



Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
in Chimica e Tecnologie
Sostenibili

Tesi di Laurea

**STUDIO DEL BIOCHAR COME
NUOVO SUPPORTO
CATALITICO PER LA SINTESI
DEL γ -VALEROLATTONE**

Relatrice

Prof.ssa Michela Signoretto

Correlatrice

Dott.ssa Seyedeh Somayeh Taghavi

Laureanda

Martina Tretti

Matricola 854378

Anno Accademico

2019 / 2020

INDICE

| | |
|---|----|
| PREFAZIONE | 3 |
| DA UN'ECONOMIA LINEARE AD UN'ECONOMIA CIRCOLARE..... | 5 |
| BIOMASSA COME FONTE ALTERNATIVA | 7 |
| ACIDO LEVULINICO | 11 |
| γ -VALEROLATTONE | 12 |
| SCOPO..... | 14 |
| RIFERIMENTI | 16 |
| 1. BIOCHAR | 19 |
| 1.1 INTRODUZIONE..... | 19 |
| 1.1.1 BIOMASSE | 19 |
| 1.1.2 BIOCHAR | 22 |
| 1.2 SCOPO..... | 25 |
| 1.3 PARTE SPERIMENTALE..... | 26 |
| 1.3.1 SINTESI E ATTIVAZIONE DEI BIOCHAR | 26 |
| 1.3.2 CARATTERIZZAZIONI | 28 |
| 1.4 RISULTATI E DISCUSSIONE | 28 |
| 1.4.1 FISISORBIMENTO DI AZOTO | 28 |
| 1.4.2 ANALISI ELEMENTARE..... | 32 |
| 1.4.3 SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN TRASFORMATA DI FOURIER (FT-IR)..... | 33 |
| 1.4.4 DESORBIMENTO IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPD) | 34 |
| 1.4.5 TPD-NH ₃ | 35 |
| 1.4.6 MISURA DEL pH | 36 |
| 1.5 CONCLUSIONI | 37 |
| RIFERIMENTI | 39 |
| 2. CATALIZZATORI | 43 |
| 2.1 INTRODUZIONE..... | 43 |
| 2.1.1 SINTESI DEL γ -VALEROLATTONE DA ACIDO LEVULINICO..... | 43 |
| 2.1.2 CATALIZZATORI..... | 44 |
| 2.2 SCOPO..... | 46 |
| 2.3 PARTE SPERIMENTALE..... | 46 |
| 2.3.1 SINTESI DEI CATALIZZATORI..... | 46 |
| 2.3.2 CARATTERIZZAZIONI | 48 |
| 2.4 RISULTATI E DISCUSSIONE | 48 |
| 2.4.1 TEST DI REATTIVITA' DEI SISTEMI CATALITICI..... | 48 |

| | |
|---|----|
| 2.4.2 SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO | 51 |
| 2.4.3 FISISORBIMENTO DI AZOTO | 51 |
| 2.4.4 DESORBIMENTO IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPD-NH ₃) | 52 |
| 2.4.5 RIDUZIONE IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPR)..... | 53 |
| 2.4.6 OTTIMIZZAZIONE DELLE CONDIZIONI DI REAZIONE | 55 |
| 2.5 CONCLUSIONI | 58 |
| RIFERIMENTI | 60 |
| CONCLUSIONI | 62 |
| APPENDICE | 63 |
| FISISORBIMENTO DI AZOTO | 63 |
| ANALISI ELEMENTARE..... | 64 |
| SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN TRASFORMATATA DI FOURIER (FT-IR)..... | 64 |
| DESORBIMENTO IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPD)..... | 64 |
| MISURA DEL pH | 66 |
| SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO..... | 66 |
| RIDUZIONE IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPR)..... | 66 |
| TEST CATALITICI | 67 |
| RIFERIMENTI | 68 |
| RINGRAZIAMENTI | 69 |

PREFAZIONE

Una delle più grandi sfide che sta affrontando la società contemporanea è quella di sostituire l'utilizzo delle risorse fossili, con delle nuove rinnovabili. Infatti la forte dipendenza da queste fonti e dai loro derivati, combinata con la progressiva diminuzione delle risorse petrolifere, è causa di problemi sia di natura ambientale che politica. L'utilizzo massivo in grandi quantità di queste risorse porta ad un veloce esaurimento dei giacimenti limitandone la stessa possibilità di impiego alle generazioni future [1]. Inoltre, le risorse petrolifere non sono distribuite in maniera equa nel mondo, il loro mercato economico viene deciso dai Paesi che ne hanno maggiore disponibilità, Paesi spesso nei quali non vi è una democrazia rappresentativa. Oggigiorno, infatti, più del 48% delle riserve disponibili si trova in Medio Oriente e quasi l'80% di queste risorse si concentra in quattro Stati: Iran, Arabia Saudita, Iraq e Kuwait [2].

