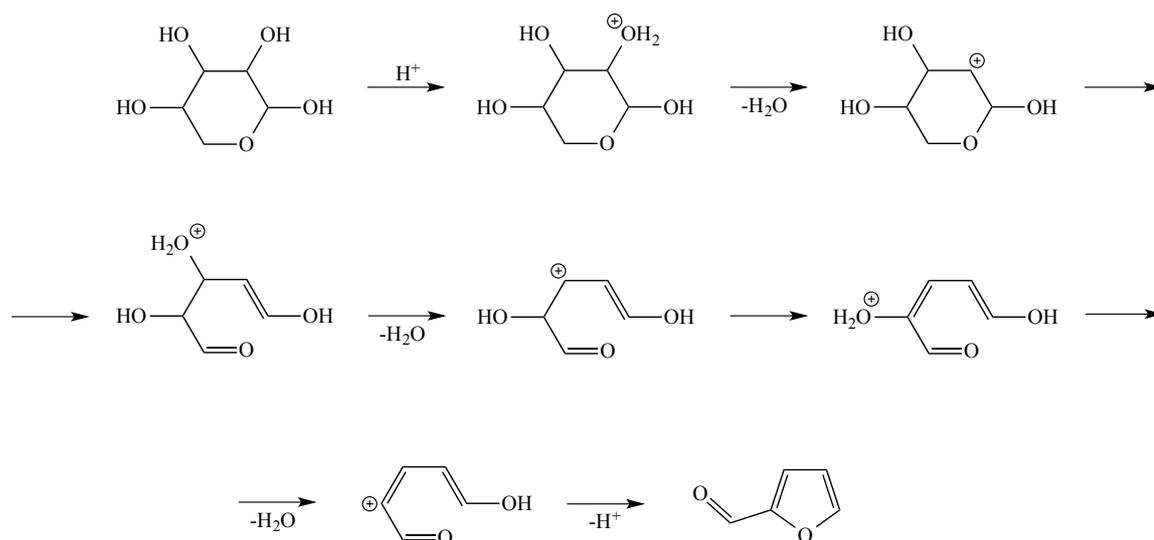


Figura 1.16 - Schema di disidratazione di xilosio a furfurale con catalisi acida.

Il furfurale prodotto è strappato dal reattore sfruttando una grande quantità di vapore. Al termine del processo, nonostante un'integrazione del calore all'interno del processo, tutto il residuo risultante deve essere utilizzato per generare il vapore necessario per la reazione ed il successivo downstream. Perciò, la resa complessiva non supera il 18-21%, compresi i coprodotti.<sup>24</sup> A causa dell'elevata energia richiesta e della bassa resa, tale tecnologia difficilmente porterà il furfurale a costi di produzione competitivi per un suo

<sup>25</sup> I. Agirrezabal-Telleria, et al., *Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and HMF) from renewable carbohydrates: A review, Catalysis Today (2013)*, [article in print].

potenziale utilizzo come biofuel. Col tempo sono stati studiati altri processi che rispondessero, almeno in parte, ai suddetti problemi. Ad esempio, SupraYield ha ottenuto un miglioramento della resa in furfurale fino al 50% lavorando con reattori discontinui ad alte temperature (200 - 225°C) ed elevate pressioni (15 - 30 bar) ma con veloce tempo di residenza. Ciò è stato possibile diminuendo la pressione durante il corso della reazione stessa. Uno stabilimento così strutturato è stato edificato in Australia, mentre un secondo impianto è in fase di costruzione in India.<sup>26</sup>

Anche altri tradizionali processi sfruttano catalisi acida omogenea in soluzione acquosa, utilizzando per esempio acidi formico, acetico, cloridrico, nitrico o fosforico. Però tali composti, così come l'acido solforico sfruttato nel processo Quaker Oats, hanno caratteristiche di elevata corrosività e di elevato rischio ambientale.

Un'ulteriore problematica per questo tipo di processo si ha nell'instabilità del furfurale nell'ambiente di reazione. Questo può, infatti, essere convertito in sostanze ad elevato peso molecolare o oligomeri, mediante reazioni di condensazione. Ad esempio, quando xilosio e furfurale vengono in contatto, si denota una continua diminuzione della concentrazione del furfurale, senza che ciò comporti una diminuzione della velocità di degradazione dello zucchero. Ciò implica che il furfurale possa reagire con uno degli intermedi formati durante la conversione di xilosio, così come si possano ottenere prodotti di condensazione fra più molecole di furfurale stesso. L'analisi degli intermedi durante questo processo è molto complicata, infatti, non ci sono ancora pubblicazioni che mettano in relazione la concentrazione di intermedi e la velocità di scomparsa di furfurale.<sup>25</sup>

L'utilizzo di solventi organici come unici componenti dell'ambiente di reazione, sebbene eviti in parte tali reazioni indesiderate, offre per contro una scarsa solubilità per i carboidrati ed elevati punti di ebollizione, che sfavoriscono la separazione del furfurale al termine del processo.

Per aggirare queste problematiche, sono stati effettuati molti studi su reazioni in sistema bifasico. Sfruttando solventi polari aprotici in aggiunta all'acqua, si è arrivati a forti miglioramenti delle rese e selettività. Così la reazione di disidratazione da carboidrato a furfurale avviene in fase acquosa, dove il reagente è maggiormente solubile, mentre il furfurale prodotto viene estratto in fase organica. In questo modo, si riesce a limitare il tempo di permanenza del furfurale in un ambiente acquoso, riducendo di molto le

---

<sup>26</sup> *Proserpine Cooperative Sugar Milling Association Ltd.*, Annual Report 2009.

reazioni secondarie indesiderate.<sup>3</sup> Recentemente, è stata riportata in letteratura una resa del 75% circa in 45 minuti, partendo da xilosio in un sistema bifasico contenente  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaCl}$ , utilizzando un riscaldamento a microonde fino alla temperatura di  $150^\circ\text{C}$ .<sup>27</sup>

Onde evitare l'utilizzo sia di catalisi omogenee sia di solventi organici, per conseguire processi più puliti e sostenibili, si conducono un numero sempre crescente di studi al fine di proporre l'utilizzo di acidi solidi in ambiente acquoso. Chiaramente, portare la catalisi ad un sistema eterogeneo garantirebbe una lunga serie di vantaggi poiché, oltre ad essere meno corrosivi, gli acidi solidi permettono di essere separati e recuperati al termine della reazione, tramite semplice filtrazione o attraverso l'utilizzo di reattori a letto fisso. Il risultato sarebbe quello di ottenere un approccio maggiormente sostenibile a livello di inquinamento ambientale.

I migliori risultati si sono però ottenuti grazie all'utilizzo dei liquidi ionici: partendo da xilosio, una resa in furfurale del 91.5% può essere raggiunta in 25 minuti a  $150^\circ\text{C}$ , impiegando come catalizzatore  $[\text{SBMIM}][\text{HSO}_4]$  (1-(acido 4-solfonico) butil-3-metilimidazolo idrogeno solfato).<sup>28</sup> Le problematiche nell'utilizzo di liquidi ionici stanno però nel loro prezzo di mercato e nelle difficoltà che si incontrano nella loro produzione. Infatti, nonostante durante il loro impiego risultino essere molto più green di altri solventi, valutando tutto il ciclo di vita, che va dalla produzione all'utilizzo finale, il loro impatto ambientale è comunque rilevante.

Nonostante questi numerosi progressi nella produzione di furfurale da xilosio, la conversione di molti altri zuccheri derivanti da biomassa lignocellulosica non è ancora stata studiata approfonditamente. Recentemente è stato proposto che la disidratazione da

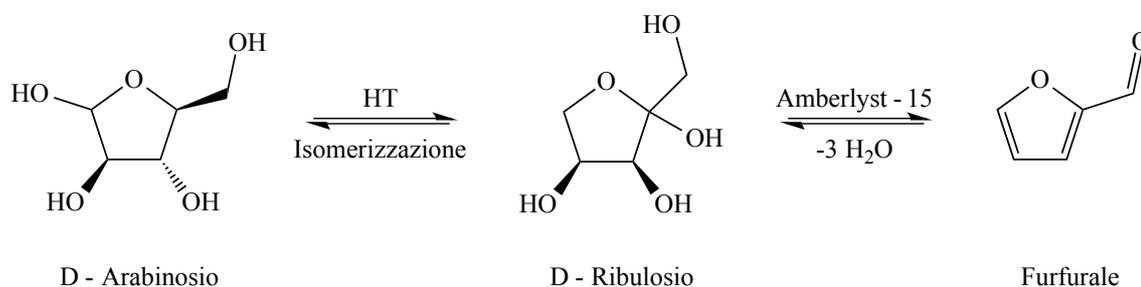


Figura 1.17 - Schema di reazione per la conversione di arabinosio a furfurale.

<sup>27</sup> Y. Yang, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 405-410.

<sup>28</sup> F. Tao, *Canadian Journal of Chemistry*, **2011**, 89, 83-87.

arabinosio proceda più efficientemente attraverso un equilibrio d'isomerizzazione aldoso-chetoso catalizzato da basi solide, seguita da un'irreversibile disidratazione di ribulosio (cheto-pentoso) fino alla formazione di furfurale. È stato studiato un simultaneo utilizzo di idrotalcite (HT) e Amberlyst-15 per catalizzare le due diverse reazioni, come mostrato in Figura 1.17. La catalisi della sola idrotalcite o del solo Amberlyst-15 porta a simili risultati: conversione in arabinosio del 75% circa e selettività in furfurale del 5% circa. La mutua presenza di entrambi porta invece a migliori risultati, con una conversione di 88% accompagnata da una selettività in furfurale del 24%. Tali risultati sono stati raggiunti a 100°C con un tempo di reazione di 3h in N,N-dimetilformammide (DMF). In acqua invece, non si osservano queste tipologie di reazioni.<sup>22</sup>

Allo stesso modo, è noto che la disidratazione di glucosio a 5-HMF necessita della prima isomerizzazione a fruttosio, l'aldoesoso che viene successivamente facilmente disidratato.

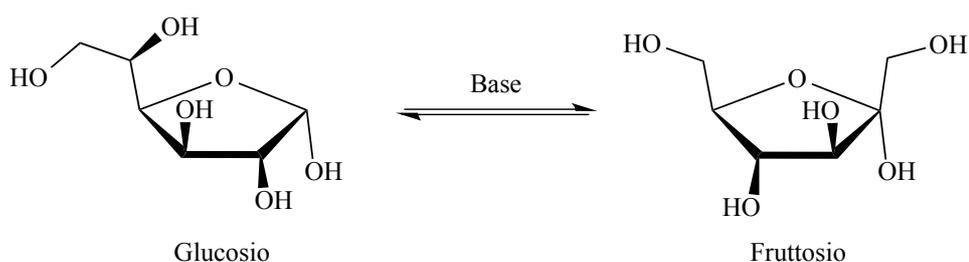


Figura 1.18 - Isomerizzazione da glucosio a fruttosio.

Anche lo step di isomerizzazione del glucosio è catalizzato da basi<sup>29</sup>, ma recentemente è stata dimostrata l'efficacia di acidi solidi di Lewis perfino in ambiente acquoso. Un esempio è riportato in Figura 1.19, dove una Sn-Beta catalizza uno shift intramolecolare che permette l'isomerizzazione da aldoso a chetoso.<sup>30</sup> Quest'ultime sono costituite da stagno intervallato nella struttura della silice pura. Tale reazione viene tipicamente catalizzata da un enzima, la xilosio isomerasi, che genera una miscela all'equilibrio contenente il 42 wt% di fruttosio, il 50 wt% di glucosio ed il rimanente 8 wt% di altri saccaridi. Nonostante l'elevata selettività del processo enzimatico, si hanno anche molti lati negativi che fanno aumentare il costo complessivo del processo. Alcuni esempi sono dati dall'esigenza di utilizzo di soluzioni tampone per mantenere il pH nelle condizioni ottimali ed al tempo stesso di avere un elevato controllo e purificazione del substrato

<sup>29</sup> N. Essayem, *Catalysis Today*, **2012**, 195, 114-119.

<sup>30</sup> E. Davis, *Angewandte Chemie*, **2010**, 49, 47, 8954-8957.



solidi contenenti niobio è costituita da reazioni di disidratazione.<sup>33</sup> In tal senso, molti studi sono stati effettuati nella reattività del fruttosio al fine di produrre HMF, che è considerata una fondamentale molecola piattaforma nella conversione di biomassa in prodotti chimici e biocarburanti. Nonostante molte diverse tipologie di catalisi eterogenea siano state investigate, fino ad adesso i migliori risultati si sono ottenuti in ambiente organico<sup>34</sup> o in liquidi ionici<sup>35</sup>. Queste tipologie di processi, però, hanno una notevole serie di svantaggi: rischio di inquinamento ambientale, elevate energie necessarie nonché cospicui costi dei solventi e delle operazioni di separazione; ciò ostacola fortemente il loro impiego a livello industriale. Contrariamente, lo sfruttamento di un ambiente acquoso porterebbe a numerosi aspetti positivi. Infatti, oltre alla sua veloce ed ampia disponibilità, l'utilizzo di acqua permette uno smaltimento di rifiuti con un basso impatto ambientale. La problematica nasce, però, nell'instabilità di molti solidi acidi in tale mezzo dato che, a causa dell'elevata polarità dell'acqua, solo pochi di questi mantengono la loro acidità e stabilità senza la disattivazione dei propri siti acidi.<sup>36</sup> Ciò è dovuto alla presenza di doppietti elettronici non condivisi sull'atomo di ossigeno costituente la molecola d'acqua. Questi reagiscono con la maggior parte dei solidi acidi, provocando adsorbimento o perfino reazioni vigorose. Così, il niobio fosfato costituisce un ottimo catalizzatore per le reazioni di disidratazione a causa della sua stabilità e del suo mantenimento dei siti acidi perfino in soluzione acquosa. Queste sono le ragioni per cui, nel presente studio, si propone questo catalizzatore per la conversione di arabinosio a furfurale.

---

<sup>33</sup> K. Tanabe, *Catalysis Today*, **2003**, 78, 65.

<sup>34</sup> Y. Q. Wang, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 2678.

<sup>35</sup> H. B. Zhao, J. E. Holladay and H. Brown, *Science*, **2007**, 15, 1597.

<sup>36</sup> T. Okuhara, *Chemical Reviews*, **2002**, 31, 3641.

## 1.5 | Ossidazione del furfurale

Il furfurale così prodotto, dovrà subire altre trasformazioni in modo da formare prodotti chimici di spiccato interesse commerciale. Sono molti gli studi che si muovono in questa direzione, promuovendo reazioni di ossidazione. Utilizzando l'ossigeno come molecola ossidante, vi sono in letteratura studi che sfruttano diversi ambienti di reazione: come fase gas, liquida o bifasica. Per quanto riguarda la fase gas, non si hanno evidenze di produzione di acido maleico, ma bensì di anidride maleica. In tal senso, si sono ottenute delle rese fino al 73% attraverso un'ossidazione selettiva con 5.7 kPa di ossigeno, utilizzando  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (contenuto di vanadio: 8.9 wt%) come catalizzatore solido ad elevate temperature (320°C).<sup>37</sup>

In fase liquida si hanno pubblicazioni che provano la formazione di acido maleico, ma non si riescono a raggiungere gli stessi risultati. Infatti, nelle condizioni ossidanti in cui vengono svolte tali reazioni, la problematica principale è quella di evitare la polimerizzazione del furfurale in resine. Questa è la principale causa per cui si osservano elevate conversioni di furfurale accompagnate da scarse rese in prodotti ossidati. Basti notare i risultati del blank test riportati in Tabella 1.1, tratta da uno studio per la produzione di acido maleico.<sup>38</sup> La selettività del processo è molto scarsa.

Tabella 1.1 - Blank Test per ossidazione di furfurale con ossigeno.

<b>Conversione Furfurale (%)</b>	<b>Resa Acido Maleico (%)</b>	<b>Selettività Acido Maleico (%)</b>
56.3	7.2	4.1

Condizioni di reazione:  
acqua (4 mL), furfurale (0.6 mL), ossigeno (20 atm), 371K, 14h.

Per limitare il più possibile tale tendenza del furfurale alla polimerizzazione in ambiente acquoso, sono stati proposti dei sistemi bifasici, come quello mostrato in Figura 1.20, dove sono schematizzate le linee di flusso.<sup>39</sup> Il furfurale rimarrà principalmente in fase organica. Dato che l'acido fosfomolibdico è solubile in acqua, mentre è insolubile in fase organica, l'ossidazione catalitica avviene nella fase acquosa. La reazione porterà alla progressiva diminuzione della concentrazione del furfurale, causando

<sup>37</sup> M. Ojeda, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 1984-1990.

<sup>38</sup> S. Shi, *Catalysis Communications*, **2011**, 12, 731-733.

contemporaneamente un graduale trasferimento di fase del substrato stesso verso la fase acquosa.

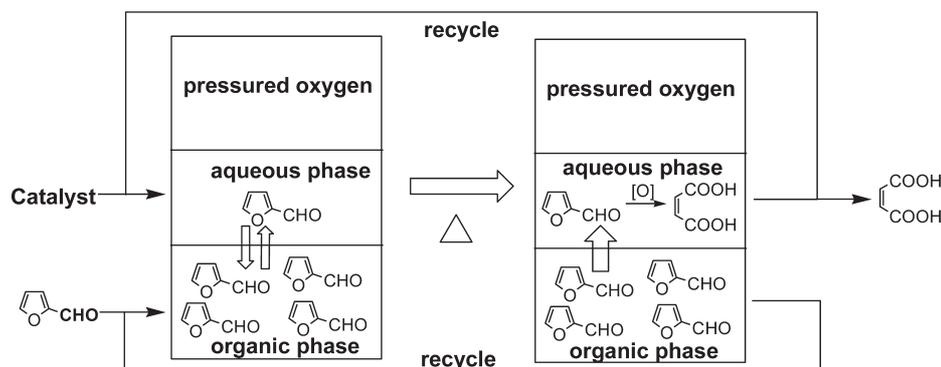


Figura 1.20 - Flusso semplificato per l'ossidazione catalitica in sistema bifasico di furfurale ad acido maleico con acido fosfomolibdico.

Come risultato si avrà una bassa concentrazione di furfurale nella fase acquosa, dove saranno presenti le condizioni ossidanti, che ne provocherebbero la polimerizzazione. Con l'aggiunta del co-solvente si ottengono, infatti, forti miglioramenti in selettività, come riportato in Tabella 1.2.

Tabella 1.2 - Efficienza catalitica per l'ossidazione di furfurale in sistema bifasico con acido fosfomolibdico.<sup>39</sup>

Co-solvente	Percentuale di furfurale in fase acquosa (%) <sup>*</sup>	Conversione Furfurale (%)	Resa Acido Maleico (%)	Selettività Acido Maleico (%)
Nessuno	/	86.2	38.1	44.2
Tetracloroetano	16.4	50.7	30.7	60.6

Condizioni di reazione:

acqua (2 mL), cosolvente (0.8 mL), furfurale (2.4 mmol), ossigeno (20 atm),  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  (0.2 mmol), 383 K, 14 h. <sup>\*</sup>La distribuzione percentuale del furfurale nel sistema bifasico è misurata a 383 K.

Questo tipo di soluzione, però, prevede l'impiego di solventi organici ed allo stesso tempo si utilizza di catalizzatori omogenei, con tutte le problematiche che ne derivano. Si perde dunque la caratteristica di sostenibilità a livello ambientale, che è divenuta ormai fondamentale nella formulazione di nuovi processi industriali. Ecco perché diviene molto interessante la ricerca di nuovi catalizzatori eterogenei per l'ossidazione di furfurale in ambiente acquoso.

<sup>39</sup> G.Yin, *The Journal of Physical Chemistry*, **2011**, 115, 17516-17522.

## 1.6 | *Catalizzatori a base di oro*

L'oro è conosciuto da secoli per la sua inerzia chimica nella sua forma macroscopica. È stata però scoperta una sua celata e spiccata reattività quando utilizzato in dimensioni su scala nanometrica. Così, dal primo sorprendente report riguardo le ottime performance delle nanoparticelle di oro nelle reazioni di ossidazione aerobica, molti studi sono stati intrapresi per poter comprendere i motivi di questa straordinaria reattività. Nanoparticelle di oro supportate hanno dimostrato un'eccezionale attività catalitica, accompagnata da elevata selettività perfino a basse temperature, nell'ossidazione di carboidrati, alcol, idrocarburi e monossido di carbonio. Questi studi hanno accertato come l'oro nanoparticellare sia un adatto catalizzatore per le rispettive reazioni, in contrasto con le precedenti pubblicazioni riguardanti la sua scarsa reattività in scala macroscopica. Queste capacità in selettività e in attività alle basse temperature non sono riscontrate in altri metalli utilizzati in reazioni di ossidazione, come ad esempio palladio o platino. L'oro mostra perfino una maggiore stabilità, data l'alta resistenza alla disattivazione provocata dall'ossidazione e dall'avvelenamento della superficie attiva del metallo.<sup>40</sup> Oggigiorno, sono stati messi a punto diversi metodi di sintesi per particelle di oro su scala nanoparticellare che permettono di ottenere diverse distribuzioni di grandezza. Nei numerosi studi effettuati, è stata inoltre osservata una forte influenza delle dimensioni delle nanoparticelle sulla loro attività catalitica.<sup>41</sup> Perciò, la scelta del metodo di sintesi, così come le condizioni in cui le si effettuano, risultano cruciali nel controllo dell'attività catalitica. Quest'ultima è stata riscontrata in maniera marcata nelle nanoparticelle con diametro di circa 2-4 nm, supportate su di un ossido. Per contro non si ha ancora completa chiarezza sulla natura dei siti attivi nella catalisi. È stato proposto che gli atomi di oro all'interfaccia fra Au cluster e il supporto, insieme alla presenza di siti difettosi sull'interfaccia stessa, sono probabilmente le caratteristiche necessarie per innescare l'attività catalitica. D'altro canto, molti gruppi di ricerca hanno rivalutato il meccanismo di ossidazione proponendo un modello in base al quale il substrato venga attivato dall'adsorbimento sul Au<sup>(0)</sup> sulla superficie delle nanoparticelle, mentre l'O<sub>2</sub> venga a sua volta attivato dagli atomi di oro posizionati al confine fra il materiale di supporto e l'oro

---

<sup>40</sup> D. Marzin, *the Royal Society of Chemistry*, **2013**, 3, 297-307.

<sup>41</sup> M. Haruta, *Angewandte Chemie*, **2008**, 47, 48, 9265-9268.

nanoparticellare. È stato inoltre ipotizzato che questi ultimi atomi di confine siano di natura cationica, possibilmente  $\text{Au}^{(I)}$  e  $\text{Au}^{(III)}$ .<sup>42</sup>

Ecco, quindi, che nel presente lavoro di tesi, si è proposto l'oro nanoparticellare come catalizzatore di ossidazione. Per ottenere un'ampia visione delle possibilità catalitiche, si è deciso di sintetizzare nanoparticelle di oro con l'ausilio di diversi metodi preparativi, per poi confrontarne l'efficacia.

---

<sup>42</sup> H. H. Kung, *Journal of Catalysis*, **2003**, 216, 425-432.

### 1.7 | *Obbiettivi del progetto di tesi*

Come esplicito in precedenza, si hanno forti problematiche nel gestire il furfurale in fase acquosa in condizioni ossidanti. Le soluzioni finora proposte in letteratura si limitano a cambi di solvente, utilizzando spesso miscele bifasiche acqua/solvente organico, oppure all'utilizzo di una fase gassosa. Per rendere il più green possibile questa trasformazione, nel presente lavoro di tesi si suggerisce di mantenere l'acqua come unico solvente utilizzando al tempo stesso condizioni di catalisi eterogenea. Dunque, si propone una reazione one-pot, che porti ad un'ossidazione in situ del furfurale prodotto nell'ambiente di reazione, in seguito alla disidratazione da zucchero. Per questa complessa serie di trasformazioni, si è studiata la reattività di nanoparticelle di oro supportate su niobio fosfato. Quindi, si è ipotizzato che la doppia funzionalità del catalizzatore così sintetizzato potesse favorire i due step alla base dell'intero processo: l'acidità del Nb/P/O è fondamentale per la prima disidratazione dell'arabinosio di partenza, mentre le condizioni ossidanti garantite da un'atmosfera di ossigeno e dalle nanoparticelle di oro hanno il ruolo di permettere l'ossidazione del furfurale prodotti.



## *Parte sperimentale*

---

Lo studio della reattività si è suddiviso in tre parti principali. Inizialmente si è proceduto con la disidratazione dell'arabinosio a furfurale e, in seguito, ad una sua ossidazione a chemicals. Infine, si è analizzato la reazione one-pot da arabinosio a prodotti chimici.

### **2.1 | *Simbologia utilizzata***

Nella presente stesura si utilizzeranno termini di conversione, resa al carbonio e selettività. La conversione ( $\chi$ ) mostra la percentuale di reagente che effettivamente ha partecipato alla reazione:

$$\chi = \frac{\text{moli iniziali} - \text{moli finali}}{\text{moli iniziali}} \cdot 100$$

Inoltre, le rese saranno calcolate effettuando una correzione per il numero di atomi di carbonio: si otterranno quindi delle rese al carbonio ( $Y$ ).

$$Y = \frac{\text{moli prodotto}}{\text{moli iniziali reagente}} \cdot 100 \cdot F$$

dove  $F$  rappresenta il fattore correttivo così definito:

$$F = \frac{\text{n° atomi di carbonio nel prodotto}}{\text{n° atomi di carbonio nel reagente}}$$

Tale correzione permette di riportare all'unità il massimo valore ottenibile per la sommatoria delle rese al carbonio. Per contro, le varie rese avranno un massimo variabile, a seconda del numero di atomi di carbonio presenti nel prodotto al quale si riferiscono.

Successivamente, la selettività ( $S$ ) viene calcolata come rapporto fra resa e conversione di un determinato prodotto:

$$S = \frac{\text{Resa al carbonio}}{\text{Conversione}} \cdot 100$$

Infine, per uno studio completo delle varie reazioni, viene calcolato anche un bilancio al carbonio, partendo dalla valutazione delle moli di carbonio analizzate prima e dopo che avvenga la reazione.

$$\text{moli } Ci = \sum_i (n_{i,i} \cdot n_{C,i})$$

$$\text{moli } Cf = \sum_i (n_{f,i} \cdot n_{C,i})$$

dove:

- *moli Ci* e *moli Cf* si riferiscono rispettivamente alle moli totali di carbonio iniziali e finali, presenti nell'ambiente di reazione;
- $n_{i,i}$  indica il numero di moli iniziali del componente iesimo, mentre con  $n_{f,i}$  si fa riferimento al numero di moli finali dello stesso componente;
- $n_{C,i}$  definisce il numero di atomi di carbonio presenti nel componente iesimo.

A questo punto si è in grado di calcolare il bilancio al carbonio, come espresso di seguito:

$$\text{Bilancio al carbonio} = 100 - \left( \frac{\text{moli } Ci - \text{moli } Cf}{\text{moli } Ci} \cdot 100 \right)$$

Questo ci indicherà la percentuale di atomi di carbonio di partenza presenti nel fine reazione analizzato, siano questi appartenenti a prodotti o reagenti non convertiti.

## 2.2 | *Strumentazione analitica*

Sono stati utilizzati numerosi strumenti analitici per ottenere risultati sia qualitativi che quantitativi. Le analisi hanno riguardato sia l'ambiente di reazione che la caratterizzazione dei catalizzatori sintetizzati. Per la valutazione delle soluzioni di inizio e fine reazione, ho usufruito della seguente strumentazione:

- HPAEC-PAD (Cromatografia a scambio anionico ad elevate prestazioni - Rivelatore amperometrico pulsato): Dionex ISC1100 con colonna CarboPac PA20, più precolonna di guardia;
- HPLC: Agilent 1260 Infinity equipaggiato con colonna Aminex HPX-87H (300×7.8 mm) e DAD UV-Vis;
- HPLC: Thermo Fisher con colonna Aminex HPX-87H con rivelatori DAD UV/Vis e RI;
- GC-MS: Varian CP-3800 + Varian Saturn 2000, con Varian Capillary Column CP Wax 58 (FFAP) CB (25 m, 0.25 mm, 0.2  $\mu$ m);
- GC-FID: Alpha M.O.S. PR2100, Alltech EC-1000 (30 m, 0.53 mm, 1.2  $\mu$ m);
- GC-TCD: Shimadzu GC-2014 con colonna impaccata Alltech CTR-1.

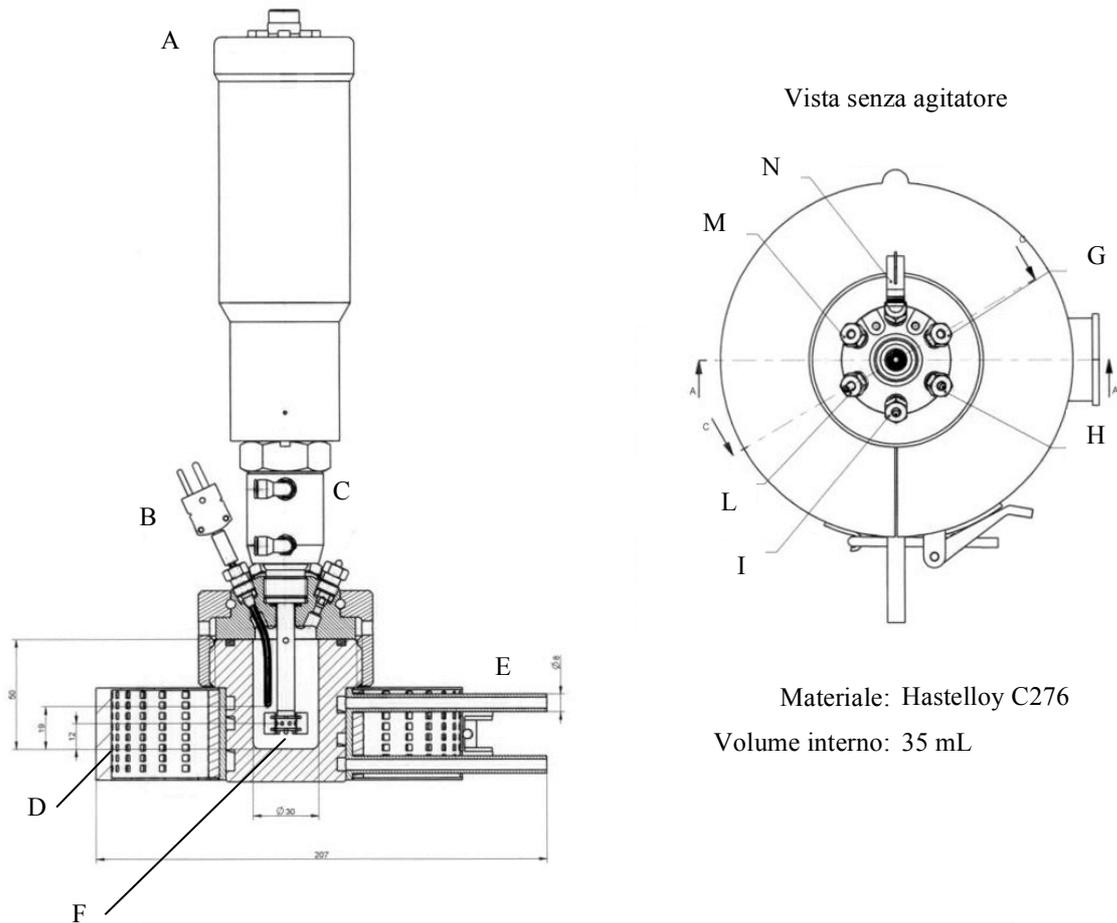
Le quantificazioni di arabinosio sono state effettuate tramite l'ausilio di HPAEC-PAD, che permette l'analisi di zuccheri, grazie alla colonna costituita da acido sialico. La maggior parte dei prodotti, invece, sono stati quantificati mediante HPLC, GC-MS e GC-FID tramite iniezione del fine reazione, previa opportuna diluizione ed allontanamento della parte solida per mezzo di centrifugazione. Ho inoltre sfruttato il GC-TCD per l'analisi della fase gas; con tale detector si riescono infatti a quantificare monossido di carbonio e anidride carbonica.

Al fine di caratterizzare la sospensione di nanoparticelle ed i catalizzatori supportati che sono stati sintetizzati, le tecniche utilizzate sono state le seguenti:

- DLS: Nanoseries Zetasizer - Malvern Instruments;
- XRD: Bruker D8 Advance con Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm) come sorgente di raggi X;
- BET: Micromeritics ASAP 2010.

### 2.3 | Disidratazione arabinosio

Durante lo studio, le varie reazioni sono state eseguita in autoclave Top Industrie prevista di controlli di temperatura e pressione, strutturata come nella figura seguente.



Materiale: Hastelloy C276  
 Volume interno: 35 mL

A	Agitatore ad accoppiamento magnetico
B	Termocoppia
C	Sistema di raffreddamento del sistema agitatore
D	Sistema di riscaldamento autoclave
E	Sistema di raffreddamento autoclave ad aria compressa
F	Turbina Rushton
G	Spurgo al vent
H, I	Tappi
L	A valvola per prelievo
M	Vano di arrivo gas
N	Termocoppia

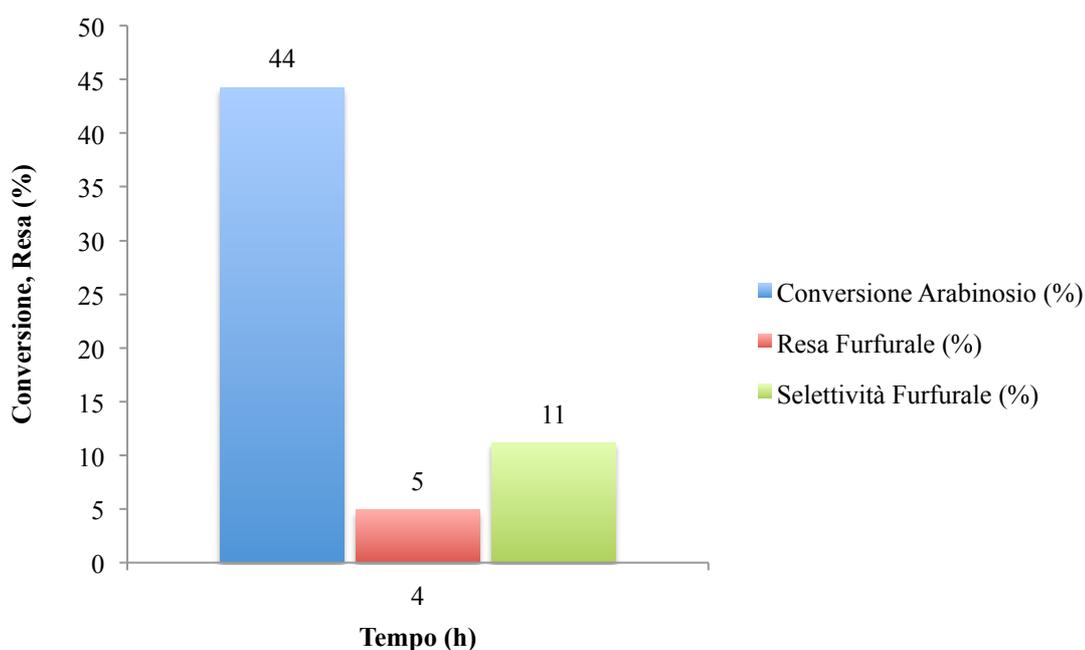
Figura 2.1 - Schema autoclave Top Industrie.