Oltre ai problemi socio-politici, il forte utilizzo di queste risorse porta anche a conseguenze negative in campo ambientale. Chiare evidenze scientifiche dimostrano che l'emissione di gas serra come l'anidride carbonica, il metano e l'ossido di diazoto derivanti dalla combustione dei combustibili fossili, unitamente al cambiamento nell'uso del suolo dovuto all'attività umana, sta perturbando il clima della Terra [3].

Uno studio effettuato dall'Osservatorio di Mauna Loa nel 2017 ha dimostrato, confrontando i dati di oggi con quelli antecedenti la rivoluzione industriale, che l'anidride carbonica presente nell'atmosfera è aumentata del 30% passando da 280 a 413 ppm, contribuendo al riscaldamento globale [4].

L'utilizzo di combustibili fossili non è la sola causa di incremento della CO₂ atmosferica (Figura 1), anche il fenomeno della deforestazione contribuisce ad alterare pesantemente il ciclo del carbonio in natura. La deforestazione, infatti, porta ad una notevole riduzione del potenziale di assorbimento dell'anidride carbonica da parte delle piante e ciò si traduce in un ulteriore incremento atmosferico di CO₂ stimabile intorno al 20-30% [5].

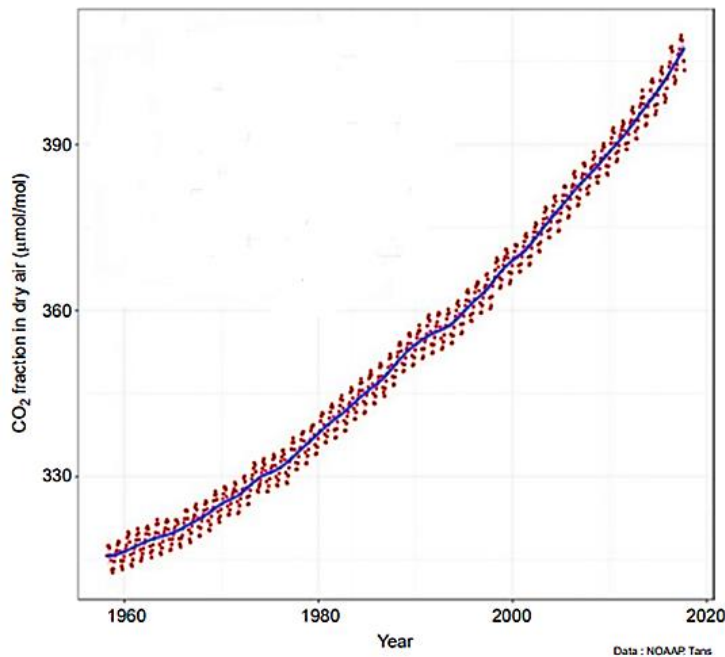


Figura 1: aumento della concentrazione di CO₂ negli ultimi 60 anni [4].

Sulla base dei dati attuali di immissione di CO₂ la comunità scientifica prevede un incremento della temperatura superficiale media compreso tra i 2°C e i 6°C per la fine del XXI secolo [6].

Il secondo più grande contributo al riscaldamento globale è dato dal metano, le cui emissioni sono più che raddoppiate negli ultimi 150 anni con un incremento pari al 60% attribuibile essenzialmente ad attività antropiche. In particolare, il contributo antropogenico nell'emissione di metano è da imputare da una parte all'estrazione, al trasporto, alla raffinazione e alla distribuzione del gas naturale e dall'altra all'allevamento intensivo del bestiame, all'agricoltura, ai rifiuti e al loro smaltimento [7].