Nello svolgimento della reazione si sono utilizzati i seguenti materiali:

- Arabinosio (Sigma-Aldrich);
- 4 equivalenti di niobio fosfato (CBMM: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração);
- Acqua.

### 2.3.1 | *Blank test*

Il primo test catalitico è stato condotto con il fine di determinare la stabilità del substrato nelle condizioni di reazione. Tale prova in bianco è stata perciò sviluppata alla temperatura di 150°C, con pressione autogena di circa 4 bar ed in assenza di catalizzatore. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 2.2.



*Figura 2.2 - Bianco di arabinosio in acqua.  
Condizioni di reazione: 0.250 g di arabinosio, 25 mL di acqua, nessun catalizzatore,  
4 h, 150°C, pressione autogena di circa 4 bar.*

Come si nota la reazione di disidratazione a furfurale non è particolarmente favorita da queste condizioni di reazione. Le basse selettività e rese, accompagnate da una buona conversione, implicano una perdita di materiale, probabilmente a causa della formazione di oligomeri e umine non determinabili con i metodi analitici utilizzati. Infatti, le analisi effettuate mostrano la presenza del solo furfurale come prodotto di reazione.

### 2.3.2 | *Disidratazione catalitica*

Al fine di migliorare resa e selettività, si è impiegato niobio fosfato come catalizzatore. Come spiegato precedentemente, la scelta è ricaduta su tale composto alla luce della sua acidità, accompagnata da stabilità in acqua, caratteristica importante ed al tempo stesso difficilmente osservabile in molti acidi solidi. L'analisi dell'attività catalitica è stata valutata svolgendo una cinetica in ambiente acquoso, dove le condizioni di reazione sono state mantenute le stesse che si erano sfruttate nelle prove in bianco: temperatura di 150°C e pressione autogena di circa 4 bar, aggiungendo niobio fosfato fino ad ottenere un rapporto in massa con arabinosio pari a 4.

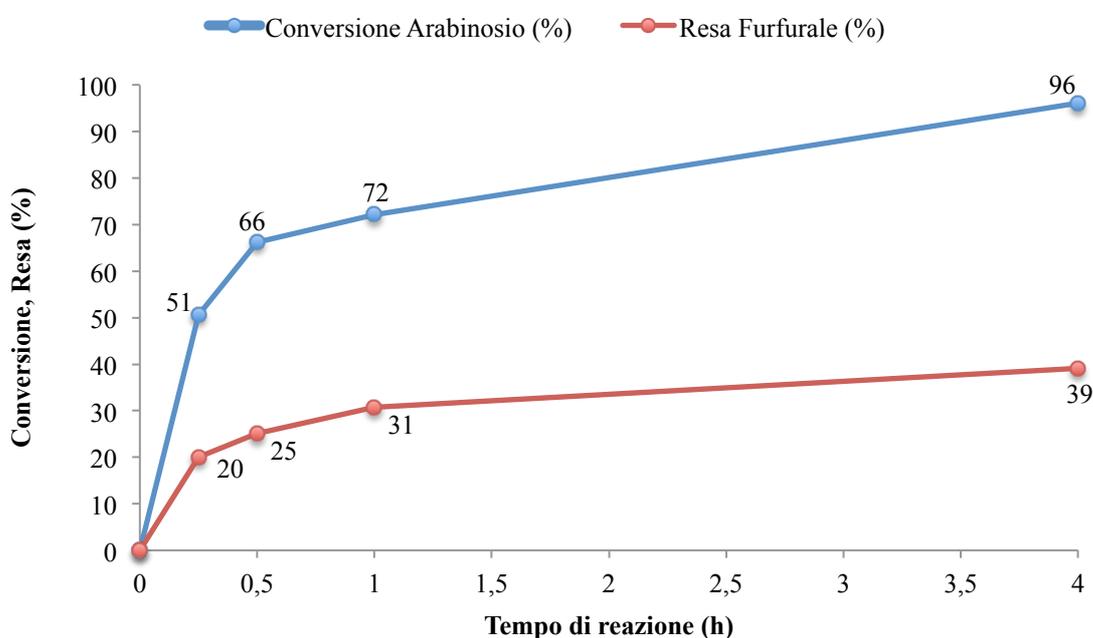


Figura 2.3 - Cinetica di disidratazione di arabinosio in catalisi eterogenea con Nb/P/O.  
 Condizioni di reazione: 0.250 g di arabinosio, 1.0 g Nb/P/O, 25 mL di acqua,  
 150°C, pressione autogena di circa 4 bar.

Per ottenere dei risultati con la migliore accuratezza possibile, si sono messe in opera quattro diverse reazioni nelle stesse condizioni, ma con tempistiche differenti. Ciò ha permesso di evitare prelievi durante lo svolgimento, lavorando in un ambiente maggiormente controllate e costanti. Confrontando i risultati con quelli ottenuti nelle prove in bianco, la resa in furfurale vede un notevole incremento: dal 5% osservato dopo 4 h in assenza di catalizzatore, si arriva fino al 39% ottenuto con l'aggiunta di Nb/P/O. Durante tutta la cinetica, la selettività rimane pressappoco costante attorno al valore del 40% ed anche questa risulta notevolmente favorita data la presenza dell'agente catalitico,

aumentando di circa 4 volte. Come previsto, quindi, il niobio fosfato si è rivelato adatto alla conversione di arabinosio a furfurale via disidratazione, portando a buoni risultati, viste le limitate pubblicazioni trattanti la conversione di arabinosio a furfurale, tramite catalisi eterogenea in soluzione acquosa.

### 2.3.3 | *Leaching test*

Prima di proseguire con lo studio della reattività, mi sono concentrato sulla caratterizzazione dell'attività catalitica del niobio fosfato. È importante capire se durante l'utilizzo dello stesso, si denoti la presenza di leaching. Questo fenomeno comporterebbe una dissoluzione di un'aliquota del catalizzatore, che diverrebbe quindi parzialmente omogeneo. Il mantenimento dell'eterogeneità è di fondamentale importanza per un successivo utilizzo industriale del catalizzatore. In caso di leaching, infatti, oltre che una perdita di catalizzatore, si noterebbe una più difficile separazione a valle del processo, con una quantità di sprechi eccessiva.

Nel grafico in Figura 2.4 sono riportati i risultati ottenuti come segue, nelle stesse condizioni utilizzate nella cinetica precedente. Si è proceduto con una prima reazione (A)

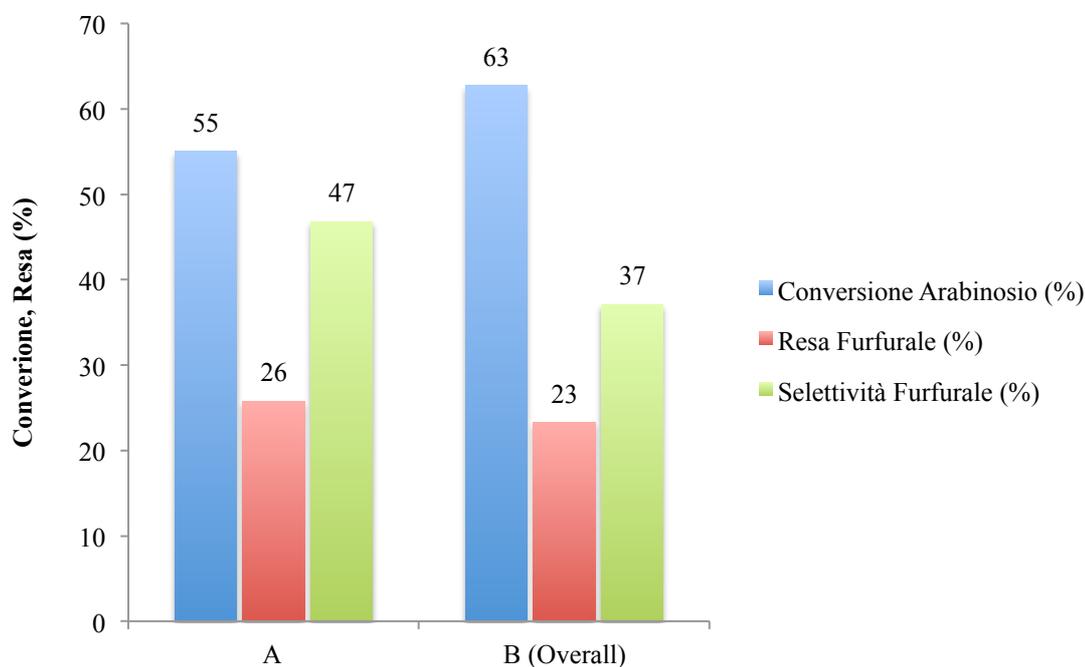


Figura 2.4 - *Leaching test* di Nb/P/O nella conversione di arabinosio a furfurale.  
 Condizioni di reazione A: 0.300 g di arabinosio, 1.20 g di Nb/P/O, 30 mL di acqua,  
 0.5 h, 150°C, pressione autogena di circa 4 bar;  
 Condizioni di reazione B: 0.5 h, 150°C, pressione autogena di circa 4 bar.

con un tempo di reazione di 30 minuti, per poi raffreddare l'ambiente di reazione ed allontanare il catalizzatore solido tramite microfiltrazione su siringa (20  $\mu\text{L}$ ). La soluzione risultante è stata riportata nuovamente nelle condizioni di lavoro per ulteriori 30 minuti (B), senza l'aggiunta di alcuna sostanza fresca. Nel caso in cui durante la prima reazione si fosse verificato del leaching, parte del catalizzatore, divenuto omogeneo, non sarebbe stato allontanabile per semplice filtrazione. Ciò avrebbe provocato un almeno parziale mantenimento dell'attività catalitica durante la seconda prova. Così, analizzando le soluzioni al termine dei test A e B, si avrebbe notato un sensibile aumento della resa in furfurale, dovuto appunto ad una catalisi ancora in corso. Dai dati ottenuti si denota, al contrario, una costante quantità di furfurale prodotto, accompagnata da un'augmentata conversione di arabinosio. Quest'ultimo incremento è causato da reazioni secondarie che portano a oligomeri ed umine, dato che, anche in assenza di catalizzatore, tali processi sono comunque possibili alla temperatura di lavoro. Si può, quindi, dedurre che il catalizzatore analizzato ha ottima resistenza al leaching nelle condizioni di utilizzo.

### 2.3.4 | Prove di riciclo

Altro aspetto fondamentale nella caratterizzazione dell'attività catalitica risiede nell'analisi di riutilizzabilità dello stesso. Per un possibile sfruttamento a livello industriale, infatti, un buon catalizzatore eterogeneo deve poter essere riciclato più volte, mantenendo invariata il più a lungo possibile la propria attività. Ecco, quindi, che si sono effettuate delle prove di riutilizzo. Come si nota nella seguente Figura 2.5, ho effettuato quattro reazioni consecutive, mantenendo le stesse condizioni di reazione: 30 minuti, 150°C, pressione autogena di 4 bar e rapporto fra catalizzatore e substrato pari a 4. Il niobio fosfato sfruttato nelle varie reazioni è stato recuperato mediante centrifugazione, preferendo questa tecnica a discapito della filtrazione, per massimizzare il recupero. Così, l'acido solido è stato riciclato nelle varie prove con le stesse condizioni e reagenti freschi, previo essiccamento in stufa a 120°C per una notte.

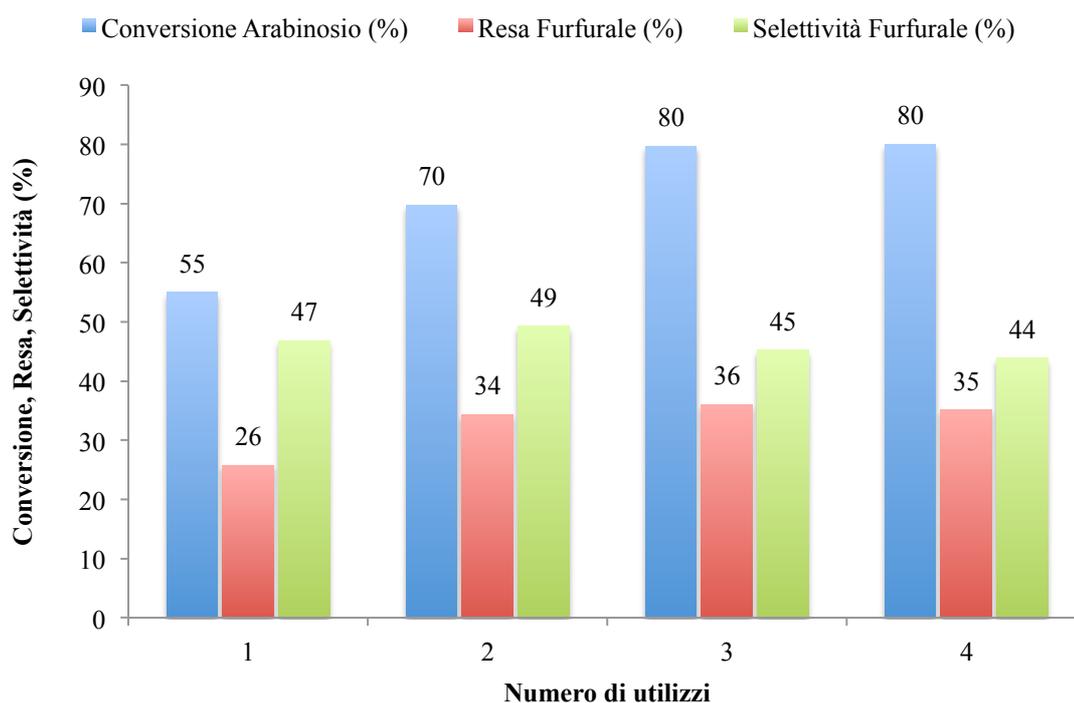


Figura 2.5 - Prove di riutilizzo di Nb/P/O nella conversione di arabinosio a furfurale.  
 Condizioni di reazione in 1: 0.300 g di arabinosio, 1.20 g di Nb/P/O, 30 mL di acqua,  
 0.5 h, 150°C, pressione autogena di circa 4 bar;  
 Condizioni di reazione in 2, 3, 4: mantenute proporzioni substrato/catalizzatore/solvente,  
 0.5 h, 150°C, pressione autogena di circa 4 bar.

I risultati ottenuti mostrano un aumento dell'attività catalitica nei primi due riutilizzi. In seguito, durante il terzo riciclo, il niobio fosfato mantiene invariata la sua reattività.

Ulteriori caratterizzazioni dovranno essere svolte sui catalizzatori esausti per poter determinare l'origine di tale comportamento, causato probabilmente da variazioni delle caratteristiche superficiali.

### 2.3.5 | Prove di rigenerazione

Al termine delle reazioni fino qui effettuate, il niobio fosfato esausto assume una tonalità marrone scuro, abbandonando la propria caratteristica colorazione bianca. Quindi, si sono effettuati test di rigenerazione: la procedura, del tutto simile alle prove di riutilizzo, prevede una calcinazione del catalizzatore, prima di analizzarne nuovamente la reattività. Così, nel caso in cui vi fosse avvelenamento da sostanze organiche, queste verrebbero allontanate per combustione. Tale trattamento è stato condotto in muffola, mantenendo la temperatura a 400°C per 10 h.

In Figura 2.6 si possono osservare i risultati ottenuti: l'andamento registrato è strettamente simile a quello ricavato con un semplice essiccamento in stufa a 120°C. Risulta chiaro che non sarà necessaria alcuna fase di calcinazione rigenerativa prima di un eventuale riciclo del catalizzatore.

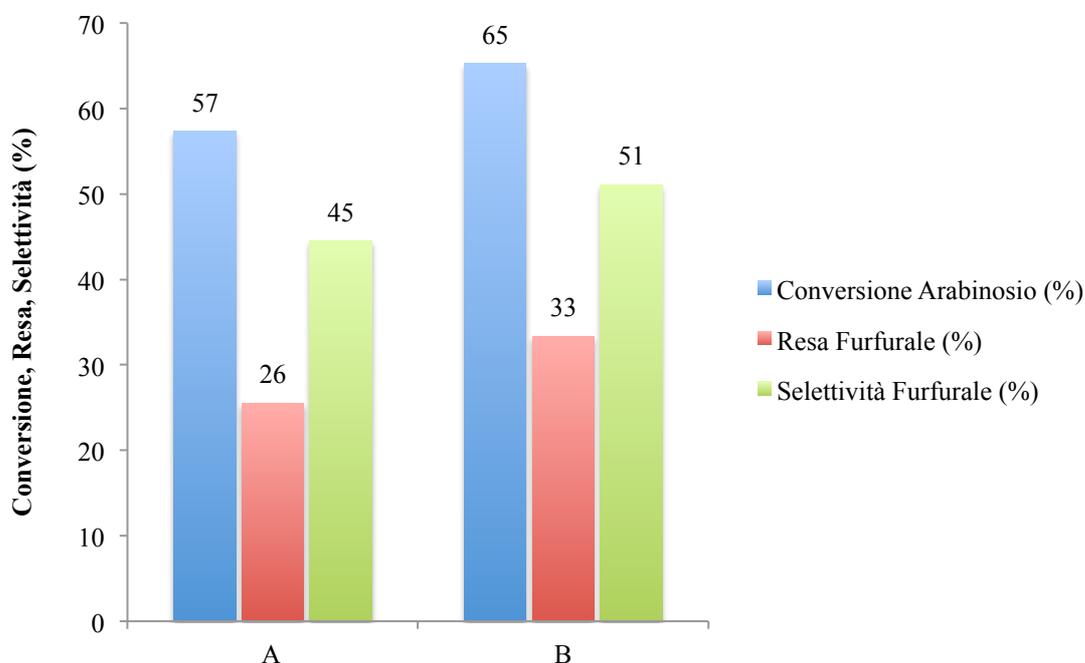


Figura 2.6 - Prove di attività catalitica di Nb/P/O rigenerato in muffola.  
Condizioni di reazione E: 0.300 g di arabinosio, 1.20 g di Nb/P/O, 30 mL di acqua, 0.5 h, 150°C, pressione autogena di circa 4 bar;  
Condizioni di reazione F: mantenute proporzioni substrato/catalizzatore/solvente, 0.5 h, 150°C, pressione autogena di circa 4 bar.

## 2.4 | Sintesi catalizzatori

Lo studio è proseguito con l'analisi dell'ossidazione del furfurale, reazione che costituisce il secondo step di un processo di valorizzazione di arabinosio a composti chimici. L'obiettivo finale è quello di effettuare una reazione one-pot che preveda la disidratazione da arabinosio a furfurale e la successiva ossidazione in situ di quest'ultimo. Come discusso precedentemente, le condizioni ossidanti scelte per il presente lavoro di tesi, prevedono lo sfruttamento di ossigeno ed oro nanoparticellare supportato su niobio fosfato. Infatti, le particelle di oro di queste dimensioni catalizzano efficientemente le reazioni di ossidazione in condizioni aerobiche. L'attività del catalizzatore così strutturato verrà valutata in seguito, anche nel processo completo one-pot. È noto che lo sfruttamento di diversi metodi di sintesi porta a diverse dimensioni delle particelle risultanti, causando differenti attività catalitiche. Per questo motivo, ne sono state messe in atto varie tipologie per poterne valutare successivamente la reattività. Per maggiore confrontabilità delle varie tecniche, si sono preparati tutti i catalizzatori con quantità di oro pari a 1.5 wt%.

### 2.4.1 | Sintesi per impregnazione

Uno dei più rapidi metodi di sintesi sfrutta una semplice impregnazione, che consiste nell'aggiunta, direttamente sul supporto, della soluzione del precursore di oro, costituito da acido tetracloroaurico. La fase successiva prevede l'allontanamento dell'acqua utilizzata come solvente, osservando contemporaneamente la formazione di nanoparticelle. Nel presente studio, sono state effettuate due diverse sintesi per impregnazione: una in becker ed una seconda in rotavapor. Nel primo caso, l'allontanamento della parte acquosa è stata effettuata mediante l'utilizzo di blando riscaldamento (30°C), agitazione magnetica e lunghi tempi di evaporazione. Al contrario, l'utilizzo del rotavapor permette un più rapido allontanamento del solvente.

Da studi precedenti, è noto che per avere una sintesi ottimale, la concentrazione di oro in soluzione deve essere la seguente:

$$[Au] = 5.08 \text{ mg/mL}$$

In entrambe le metodologie utilizzate, inizialmente si sono misurate le esatte quantità di supporto e soluzione per poter ottenere un catalizzatore finale con 1.5 wt% di oro;

dopodiché si è posto il tutto in becker (Imp-1) e in pallone con collo a smeriglio per rotavapor (Imp-2). Una volta portata a termine l'evaporazione del solvente, si è proceduto ad un primo essiccamento in stufa a 100°C per allontanare completamente la fase acquosa. Ogni materiale così ottenuto è stato poi suddiviso in tre lotti. Il primo è stato in seguito utilizzato tal quale, mentre gli altri sono stati calcinati rispettivamente alle temperature di 200°C e 400°C. Durante questa operazione, si è notato una notevole variazione cromatica che porta dal giallo paglierino al porpora, effettuando trattamenti in muffola sempre più intensi. Ciò può essere legato all'effettivo passaggio di stato di ossidazione dell'oro che da Au<sup>III</sup> si riduce a Au<sup>0</sup>.

#### 2.4.2 | *Riduzione con glucosio*

Tale metodo consiste nel far reagire il precursore di Au<sup>III</sup> con glucosio che, passando ad acido gluconico, agisce come agente riducente. Per aumentare la velocità di reazione, è necessaria la presenza di idrossido di sodio, che aumenta il potere riducente del monosaccaride stesso. Inizialmente, quindi, si procede con la preparazione di una soluzione di NaOH, alla quale si aggiunge polivinilpirrolidone (PVP), avente il ruolo di stabilizzante. Dopo aver inserito la soluzione risultante in un pallone a tre colli, si dota quest'ultimo di termometro, refrigerante a ricadere ed ancoretta magnetica, per poi portare il tutto a 95°C tramite l'ausilio di tradizionali sistemi di riscaldamento. Raggiunta

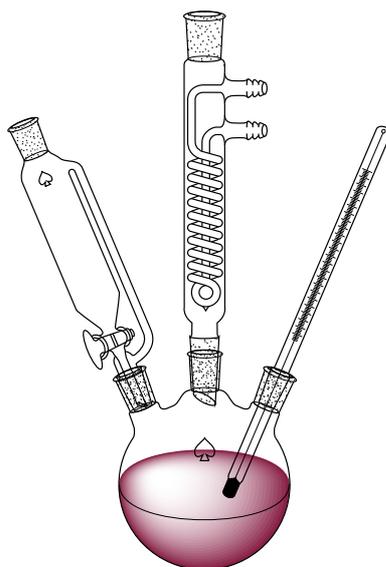


Figura 2.7 - Schema della strumentazione per la sintesi di nanoparticelle di oro per riduzione con glucosio.

la corretta temperatura, si introduce il riducente, per poi attendere il sistema torni nuovamente a 95°C. L'ultima aggiunta da effettuare è quella della soluzione contenente il precursore del metallo. Per un'ottimale riuscita della sintesi, è di fondamentale importanza il controllo del tempo di reazione, che deve essere esattamente 2.5 min.<sup>43,44</sup>

In Figura 2.8 è riassunto lo schema di reazione. Lo zucchero è rappresentato per semplicità nella sua forma aperta, sebbene in soluzione acquosa si trovi in equilibrio con

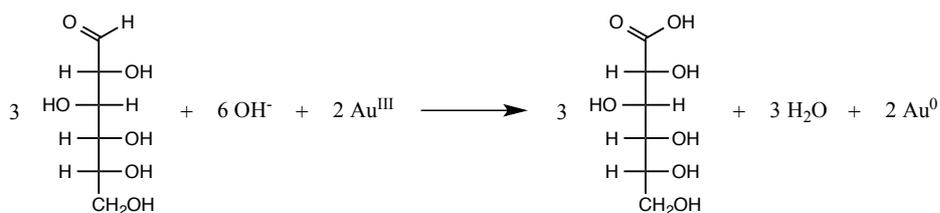
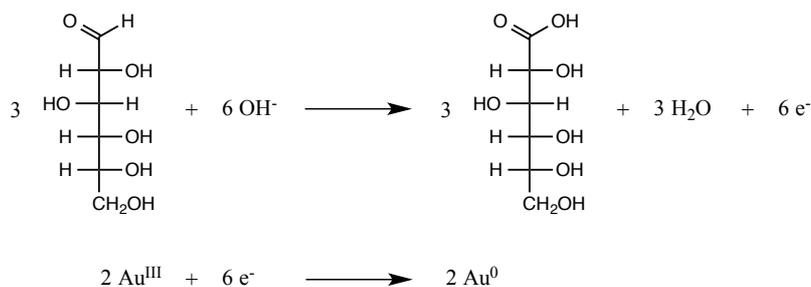


Figura 2.8 - Riduzione di oro mediante glucosio e idrossido di sodio.

la forma ciclica. Prima di poter utilizzare la soluzione di nanoparticelle prodotta, sono necessari concentrazione e lavaggio con acqua distillata per allontanare l'eccesso di PVP e di altri reagenti dissolti nell'ambiente di reazione. Quest'ultimo passaggio viene effettuato via centrifugazione con filtri 50 kDa Amicon Ultra (Millipore).<sup>44</sup>

Per un'ottimale sintesi, come riportato in letteratura, la soluzione di oro di partenza dovrà avere una concentrazione in metallo pari a  $5 \times 10^{-3}$  M. Inoltre, si consiglia l'utilizzo dei seguenti rapporti fra i vari reagenti:

$$\frac{[\text{Glucosio}]}{[\text{Au}^{3+}]} = 2$$

$$\frac{[\text{PVP}]}{[\text{Au}^{3+}]} = 2.75$$

<sup>43</sup> S. Albonetti, F. Cavani, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 2091.

<sup>44</sup> S. Albonetti, F. Cavani, *Catalysis Today*, **2012**, 195, 120-126.

$$\frac{[NaOH]}{[Au^{3+}]} = 8$$

Una volta ottenuta la sospensione di nanoparticelle, lo step successivo prevede la preparazione del catalizzatore finito tramite il metodo di impregnazione a incipiente bagnabilità. Tale procedura prevede uno step di contatto fra il supporto di niobio fosfato e la sospensione contenente il metallo. Lo scopo è quello di far occupare al liquido l'intero volume dei pori presenti nel supporto, per poi allontanare il solvente mediante riscaldamento in stufa a 120°C. Si sono utilizzate quantità di materiale in modo da sintetizzare catalizzatori con composizione in oro pari a 1.5 wt%.

### 2.4.3 | *Apparecchiature microstrutturate*

Sono attrezzature aventi le dimensioni principali nell'ordine dei micrometri, caratterizzate da elevati rapporti fra area superficiale e volume. La loro area superficiale, solitamente compresa fra i 10'000 e i 50'000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, risulta essere significativamente maggiore rispetto a quanto osservabile per i reattori convenzionali, dotati generalmente di circa 100 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Queste peculiarità implicano una serie di importanti caratteristiche che portano a convogliare su microreattori ed apparecchiature microstrutturate un interesse sempre maggiore nella green engineering. Un esempio delle favorevoli qualità sono gli elevati coefficienti di scambio termico, i quali permettono un fine controllo della temperatura all'interno di tali apparati: in questo modo si evita la formazione di hot spots, consentendo di lavorare in condizioni di isothermicità. Quindi, reazioni secondarie ed indesiderate saranno ostacolate, portando a processi con elevate selettività e produttività, mantenendo elevate le qualità del prodotto. Perfino l'aspetto della sicurezza è favorito: veloci reazioni fortemente esotermiche possono essere facilmente gestite. Allo stesso modo della temperatura, risulteranno facilmente controllabili numerosi altri parametri, come ad esempio pressione, tempo di residenza e velocità di flusso. A causa delle ridotte dimensioni, anche i tempi di diffusione vengono fortemente diminuiti rispetto ai sistemi convenzionali. Infatti, utilizzando dei microreattori l'influenza del trasporto di massa sulla velocità della reazione viene ridotta in maniera considerevole.

Nel presente studio, si è sfruttata tale tecnologia al fine di sintetizzare una soluzione colloidale di nanoparticelle di oro. Il procedimento utilizzato è una trasposizione in

condizioni di flusso continuo del metodo di Turkevich.<sup>45</sup> Tale processo sfrutta  $\text{HAuCl}_4$  come precursore di  $\text{Au}^{\text{III}}$ . Scaldando e agitando vigorosamente, l'aggiunta di citrato di sodio provoca la riduzione ad  $\text{Au}^0$ . I rimanenti anioni citrato, vengono adsorbiti sulla superficie delle nanoparticelle garantendo una stabilizzazione delle stesse grazie a repulsione elettrostatica. Come noto da precedenti studi, le dimensioni delle particelle ottenute con il protocollo di Turkevich dipendono fortemente da temperatura, velocità di riscaldamento e raffreddamento, pH, concentrazione in oro e rapporto fra oro e agente riducente.<sup>46,47</sup>

Sfruttando apparecchiature microstrutturate si riescono ad avere numerosi vantaggi, grazie all'elevata controllabilità delle condizioni di sintesi. Gli strumenti necessari, assemblati come mostrato in Figura 2.9.

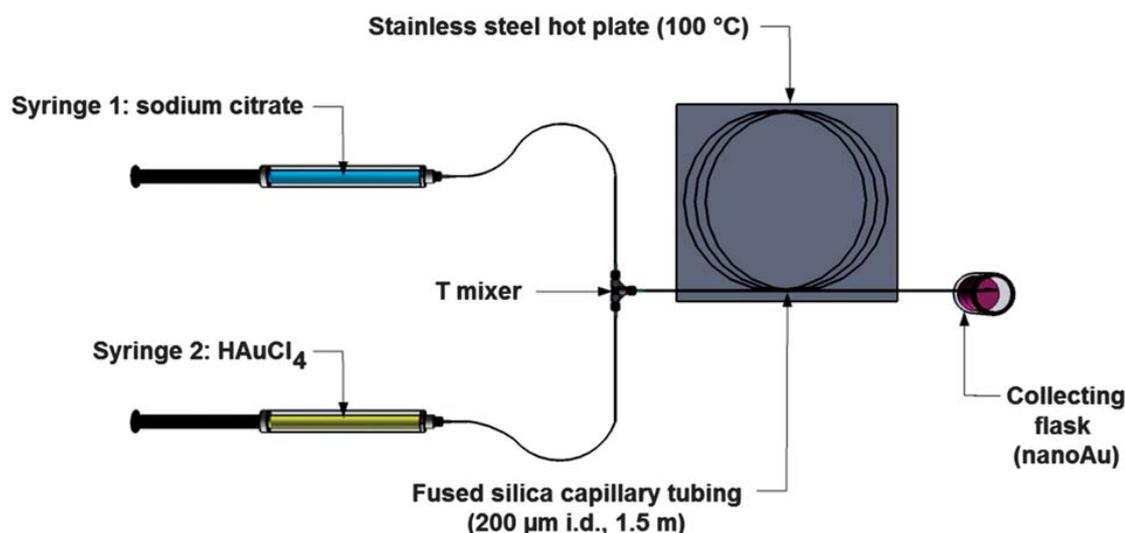


Figura 2.9 - Schema del sistema microfluidico utilizzato per la sintesi di nanoparticelle di oro.

Vengono utilizzate due siringhe con annessa pompa, un miscelatore a T per combinare i reagenti e un capillare di silice fusa ( $1.5 \text{ m} \times 200 \text{ }\mu\text{m}$ ) utilizzato come microreattore, portato alla temperatura desiderata tramite una piastra riscaldante. Con questa apparecchiatura il fluido incontra solamente superfici inerti, come vetro, PEEK<sup>®</sup> e silice fusa, prevenendo la riduzione del  $\text{Au}^{\text{III}}$  a causa di superfici metalliche. Infine, grazie all'utilizzo di siringhe Gastight<sup>®</sup>, si riesce a sostenere un flusso totale di  $150 \text{ }\mu\text{L}/\text{min}$  (75

<sup>45</sup> J-S. Girardon, *Nanoscale*, **2012**, 4, 4450–4454.

<sup>46</sup> G. Wan, W. Hou, *Nanoscale Research Letters*, **2011**, 6, 440.

<sup>47</sup> T. Muangnapoh, T. Charinpanitkul, *Current Applied Physics*, **2010**, 10, 708.

$\mu\text{L}/\text{min}$  per ogni siringa), evitando perdite o rotture e garantendo un tempo di residenza minimo di 20 secondi.

Se si effettua un confronto sulle distribuzioni di dimensioni ottenibili con il metodo Turkevich microfluidico e tradizionale, noteremo quanto riportato in Figura 2.10. Nel primo caso si è ottenuto un diametro medio delle particelle pari a 1.8 nm (a) in una sintesi con una soluzione concentrata di  $\text{HAuCl}_4$  ( $5.4 \times 10^{-3}$  mol/L), un rapporto citrato su oro di 3.15 e tempo di residenza di 35 s (velocità di flusso di  $80 \mu\text{L}/\text{min}$ ).<sup>45</sup>

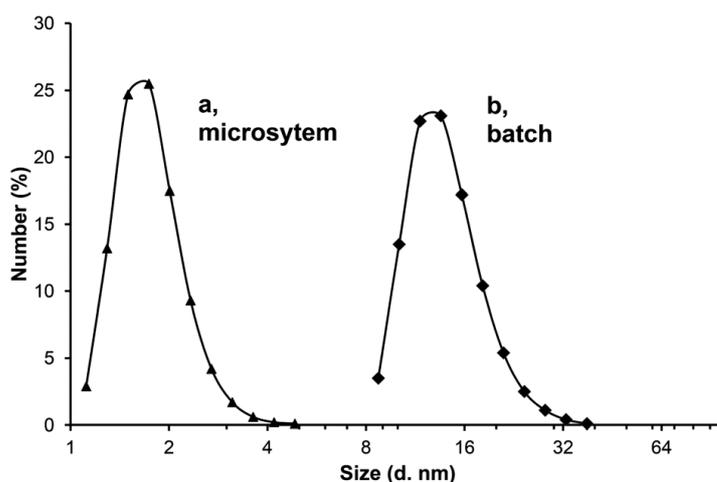


Figura 2.10 - Distribuzione DLS di nanoparticelle di oro sintetizzate con strumenti microfluidici (a) e con vetreria tradizionale (b). Da notare la scala logaritmica.

Nell'utilizzo di vetreria standard con una concentrazione di precursore divisa per un fattore 10, ma con lo stesso rapporto fra citrato ed oro, si ha come risultato un diametro medio di 15 nm (b).<sup>48</sup> Un esperimento batch con delle concentrazioni come quelle adoperate nel sistema microfluidico porterebbe ad una soluzione nera e densa, non facilmente trattabile.

Data la grande potenzialità di questa tecnica, si è sfruttato tale metodologia di sintesi in due diverse maniere. In un primo caso ( $\mu\text{FS-1}$ ), è stato posto l'esatto ammontare di niobio fosfato all'interno del recipiente di raccolta al termine del microcapillare. Così facendo, le nanoparticelle appena sintetizzate vengono a contatto col supporto goccia a goccia. La sospensione risultante viene in seguito portata a secchezza mediante rotavapor. Il secondo metodo ( $\mu\text{FS-2}$ ) ha previsto la sintesi della soluzione colloidale di nanoparticelle ed un contatto col supporto solo in un secondo momento, portando a secchezza nuovamente in rotavapor. In entrambi i procedimenti, le condizioni di sintesi

<sup>48</sup> D. T. Nguyen, K.-S. Kim, *Advanced Powder Technology*, **2010**, 21, 111.

prevedevano una concentrazione di  $\text{HAuCl}_4$  pari a  $5.4 \times 10^{-3}$  mol/L, un rapporto citrato su oro di 3.15 ed una velocità di flusso di 60  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Per una migliore capacità di confronto, tutte le sintesi sono state effettuate in modo da generare catalizzatori con composizione pari a 1.5 wt% in oro.

## 2.5 | *Caratterizzazione*

Con l'obiettivo di caratterizzare sia le sospensioni di nanoparticelle sintetizzate, sia i vari catalizzatori bifunzionalizzati finali, sono stati sfruttati metodi strumentali, quali DLS, XRD e BET.

### ***DLS (Dynamic Light Scattering)***

La misurazione della dimensione media delle nanoparticelle ottenute in sospensione è stata effettuata tramite l'utilizzo di DLS. Questa è una tecnica non invasiva che può essere sfruttata per determinare il profilo di distribuzione di sospensioni di piccole particelle in soluzione. I fenomeni che stanno alla base della tecnica sono lo scattering di Rayleigh e il moto Browniano. Il primo è un processo di diffusione di un fascio di radiazione elettromagnetica da parte di particelle sospese in un mezzo trasparente, che abbiano dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Il secondo è il moto casuale di particelle sospese in un liquido o gas, risultante dalla loro collisione con i vicini atomi e molecole del fluido stesso. Entrambi questi fenomeni si osservano simultaneamente quando una sospensione di nanoparticelle viene investita da un fascio di luce. Se quest'ultimo è coerente e monocromatico, proveniente quindi da sorgenti laser, si osserva una variazione dell'intensità di scattering nel tempo. Questa fluttuazione è dovuta al movimento Browniano che provoca un costante cambiamento delle distanze fra le nanoparticelle. La luce scatterata, quindi, subendo interferenza costruttiva e distruttiva, contiene informazioni riguardo la velocità di diffusione delle nanoparticelle, che secondo il moto Browniano è inversamente proporzionale alle dimensioni delle stesse. In conclusione, la distribuzione delle dimensioni delle particelle può essere estrapolata dall'analisi delle fluttuazioni di intensità della luce scatterata. Così, lo strumento permette di ottenere una distribuzione statistica delle dimensioni, basata sull'intensità di scattering. Inoltre, da questa possono essere estrapolate due ulteriori distribuzioni che forniscono dei dati che tengono in considerazione rispettivamente il volume occupato dalle particelle e il loro numero.

Per le sue caratteristiche, lo strumento misura il diametro idrodinamico delle nanoparticelle. Quindi, è da tenere in considerazione che l'unità cinetica in movimento è composta anche dalla sfera di solvatazione ed da alcune molecole adsorbite sulla

superficie, come ad esempio il PVP utilizzato come stabilizzante nella sintesi con glucosio.

La sensibilità dello strumento è fortemente dipendente dalla dimensione stessa delle particelle in sospensione. Per piccoli diametri di circa 10 nm è contemplato un limite inferiore di rilevabilità di 0.5 g/L. Se invece le dimensioni sono comprese fra 10 e 100 nm, il range di concentrazioni ottimali è racchiuso fra lo 0.1 mg/L e il 5% in peso (per densità di 1 g/cm<sup>3</sup>). Il limite superiore è imposto al fine di evitare il fenomeno di interazione fra particelle, che causerebbe cambiamenti nella diffusione di velocità, con conseguente alterazione nella stima delle dimensioni.

Dalle analisi effettuate sono stati ottenuti diversi valori: una distribuzione delle dimensioni delle particelle, un valore di diametro medio e un indice di polidispersione (PDI), compreso fra zero e l'unità, che fornisce informazioni riguardo il grado di polidispersione della sospensione. Più tale valore sarà prossimo allo zero, maggiormente la sospensione sarà monodispersa. Generalmente, si considera come monodispersa una soluzione dove le particelle abbiano un PDI inferiore a 0.2, mentre elevate polidispersioni saranno riscontrate per valori maggiori di 0.6. Valori intermedi derivano da proprietà intermedie.

Solo la sospensione di nanoparticelle derivante dalla sintesi con glucosio come riducente è stata analizzata tramite DLS. Per il metodo di sintesi con apparecchiatura microstrutturata, si considerano risultati di precedenti studi effettuati nelle stesse condizioni con le stesse strumentazioni.<sup>45</sup> Infine, la sintesi per semplice impregnazione non prevede la preparazione di alcuna sospensione.

*Tabella 2.1- Diametri idrodinamici di nanoparticelle analizzate con DLS.*

<b>Metodo di sintesi</b>	<b>Diametro idrodinamico (nm)</b>
Riduzione con glucosio	19
Sistema microfluidico	1.8

Le dimensioni riscontrate per le particelle sintetizzate, sfruttando glucosio come riducente, sono un ordine di grandezza superiore rispetto alle altre. Come discusso precedentemente, ciò che si ricava con il DLS comprende anche le molecole di PVP utilizzate come stabilizzante, dato che si ottiene con questa analisi è il diametro

idrodinamico. I valori di quest'ultimo intorno ai 19 nm sono in linea con quanto riportato nelle pubblicazioni di tale metodologia di sintesi.<sup>44</sup>

### ***XRD (X-Ray Diffraction)***

Un reticolo cristallino, quando viene investito da onde elettromagnetiche, genera il fenomeno della diffrazione. Il principio che sta alla base dell'evento è conosciuto come legge di Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

dove, dato un reticolo cristallino costituito da atomi ordinatamente disposti:

- $n$  è un numero intero positivo che indica l'ordine di diffrazione;
- $\lambda$  rappresenta la lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- $d$  è la distanza fra due piani adiacenti che costituiscono il campione;
- $\theta$  angolo formato fra il raggio incidente ed il piano dove è situato il materiale analizzato.

Solo quando viene verificata la legge di Bragg, si osserva interazione costruttiva fra le onde elettromagnetiche diffratte. Anche le polveri possono essere analizzate, infatti, se finemente miscelate, ottengono un orientamento casuale dei singoli grani, quindi, per ragioni probabilistiche, una parte di questi è sempre in grado di diffrangere la luce secondo l'equazione di Bragg. Per questo motivo, il metodo analitico XRD è uno dei più utilizzati per la caratterizzazione di catalizzatori eterogenei. Gli evidenti punti di forza di tale strumentazione stanno nella piccole quantità di campione necessarie e nella semplicità preparativa del campione, che non deve subire trattamenti specifici. Inoltre, la sostanza rimane inalterata in seguito al processo di analisi, permettendone un successivo riutilizzo.

Il diffrattogramma risultante riporterà sull'asse delle ordinate l'intensità del segnale di scattering, mentre sull'asse delle ascisse sarà presente un valore angolare in  $2\theta$ , dato che sorgente e rivelatore si muovono all'unisono. Ogni angolo è caratteristico della diffrazione della luce incidente da parte di strutture con differente  $d$ , alle quali si può quindi risalire. Il parametro intensità è a sua volta dipendente dalla natura e distribuzione degli atomi nella fase. Dunque, incrociando le informazioni derivanti da posizione e intensità dei vari segnali all'interno del diffrattogramma, si riesce ad avere un'analisi completa del campione.

Infatti, la tecnica XRD permette di determinare:

- la cristallinità dell'analita;
- la stima delle dimensioni dei microcristalli presenti;
- il tipo di fase;
- le dimensioni della cella unitaria ed i tipi di atomo che la compongono.

Per poter calcolare una stima dalle dimensioni dei cristalliti, si può sfruttare la seguente equazione di Scherrer.

$$L = \frac{\lambda K}{\beta \cos\theta}$$

dove:

- $L$  indica una stima delle dimensioni dei cristalliti lungo la perpendicolare al piano di riflessione, viene espressa in Å;
- $\lambda$  rappresenta la lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- $K$  è una costante (può essere approssimata a valori  $\approx 0.9 - 1$ );
- $\beta$  si riferisce alla larghezza del picco a metà altezza (FWHM: Full Width at Half Maximum), espressa in radianti;
- $\theta$  è l'angolo formato fra il raggio incidente ed il piano dove è situato il materiale analizzato.

Utilizzando un laser come sorgente monocromatica, si conosce esattamente la lunghezza d'onda ottenuta. Nel caso specifico si è sfruttato un laser Cu-K $\alpha$ , quindi con  $\lambda$  pari a 0.154 nm. Dall'analisi del diffrattogramma, si può inoltre risalire sia a  $K$  che a  $\beta$ , ottenendo tutti i dati necessari per estrapolare la stima delle dimensioni dei cristalliti. Come si evince dalla formula, la presenza di piccoli cristalli determina un allargamento dei picchi, quantificabile nella misura di FWHM.

Tutte le analisi sono state messe in atto nella zona dello spazio  $2\theta$  compresa fra 10-80° (0.02°/s, 0.5 s/step).

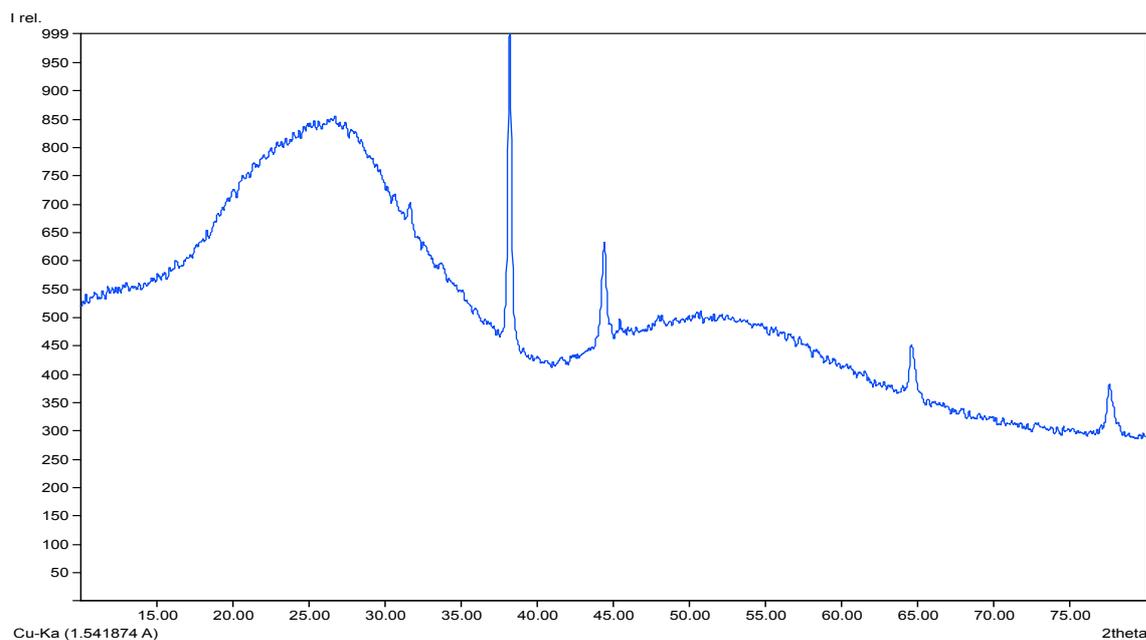


Figura 2.11 - Diffrattogramma ricavato da analisi di catalizzatore con sistema microfluidico preparando in un primo momento la sospensione di nanoparticelle per poi impregnare il supporto.

Il diffrattogramma riportato in Figura 2.11 a titolo di esempio è ottenuto con il sistema microfluidico ( $\mu$ FS-2). Il niobio fosfato di supporto è caratterizzato da una fase amorfa, da ciò derivano le due grandi bande che attraversano tutto il diffrattogramma stesso. Gli ulteriori quattro segnali rivelati sono dovuti alla presenza delle nanoparticelle di oro precedentemente sintetizzate. Le due riflessioni con rapporto segnale/rumore più elevato ( $38.2^\circ$  e  $44.3^\circ$ ) sono causate rispettivamente dai piani cristallini (111) e (200) della cella caratteristica fcc dell'oro ed hanno una intensità relativa di 100% e 40%. Attraverso l'equazione di Scherrer, è stato possibile stimare le dimensioni dei cristalliti (Tabella 2.2). Dato che, come sottolineato precedentemente, tale correlazione fornisce solo una stima approssimata delle dimensioni dei cristalliti analizzati, l'analisi risultante vuole essere un raffronto qualitativo fra le diverse vie di sintesi. Inoltre, la linea di base risulta molto irregolare a causa della presenza della fase amorfa del niobio fosfato, provocando un ulteriore errore, nonostante si sia effettuata una correzione a monte. Infine, solo il segnale derivante dal piano (111) è stato utilizzato, essendo caratterizzato da maggiore intensità. Il metodo microfluidico porta alla formazione delle nanoparticelle con le dimensioni inferiori, nonostante durante la fase di impregnazione si osservino fenomeni di agglomerazione, che portano a dimensioni maggiorate rispetto a quanto osservato per le sospensioni di nanoparticelle analizzate tramite DLS.

Come preventivabile, analizzando quanto ottenuto per semplice impregnazione, le dimensioni dei cristalliti sono maggiori, anche se ulteriori analisi dovranno essere condotte per comprendere il ruolo della temperatura di calcinazione. Con l'aumento di quest'ultima, infatti, la colorazione del catalizzatore passa da giallo paglierino a porpora sempre più intenso.

Tabella 2.2 - Stima delle dimensioni di nanoparticelle di oro supportate su niobio fosfato.

Metodo di sintesi	Stima dimensione dei cristalliti di Au (nm)
Imp-1 Calc. 200°C	57
Imp-2 No Calc.	56
Imp-2 Calc. 200°C	35
Imp-2 Calc. 400°C	38
μFS-1	43
μFS-2	33

### **BET**

L'area superficiale di un catalizzatore è uno dei parametri fondamentali per la sua caratterizzazione. Per tale valutazione è stato utilizzato lo strumento Micromeritics ASAP 2010 sfruttando la teoria BET, metodo che deve il nome ai propri sviluppatori: Brunauer, Emmett e Teller. Tale tecnica studia l'adsorbimento fisico di gas in monostrato sulla superficie del catalizzatore. Questo è un fenomeno spontaneo con basso grado di specificità, che mantiene inalterata l'identità della molecola. È un processo esotermico, veloce e completamente reversibile. La formazione dello strato iniziale avviene in seguito agli urti delle molecole in fase gas sulla superficie del solido analizzato ed, in situazioni di equilibrio, la velocità di condensazione sarà pari a quella di desorbimento. La copertura dello strato singolo fortemente impaccato che si viene a creare, è sfruttata per determinare l'area superficiale, anche se fisicamente non si ottiene la formazione del solo monostrato. Quando la pressione del gas viene aumentata, strati multipli si adsorbono sulla superficie, fino a che non si ha condensazione all'interno dei pori. La caratterizzazione della porosità può essere effettuata valutando il volume di adsorbente condensato. Nella tecnica BET si utilizzano isoterme di adsorbimento,

variando la pressione nel tempo e valutando la quantità di gas adsorbito. In tale modello è contemplato l'adsorbimento multistrato, considerando la superficie uniforme, ma sono trascurate le interazioni laterali fra le varie molecole adsorbite appartenenti allo stesso strato.

Il massimo adsorbimento si ottiene lavorando a temperature vicine a quella di condensazione dell'adsorbato. Così, dato che si utilizza azoto, la misura dell'area superficiale viene fatta subito dopo il raffreddamento del campione con azoto liquido, alla temperatura di 77.4 K.

Tabella 2.3- Aree superficiali valutate tramite teoria BET.

<b>Catalizzatore</b>	<b>Area Superficiale BET (m<sup>2</sup>/g)</b>
Nb/P/O	146.2
Imp-1 Calc. 200°C	129.2
Imp-2 No Calc.	133.9
Imp-2 Calc. 200°C	129.5
Imp-2 Calc. 400°C	115.6
μFS-1	124.2
μFS-2	120.4

In Tabella 2.3 sono riportate le aree superficiali valutate con tale tecnica, espresse in m<sup>2</sup>/g. La diminuzione dell'area superficiale è in parte causata dalla presenza di nanoparticelle di oro più o meno agglomerate, ma anche dal contenuto di materiale organico dovuto a stabilizzanti e riducenti utilizzati. Tale riduzione è più marcata con l'aumento della temperatura di calcinazione, poiché si impongono modificazioni delle caratteristiche superficiali del supporto.

## 2.6 | Ossidazione del furfurale

Riprendendo lo studio della reattività, si è valutata l'ossidazione da furfurale a prodotti chimici, verificando l'efficienza dei materiali sintetizzati. Per ottenere un confronto, si è partiti dalla valutazione dell'attività catalitica del solo niobio fosfato. Nella cinetica messa in opera, per maggiore linearità, si è caricato una quantità di substrato immaginando di svolgere una precedente reazione di disidratazione da arabinosio con conversione totale e selettività del 40%. Questi, infatti, sono i dati ottenuti nel precedente studio della reattività del monosaccaride catalizzata da niobio fosfato. Le prove sono state effettuate da furfurale (Sigma-Aldrich), mantenendo la temperatura a 150°C e la pressione a 10 bar di ossigeno. I principali prodotti riscontrati sono acido furoico, acido maleico, 2(5H)furanone ed anidride carbonica.

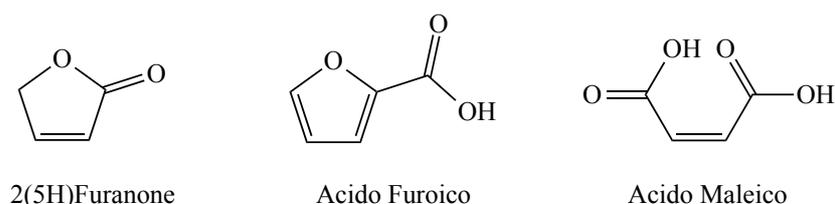


Figura 2.12 - Principali prodotti ottenuti per ossidazione di furfurale.

Ricordando le definizioni illustrate in precedenza, le rese in carbonio dei vari prodotti non avranno un valore massimo ottenibile del 100%, non avendo gli altri composti un numero di atomi di carbonio pari al furfurale, tranne per quanto riguarda l'acido furoico. Nella seguente Figura 2.13 è riportata la cinetica effettuata a 150°C con 10 bar di ossigeno. Per migliorarne la leggibilità sono state utilizzate due diverse scale sull'asse delle ordinate, per resa al carbonio e conversione, che arriva al 90% dopo 15 h di reazione. Interessante notare come la quantità prodotta di acido furoico, trova il suo massimo dopo 4 h, per poi diminuire nel tempo. Tutte le altre sostanze hanno un incremento monotono all'aumentare della permanenza nelle condizioni di reazione. Il gap osservato fra conversione e rese è dovuto all'instabilità del furfurale in soluzione acquosa: la formazione di umine ed oligomeri porta ad una limitazione della selettività dei processi desiderati consumando parte del substrato a disposizione.

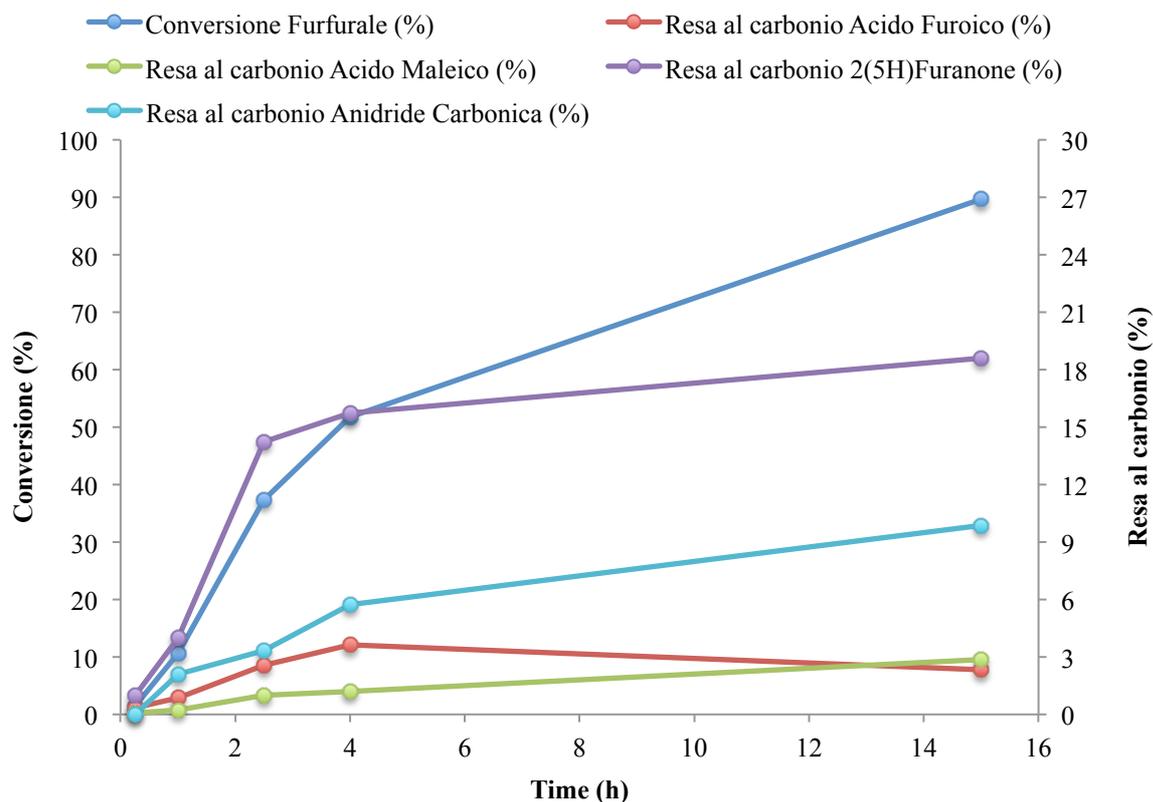


Figura 2.13 - Rese al carbonio ottenute da furfurale con Nb/P/O come catalizzatore, notare la diversa scala per conversione e resa al carbonio.

Condizioni di reazione: 50 mg di furfurale, 0.175 g Nb/P/O, 20 mL di acqua, 150°C, pressione 10 bar di ossigeno.

Tale tendenza è confermata dalla prova in bianco portata a termine nelle stesse condizioni di temperatura, tempo e pressione di ossigeno, ma senza l'aggiunta di alcun catalizzatore. Infatti, come si nota in Figura 2.14, anche in questo caso si incorre in reazioni secondarie.

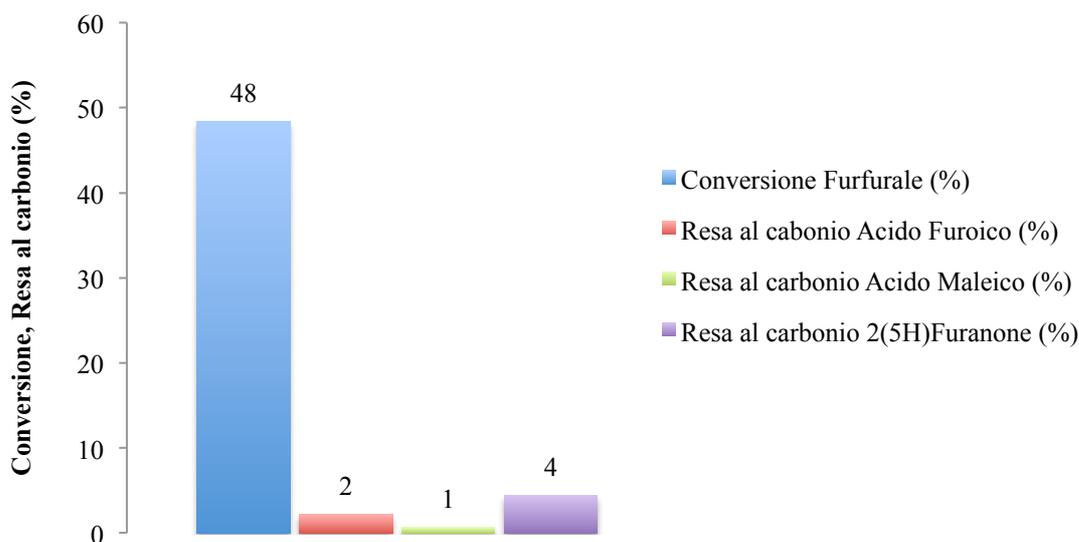


Figura 2.14 - Prova in bianco per la reattività di furfurale in soluzione acquosa con atmosfera di ossigeno. Condizioni di reazione: 50 mg di furfurale, 4 h, 20 mL di acqua, 150°C, pressione 10 bar di ossigeno.

Successivamente, si è proceduto con l'analisi della reattività dei vari catalizzatori sintetizzati in precedenza, tutti aventi una quantità di oro pari 1.5 wt%, la quale garantisce condizioni ossidanti assieme alla presenza di 10 bar di O<sub>2</sub>. Per riproducibilità delle analisi si sono mantenute le stesse condizioni di reazione in ogni prova: 1 mol% di oro rispetto all'ipotesico arabinosio di partenza, 4 h, 150°C.

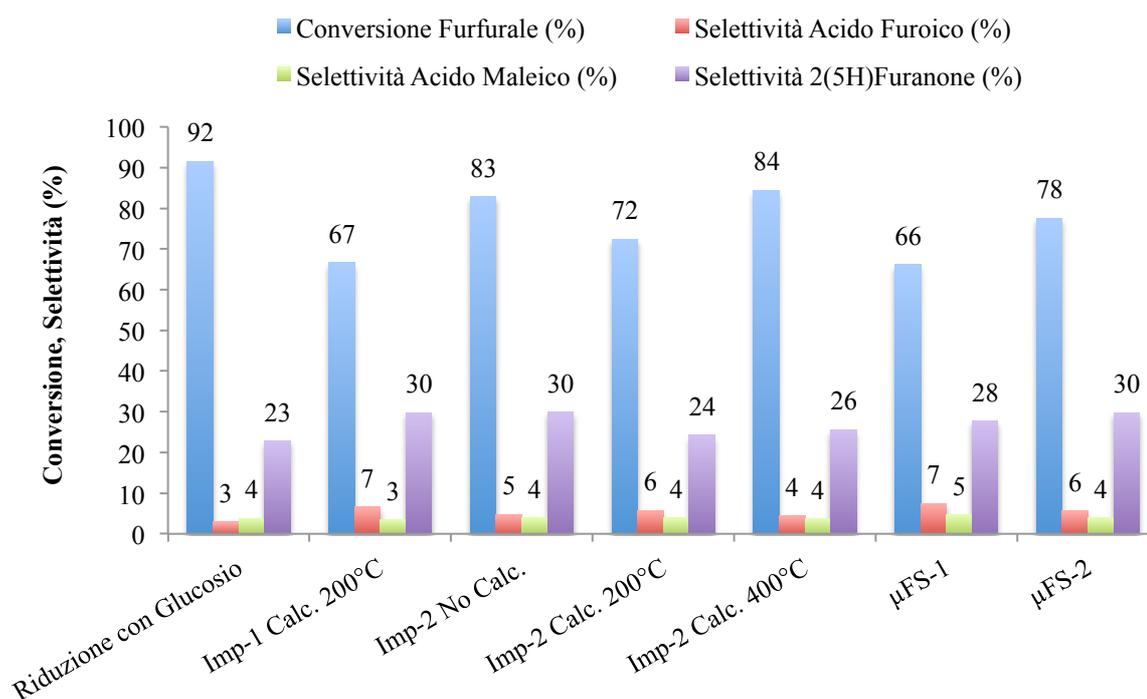


Figura 2.15 - Confronto attività catalitica di oro nanoparticellare supportato su niobio fosfato (1.5 wt%). Condizioni di reazione: 50 mg di furfurale, 175 mg di catalizzatore 1.5 Au wt%, 4 h, 20 mL di acqua, 150°C, pressione 10 bar di ossigeno.

I dati riportati in Figura 2.15 mostrano che i principali prodotti osservati sono costituiti nuovamente da acido furoico, acido maleico e 2(5H)furanone. Proprio quest'ultimo, come avveniva in assenza di nanoparticelle di oro, è il composto che si forma con selettività più elevata. Al tempo stesso, si denota un'attività pressoché uguale per i diversi catalizzatori.

La distribuzione dei prodotti analizzati è molto simile a quanto osservato mediante l'utilizzo del solo niobio fosfato. La presenza delle nanoparticelle di oro provoca comunque una forte attivazione dell'intero processo, portando a risultati confrontabili in tempi decisamente inferiori. Nella Figura 2.16 sono, infatti, riportati i dati ottenuti con le reazioni da furfurale sfruttando o il solo niobio fosfato o il catalizzatore bifunzionalizzato, preparato col metodo di riduzione con glucosio, preso come esempio.

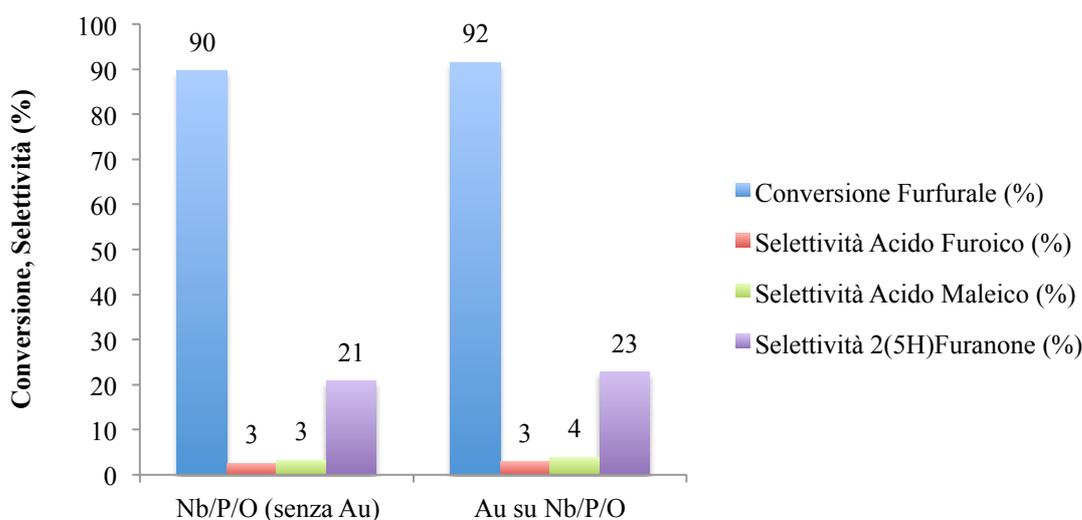


Figura 2.16 - Confronto attività catalitica del solo niobio fosfato e catalizzatore bifunzionalizzato con nanoparticelle di oro sopportate.

Condizioni di reazione: rispettivamente 15 h e 4 h, 50 mg di furfurale, 175 mg di catalizzatore, 20 mL di acqua, 150°C, pressione 10 bar di ossigeno.

Le due reazioni sono caratterizzate da tempistiche ben diverse: nel caso del Nb/P/O si è proceduto con una reazione di 15 h, mentre per il catalizzatore a base di oro sono state sufficienti solamente 4 h per ottenere risultati del tutto simili al caso precedente.

La presenza dell'oro, dunque, favorisce la reattività del furfurale, senza però evitare le reazioni di degradazione del substrato. Si può ipotizzare che l'acidità del niobio fosfato possa essere sufficiente per la formazione dei prodotti analizzati, con al tempo stesso un

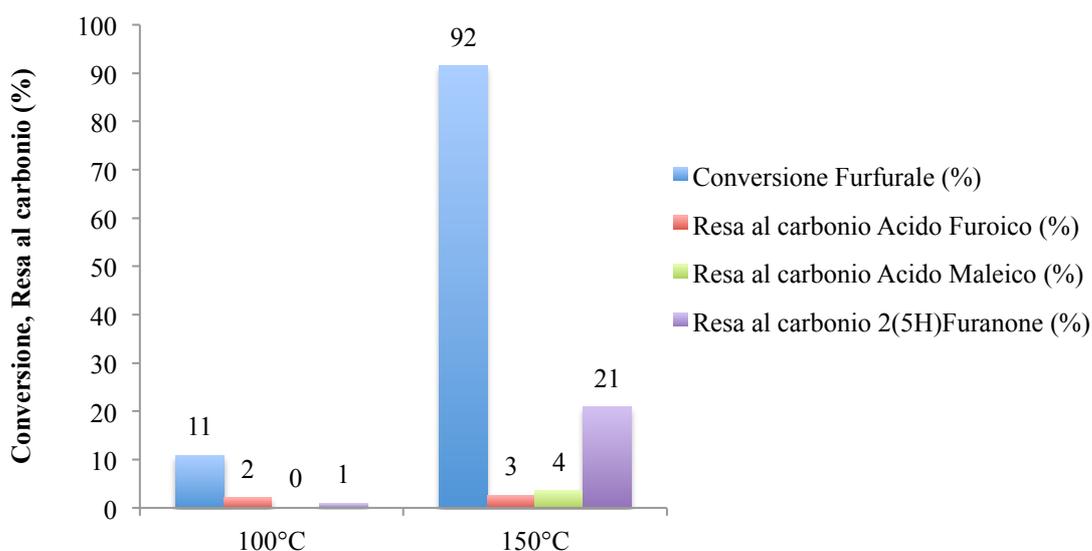


Figura 2.17 - Confronto fra reazioni a diverse temperature.

Condizioni di reazione: 50 mg di furfurale, 175 mg di catalizzatore bifunzionale sintetizzato con riduzione di glucosio, 4 h, 20 mL di acqua, 150°C, pressione 10 bar di ossigeno e rispettivamente 100°C e 150°C.

possibile meccanismo radicalico, data la più elevata velocità di reazione in presenza di ossigeno e oro nanoparticellare.

Al fine di incidere sul miglioramento della selettività dei prodotti ossidati, si è analizzato l'effetto della temperatura. Due reazioni con il medesimo catalizzatore a base di oro sono state eseguite a temperature differenti, rispettivamente 100°C e 150°C, mantenendo le stesse condizioni di pressione e concentrazioni (Figura 2.17). Purtroppo nel primo caso, oltre a sfavorire le reazioni secondarie indesiderate, si inibiscono anche le reazioni di conversione a prodotti chimici, come dimostra la drastica diminuzione della resa in carbonio del 2(5H)furanone che passa dal 21% all'1%. Per l'ottenimento di risultati migliorati in selettività, sarà fondamentale la comprensione del meccanismo di reazione che porta ai prodotti desiderati. In tal caso, infatti, si potranno determinare le migliori condizioni di lavoro al fine di evitare il più possibile la degradazione del furfurale in reazioni secondarie.

### 2.6.1 | *Meccanismo di reazione*

Al fine di determinare il giusto approccio per l'incremento della selettività dei prodotti desiderati, molto importante è determinare il meccanismo di reazione che guida l'intero processo. In questo paragrafo si riporteranno due ipotesi plausibili, sottolineando che saranno necessari ulteriori studi per poter allontanare ogni dubbio. Saranno proposte alcune prove che permettano di fare chiarezza sull'argomento.

Data la scarsa selettività conferita al processo da parte delle nanoparticelle di oro, si propone il seguente meccanismo di reazione per la formazione di acido furoico da furfurale, dove l'acidità è l'unica funzionalità richiesta al catalizzatore:

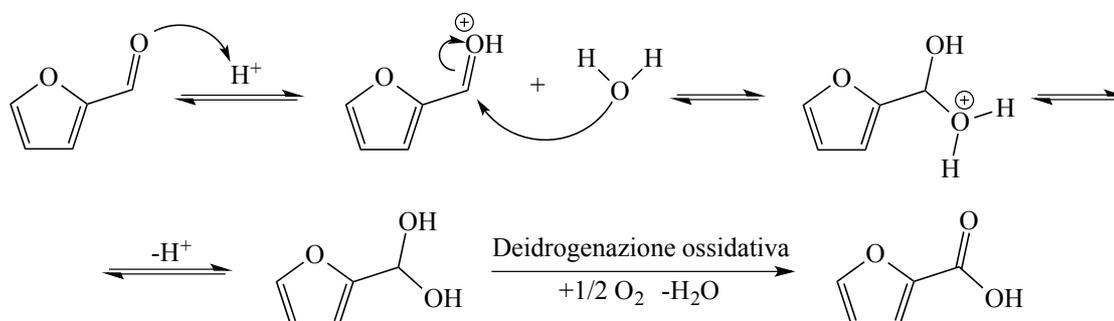


Figura 2.18 - Schema di reazione ipotizzato per la conversione di furfurale in acido furoico via catalisi acida.

L'acido così formato, si troverà in un ambiente in contatto con un'atmosfera di 10 bar di ossigeno. Possibile, quindi, uno schema di reazione che preveda una decarbossilazione radicalica che porti alla formazione di un radicale furanico, particolarmente stabile. La specie radicalica formatasi può portare a 2(5H)furanone attraverso la produzione di un perossido mediante reazione con ossigeno, come mostrato in Figura 2.19. In seguito, l'apertura dell'anello lattonico può avvenire mediante l'attacco nucleofilo di una nuova molecola di acqua sul carbonile. Un ulteriore step ossidativo genera acido maleico con forte selettività rispetto all'isomero acido fumarico. Tale selettività osservata, viene garantita, in questo schema di reazione ipotizzato, nello step di apertura del lattone dove, infatti, l'attacco di una molecola di acqua porta ad un intermedio cis sostituito. I dati sperimentali supportano questa tesi: l'acido fumarico non è mai stato osservato nelle miscele di fine reazione.

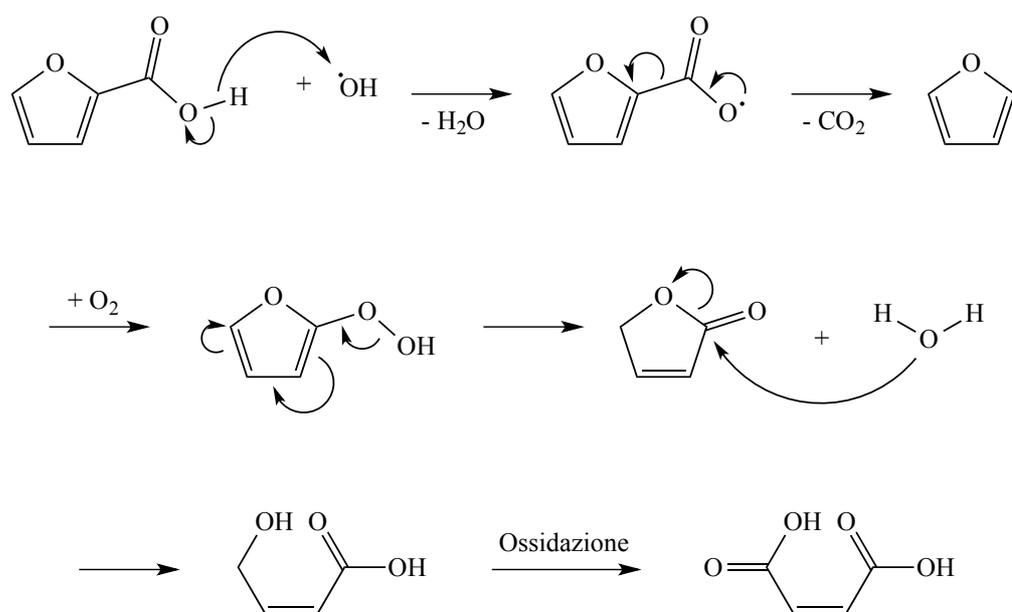


Figura 2.19 - Schema di reazione ipotizzato per la produzione di 2(5H)furanone ed acido maleico in presenza di ossigeno.

Questo processo sarebbe, inoltre, in accordo con i dati ottenuti dalla cinetica effettuata da furfurale con il solo niobio fosfato (Figura 2.13), dove per l'acido furoico, dopo un primo incremento, si denota una diminuzione di resa. Seguendo il meccanismo proposto, ciò sarebbe interpretato con la successiva reattività radicalica dello stesso per la formazione di furanone, che, al contrario, si converte difficilmente ad acido maleico a causa della necessità di un'ossidazione successiva all'apertura dell'anello.

Alcune prove con terminatori radicalici, come idrochinone, potranno essere effettuate nei successivi studi, al fine di verificare la reale presenza di reazioni radicaliche all'interno della miscela.

Un'ulteriore ipotesi sul meccanismo di reazione è caratterizzata dalla formazione di un radicale sulla funzione aldeidica del furfurale. È noto, infatti, che composti inorganici possano portare a tale composto partendo dalla rispettiva aldeide.<sup>49</sup>

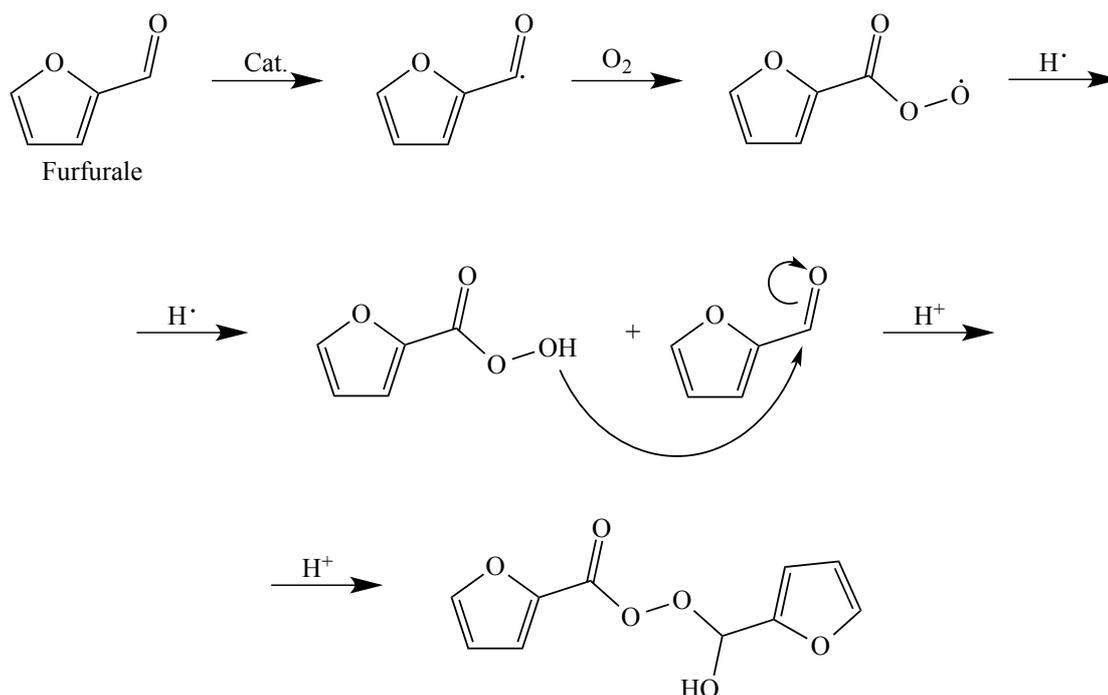


Figura 2.20 - Schema di reazione ipotizzato per la conversione di furfurale.

La presenza di ossigeno permette la formazione di specie perossido, che a loro volta possono interagire con il furfurale di partenza in una reazione di Baeyer-Villiger, favorita da un ambiente acido, formando così acido furoico e 2-furanil formiato (Figura 2.21). Quest'ultimo, per reazione con acqua in ambiente acido, si dissocia in acido formico e 2-idrossifurano, che tramite equilibrio cheto-enolico si converte a 2(5H)furanone. L'ultimo step prevede l'ossidazione a acido maleico.

La presenza di acido formico non è mai stata riscontrata nei fine reazione, ma questo potrebbe andare incontro a completa ossidazione ed essere, dunque, la causa dell'elevata produzione di anidride carbonica. In tal senso, la quantità di  $CO_2$  determinata a fine reazione risulta maggiore di quelle derivanti dalla somma di furanone ed acido maleico;

<sup>49</sup> J.-M. Brégeault, *Journal of Molecular Catalysis A*, **2006**, 250, 177–189.

si osservano, quindi, reazioni di combustione oltre all'ossidazione descritta. Ciò potrebbe essere appunto dovuto alla reattività dell'acido formico. Successivi studi dovranno concentrarsi sul comportamento di quest'ultimo nelle condizioni di reazione utilizzate, al fine di appurare il verificarsi di fenomeni di combustione.

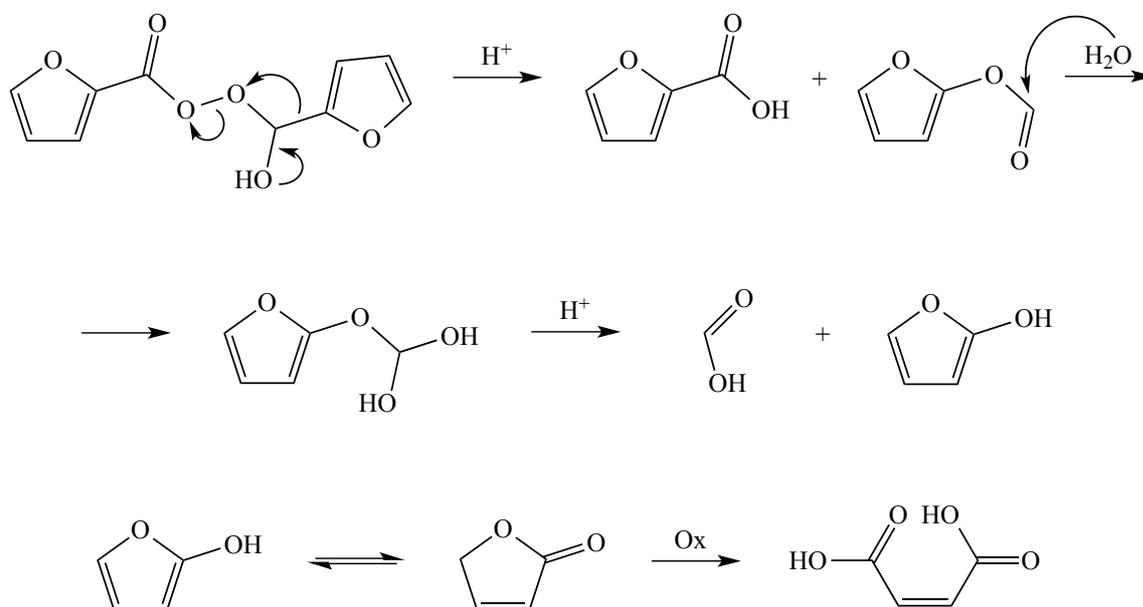


Figura 2.21 - Schema di reazione proposto per la formazione dei prodotti osservati via reazione di Baeyer-Villiger.

## 2.6.2 | Ambiente bifasico

Un ulteriore approccio per prospettive future riguarda il possibile studio approfondito del processo in sistema bifasico. Infatti, da precedenti studi, è noto come la selettività nell'ossidazione del furfurale sia incrementata nel caso di utilizzo di questo tipo di ambiente di reazione.<sup>50</sup> Il solvente scelto per tale analisi è il metil-isobutil-chetone (MIBK), per la sua immiscibilità con la fase acquosa e per la sua ottima capacità di solubilizzare furfurale. Inizialmente, si sono valutate le costanti di partizione del substrato e dei principali prodotti in miscele con rapporto acqua su MIBK unitario, a temperatura ambiente. Dalla Figura 2.22 si nota come il furfurale sia contenuto quasi esclusivamente nel solvente organico, mentre gli acidi furoico e maleico hanno opposte ripartizioni con maggiore presenza rispettivamente in fase organica e acquosa; infine, il furanone si distribuisce equamente nelle due fasi.

<sup>50</sup> G.Yin, *The Journal of Physical Chemistry*, **2011**, 115, 17516-17522.

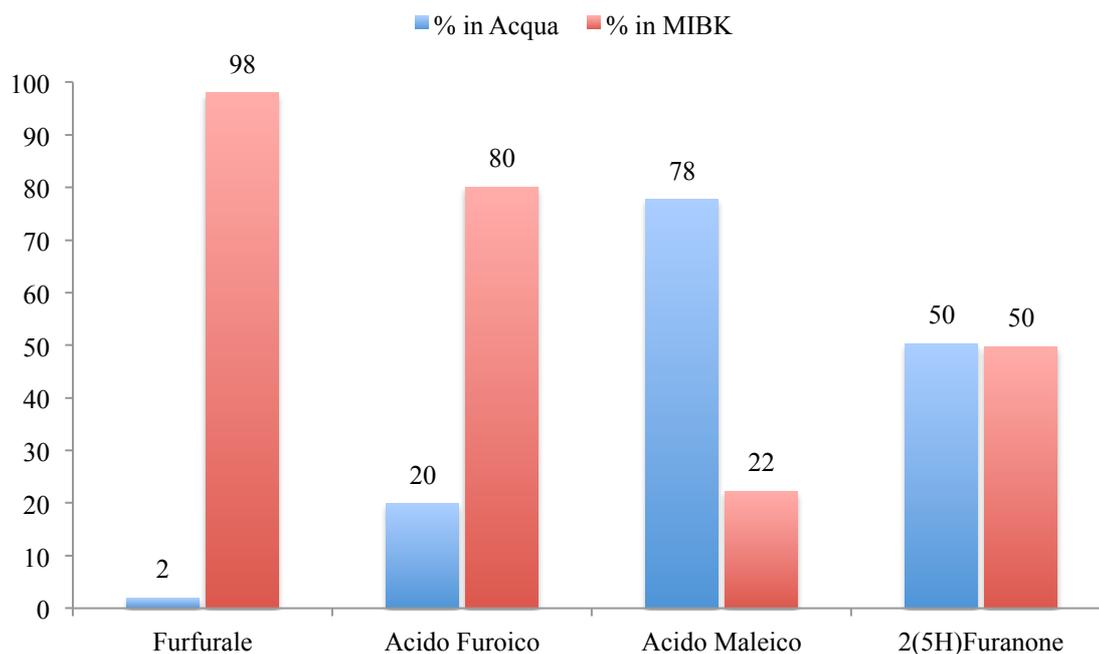


Figura 2.22 - Costanti di partizione di varie sostanze, calcolate a temperatura ambiente.

La prova in bianco è stata portata a termine a 150°C e 10 bar di ossigeno, con il solo MIBK come solvente. I risultati nella seguente Figura 2.23 mostrano chiaramente che l'elevata reattività ottenuta con una conversione dell'84% in 4 h, non è accompagnata dalla formazione di prodotti ossidati. Reazioni radicaliche e di oligomerizzazione portano a selettività nulle in prodotti desiderati.

Confrontando quanto accade sfruttando le stese condizioni di reazione passando da un sistema costituito unicamente da acqua ad uno bifasico, si denota una diminuzione del circa 22% della conversione di furfurale ed al tempo stesso una diversa distribuzione dei prodotti. Infatti, un notevole aumento viene registrato per quanto riguarda la resa al carbonio dell'acido furoico.

La ragione è da ricercarsi nella costante di ripartizione di quest'ultimo, il quale una volta formatosi, tende a migrare verso la fase organica, dove l'affinità del catalizzatore è inferiore e dove, quindi, saranno inferiori le capacità ossidanti. Il motivo del leggero aumento nella quantità di furanone prodotto è da ricercarsi nuovamente nella stessa causa, anche se il beneficio è minore rispetto al caso dell'acido furoico a causa della minore solubilità in MIBK. Infine, l'acido maleico, rimanendo solubilizzato prevalentemente in acqua, viene sintetizzato pressoché nelle stesse quantità.

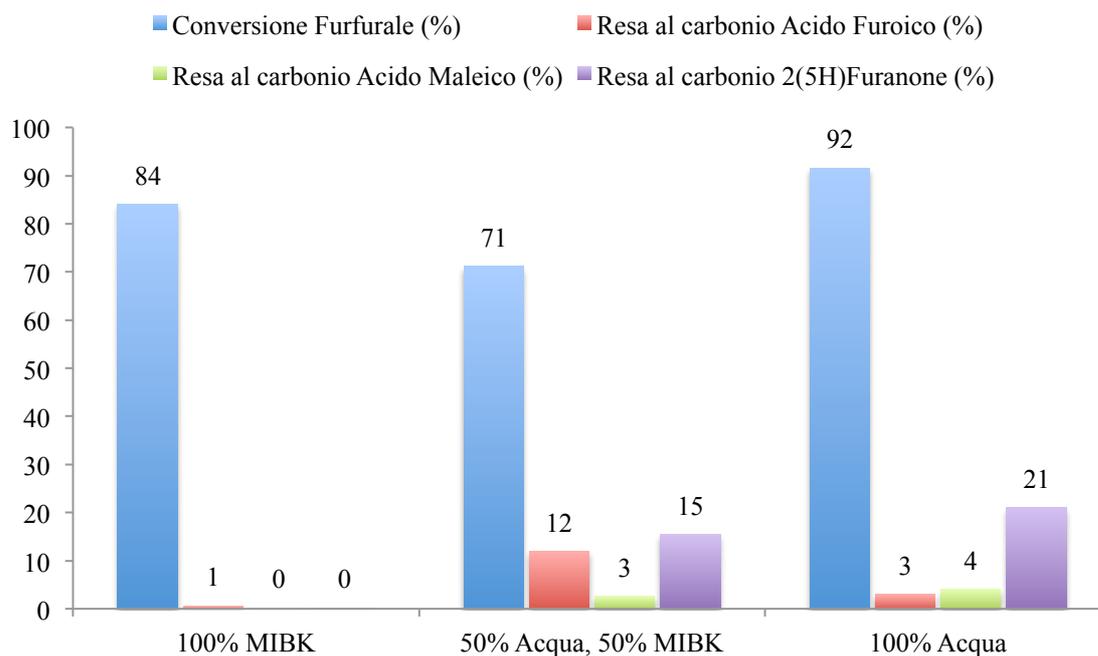


Figura 2.23 - Confronto reattività fra sistemi con i diversi ambienti utilizzati.

Condizioni di reazione: 50 mg di furfurale, 175 mg di catalizzatore bifunzionale sintetizzato con riduzione di glucosio, 4 h, volume totale 20 mL, 150°C, pressione 10 bar di ossigeno.

Ulteriori approfondimenti saranno necessari per poter spingere verso selettività più elevate, procedendo attraverso lo studio della reattività in diversi solventi, valutando anche rapporti fra questi.

Considerando i simili risultati ottenuti con il sistema monofasico, maggiormente “green”, si è proceduto con la valutazione della reazione one-pot da arabinosio a prodotti ossidati in soluzione acquosa.

## 2.7 | Reazione one-pot

I problemi di selettività riscontrati nel gestire furfurale in ambiente acquoso con condizioni ossidanti hanno spinto verso uno studio della reattività one-pot da arabinosio a prodotti chimici. L'obiettivo è di evitare che il furfurale rimanga nell'ambiente di reazione degradandosi, ma che venga direttamente ossidato in situ una volta formatosi per disidratazione del monosaccaride, sfruttando un ambiente di ossigeno con catalizzatori bifunzionalizzati, composti da oro nanoparticellare supportato su niobio fosfato. In Figura 2.24 si mostrano i risultati ottenuti lavorando nelle stesse condizioni viste in precedenza, dai quali si evince che questo ambizioso progetto avrà bisogno di ulteriori approfondimenti. La conversione totale di arabinosio ottenuta in 4 h viene accompagnata da quantità esigue dei prodotti desiderati.

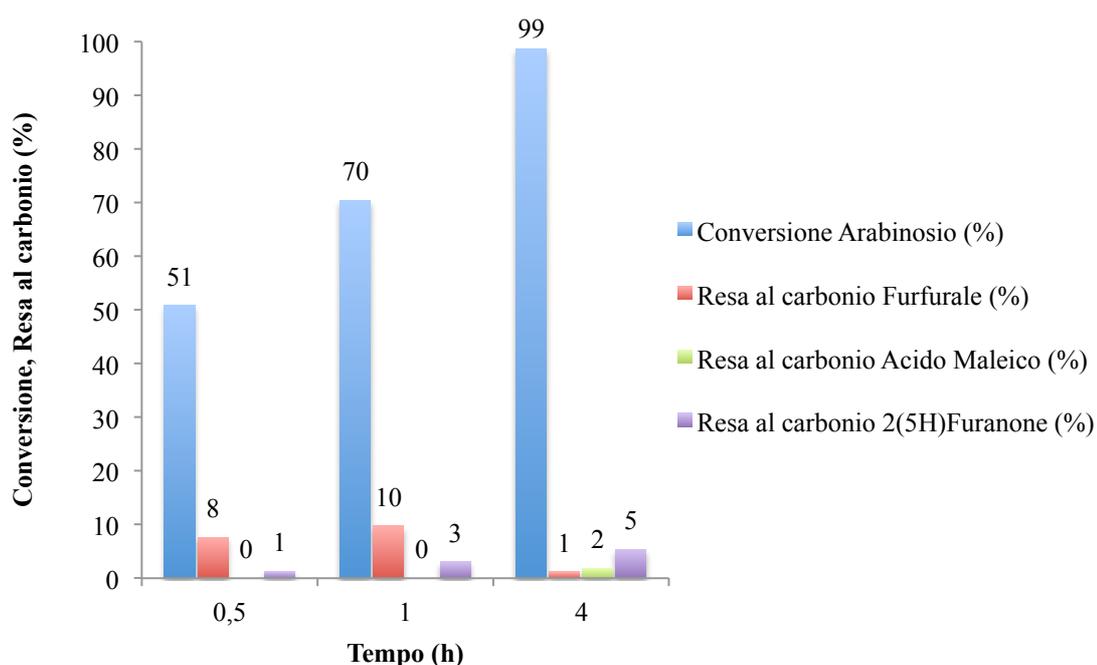


Figura 2.24 - Cinetica di reazione one-pot da arabinosio a prodotti chimici con catalisi bifunzionale di oro nanoparticellare su niobio fosfato.

Condizioni di reazione: 0.250 g di arabinosio, 25 mL di acqua, 1 mol% di oro rispetto al substrato, 4 h, 150°C, 10 bar di ossigeno.

Interessante il confronto mostrato in Figura 2.25, dove si pone l'attenzione sulla profonda differenza di reattività del furfurale a seconda che siano o meno presenti le condizioni ossidanti, garantite dalle nanoparticelle di oro e atmosfera di ossigeno. Infatti,

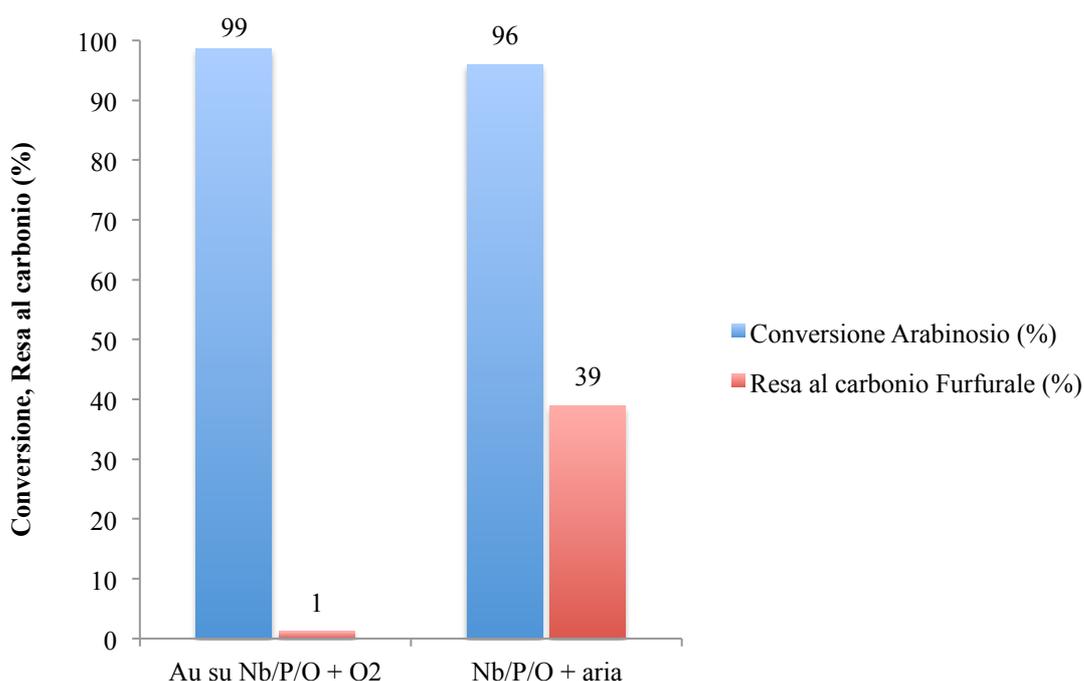


Figura 2.25 - Confronto reattività arabinosio in presenza rispettivamente di oro nanoparticellare supportato su niobio fosfato o del solo supporto.

Condizioni di reazione: 0.250 g di arabinosio, 0.220 g di catalizzatore, 25 mL di acqua, 4 h, 150°C, rispettivamente 10 bar di O<sub>2</sub> con Au su Nb/P/O e 4 bar di aria col solo supporto.

in 4 h si ottiene una conversione pressoché totale, accompagnata però da una grande difformità di resa al carbonio di furfurale.

Questi risultati sono conformi con quanto osservato in precedenza: nelle condizioni ossidanti utilizzate si ha un'aumentata reattività del furfurale, non supportata da un incremento di selettività verso prodotti utili. Si sottolinea, dunque, la necessità di ulteriori approfondimenti, specialmente sul meccanismo di reazione, per poter poi determinare le migliori condizioni operative volte a massimizzare la selettività in prodotti ossidati, riducendo il più possibile la formazione di umine ed oligomeri.

## *Conclusioni*

---

Nel presente lavoro è stata valutata una possibile via per la valorizzazione della biomassa, convertendo arabinosio in chemicals. L'analisi si è divisa in tre grandi rami: inizialmente è stata studiata la reazione di disidratazione del monosaccaride a furfurale, per poi analizzare l'ossidazione di quest'ultimo. Infine, è stato messo in atto il processo one-pot da arabinosio a prodotti chimici.

Nella prima reazione, catalizzata con niobio fosfato in autoclave, sono state ottenute conversione pressoché completa e resa del 40%, mantenendo per 4 h le condizioni di reazione di 150°C e pressione autogena di 4 bar di aria. Confrontando i risultati con quanto osservato nelle prove in bianco, si denota un'incrementata reattività del substrato, che si riflette in un aumento di resa in furfurale di un fattore 8. Nonostante questo, l'instabilità del prodotto in soluzione acquosa ha causato la formazione di oligomeri ed addotti. Ciò determina un significativo abbassamento della resa ottenuta, la quale rimane confrontabile con quanto pubblicato in letteratura. Inoltre, la caratterizzazione del niobio fosfato utilizzato ha constatato l'elevata stabilità ricercata in ambiente acquoso: test di leaching e di riutilizzo provano, infatti, che tale catalizzatore agisce in maniera completamente eterogenea nelle condizioni di reazione e che non si ha perdita di attività durante lo svolgimento degli esperimenti.

Per le successive reazioni si sono preparati dei materiali costituiti da oro nanoparticellare supportato su niobio fosfato. Le caratterizzazioni effettuate su quanto ottenuto con le diverse tecniche di sintesi hanno dimostrato come il sistema microfluidico sia quello capace di portare a nanoparticelle con le dimensioni minori. Nello studio della reattività da furfurale, il materiale così bifunzionalizzato ha portato principalmente alla formazione di 2(5H)furanone ed acidi furoico e maleico. Nonostante le varie preparative sfruttate, si sono ottenuti catalizzatori con attività molto simili fra loro. Inoltre, la distribuzione dei prodotti analizzati è confrontabile a quanto osservato mediante l'utilizzo del solo niobio fosfato. La presenza di condizioni ossidanti, garantite da nanoparticelle di oro ed atmosfera di 10 bar di ossigeno, provoca comunque una forte attivazione dell'intero processo, portando a risultati paragonabili in tempi decisamente inferiori: 15 h con

Nb/P/O e 4 h con catalizzatore bifunzionalizzato. Inoltre, la selettività dei prodotti rimane invariata: la presenza di oro nanoparticellare velocizza perfino le reazioni di degradazione del substrato. Si sono, quindi, ipotizzati dei meccanismi di reazione che coinvolgano l'acidità del substrato e la reattività radicalica caratteristica degli ambienti di reazione con atmosfera di ossigeno.

Onde evitare che il furfurale rimanga a lungo nelle condizioni di reazione, che ne determinano la degradazione, si propone un processo one-pot da arabinosio a prodotti chimici, utilizzando i catalizzatori bifunzionalizzati. Quest'ultimi sono, infatti, capaci di favorire la reazione di disidratazione di arabinosio grazie ai siti acidi presenti sul supporto e, al tempo stesso, garantiscono condizioni ossidanti grazie alla presenza di nanoparticelle di oro. Purtroppo, la selettività del processo complessivo, nonostante gli accorgimenti avuti, evidenzia le considerevoli perdite di monosaccaride in reazioni indesiderate. Ulteriori studi saranno necessari al fine di migliorare la selettività del processo, intervenendo sulle condizioni di reazione.

## *Bibliografia*

---

- <sup>1</sup> www.shell.com.
- <sup>2</sup> BP Statistical Review of Energy, **2006**.
- <sup>3</sup> L. Hu, *The Royal Society of Chemistry Advances*, **2012**, 2, 11184-11206.
- <sup>4</sup> Lichtenthaler F. W., *Account of Chemical Research*, **2002**, 35, 728.
- <sup>5</sup> Gellersted G., Henriksson G., *Lignin: Major Source, Structure and Properties*, in Ref 3, Chapter 9, 201.
- <sup>6</sup> E. Sjöström, *Wood Chemistry-Fundamentals and Applications*, San Diego, 2nd edn, **1993**.
- <sup>7</sup> Dumesic J.A., *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **2007**, 46, 7164.
- <sup>8</sup> Chisti Y., *Biotechnology Advances*, **2007**, 25, 294.
- <sup>9</sup> Shihadeh A., Hochgreb S., *Energy Fuels*, **2000**, 14, 260.
- <sup>10</sup> Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P., Froling M., Antal M.J., Tester J.W., *Energy & Environmental Science*, **2008**, 1, 32.
- <sup>11</sup> Simonetti D.A., Dumesic J.A., *Catalysis Today*, **2009**, 147, 115.
- <sup>12</sup> Nagamori M., Funazukuri T., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2004**, 79, 229.
- <sup>13</sup> Bobleter O., *Polysaccharides second edition*, **2005**, 893.
- <sup>14</sup> Antal M.J., Richards G.N., *Carbohydrate Research*, **1990**, 199, 91.
- <sup>15</sup> Lecomte J., Finiels A., Moreau C., *Starch - Stärke*, **2002**, 54, 75.
- <sup>16</sup> Bicker M., Vogel H., *The Journal of Supercritical Fluids*, 2005, 36, 118.
- <sup>17</sup> Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A., *Nature*, **2002**, 418, 964.
- <sup>18</sup> Huber G.W., Shabaker J.W., Dumesic J.A., *Science*, **2003**, 300, 2075.
- <sup>19</sup> Abad A., Concepcion P., Corma A., Garcia H., *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, 44, 4066.
- <sup>20</sup> Jacobs P., Hinnekens H., *European Patent (EP)*, 329923, **1988**.
- <sup>21</sup> A.Q. Wang, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 8510.
- <sup>22</sup> K. Ebitani, *The Chemical Society of Japan*, **2012**, 85, 3, 275-281.
- <sup>23</sup> U.S. Department of Energy, *Top Value Added Chemicals from Biomass*, **2004**.

- <sup>24</sup> J.P. Lange, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 150-166.
- <sup>25</sup> I. Agirrezabal-Telleria, et al., *Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and HMF) from renewable carbohydrates: A review, Catalysis Today (2013)*, [article in print].
- <sup>26</sup> *Proserpine Cooperative Sugar Milling Association Ltd.*, Annual Report **2009**.
- <sup>27</sup> Y. Yang, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 405-410.
- <sup>28</sup> F. Tao, *Canadian Journal of Chemistry*, **2011**, 89, 83-87.
- <sup>29</sup> N. Essayem, *Catalysis Today*, **2012**, 195, 114-119.
- <sup>30</sup> E. Davis, *Angewandte Chemie*, **2010**, 49, 47, 8954-8957.
- <sup>31</sup> E. R. Lachter, *Applied Catalysis A*, **2010**, 386, 60.
- <sup>32</sup> Y. Zhang, Y. Wang, *Catalysis Science & Technology*, **2012**, 2, 2485–2491.
- <sup>33</sup> K. Tanabe, *Catalysis Today*, **2003**, 78, 65.
- <sup>34</sup> Y. Q. Wang, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 2678.
- <sup>35</sup> H. B. Zhao, J. E. Holladay and H. Brown, *Science*, **2007**, 15, 1597.
- <sup>36</sup> T. Okuhara, *Chemical Reviews*, **2002**, 31, 3641.
- <sup>37</sup> M. Ojeda, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 1984-1990.
- <sup>38</sup> S. Shi, *Catalysis Communications*, **2011**, 12, 731-733.
- <sup>39</sup> G. Yin, *The Journal of Physical Chemistry*, **2011**, 115, 17516-17522.
- <sup>40</sup> D. Marzin, *the Royal Society of Chemistry*, **2013**, 3, 297-307.
- <sup>41</sup> M. Haruta, *Angewandte Chemie*, **2008**, 47, 48, 9265-9268.
- <sup>42</sup> H. H. Kung, *Journal of Catalysis*, **2003**, 216, 425-432.
- <sup>43</sup> S. Albonetti, F. Cavani, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 2091.
- <sup>44</sup> S. Albonetti, F. Cavani, *Catalysis Today*, **2012**, 195, 120-126.
- <sup>45</sup> J-S. Girardon, *Nanoscale*, **2012**, 4, 4450–4454.
- <sup>46</sup> G. Wan, W. Hou, *Nanoscale Research Letters*, **2011**, 6, 440.
- <sup>47</sup> T. Muangnapoh, T. Charinpanitkul, *Current Applied Physics*, **2010**, 10, 708.
- <sup>48</sup> D. T. Nguyen, K.-S. Kim, *Advanced Powder Technology*, **2010**, 21, 111.
- <sup>49</sup> J.-M. Brégeault, *Journal of Molecular Catalysis A*, **2006**, 250, 177–189.
- <sup>50</sup> G. Yin, *The Journal of Physical Chemistry*, **2011**, 115, 17516-17522.

Si ringrazia la Scuola di Scienze per la concessione di una borsa di studio per periodo di ricerca all'estero.