Anche il vapore acqueo è di fatto uno dei gas più abbondanti nell'atmosfera e a pieno titolo è considerato un gas serra che attraverso un meccanismo di feedback è in grado di influenzare il clima. L'atmosfera mantiene un equilibrio costante tra temperatura e concentrazione di vapore acqueo proprio grazie al ciclo breve di quest'ultimo. Tuttavia, il continuo aumento della temperatura può portare ad un ulteriore incremento di vapore acqueo che a sua volta contribuisce a raddoppiare l'effetto serra attribuibile alla sola anidride carbonica [8].

L'emissione dell'ossido di diazoto, un altro gas responsabile dell'effetto serra, ancora una volta è dovuta per il 40% ad attività umane quali la combustione delle risorse fossili, l'agricoltura, i processi industriali, la gestione delle acque reflue. Il problema principale di questo gas è che rimane nell'atmosfera per circa 114 anni; solo una parte viene rimossa o rientrando nel ciclo dell'azoto

grazie all'attività di alcuni batteri o distrutta per reazione chimica e per radiazioni ultraviolette. Nonostante la quantità di ossido di diazoto presente nell'atmosfera sia ben inferiore a quella dell'anidride carbonica, esso possiede un effetto serra 300 volte superiore a quello della CO₂ [9]. Come già sottolineato, l'aumento dei gas serra è associato ad un notevole aumento dell'intensità e della diffusione di eventi meteorologici estremi quali: siccità, uragani, alluvioni. Inoltre, promuovendo lo scioglimento dei ghiacciai si ha un conseguente aumento dei livelli delle acque marine, ma anche una diminuzione delle superfici riflettenti a vantaggio di aree assorbenti che perciò incrementano l'effetto serra.

Le istituzioni politiche stanno cercando da tempo di trovare obiettivi comuni a livello mondiale per poter ridurre l'emissione dei gas serra e promuovere sempre più la ricerca e lo sviluppo di tecnologie efficaci per lo sfruttamento di risorse rinnovabili. Questi aspetti sono stati presi in seria considerazione a partire dal Protocollo di Kyoto del 2005 [10], per passare all'accordo di Copenaghen nel 2009 [11] a quello di Parigi nel 2015 [12], fino ad arrivare all'accordo di Bonn nel 2017 [13] con il quale l'Italia si è impegnata a non utilizzare più il carbone entro il 2025.

DA UN'ECONOMIA LINEARE AD UN'ECONOMIA CIRCOLARE

L'utilizzo smisurato delle risorse naturali, combinato con un continuo aumento di rifiuti, ha posto degli interrogativi riguardo al futuro dell'umanità e alla sostenibilità di un modello di economia lineare [14]. I consumatori, incentivati ad uno stile di vita basato sul "singolo utilizzo", hanno contribuito a realizzare un mondo del "prendere, fare, smaltire". Tutto questo porta necessariamente ad un modello di produzione unidirezionale: le risorse naturali costituiscono le materie prime principali, vengono poi lavorate per ottenere prodotti su grande scala che a loro volta vengono utilizzati e smaltiti alla fine del loro utilizzo. Un modello di economia lineare basato su una produzione e un consumo di massa sta mettendo in evidenza i limiti fisici del nostro pianeta [15]. Infatti, la produzione su grande scala unitamente ad una distribuzione e ad un consumo massivo, determinano un progressivo esaurimento delle materie prime, lo spreco di un'enorme quantità di energia e la produzione di grandi quantità di rifiuti [16]. L'intero processo può essere schematizzato nel modo seguente:



Figura 2: schema di economia lineare.

Gli innegabili effetti dei cambiamenti climatici uniti alla necessità di preservare i benefici del progresso industriale, hanno contribuito allo sviluppo di un modello di crescita alternativo sostenibile, quello della "economia circolare". Tale modello si basa sull'idea che tutti i flussi delle materie di partenza, dei materiali e dei prodotti possano essere nuovamente integrati nel ciclo produttivo, diventando essi stessi materia prima per nuovi prodotti e servizi. Pertanto, l'economia circolare coinvolge tre diverse dimensioni: l'aspetto economico, l'aspetto ambientale e quello sociale [14]. L'intero processo può essere schematizzato nel modo seguente:

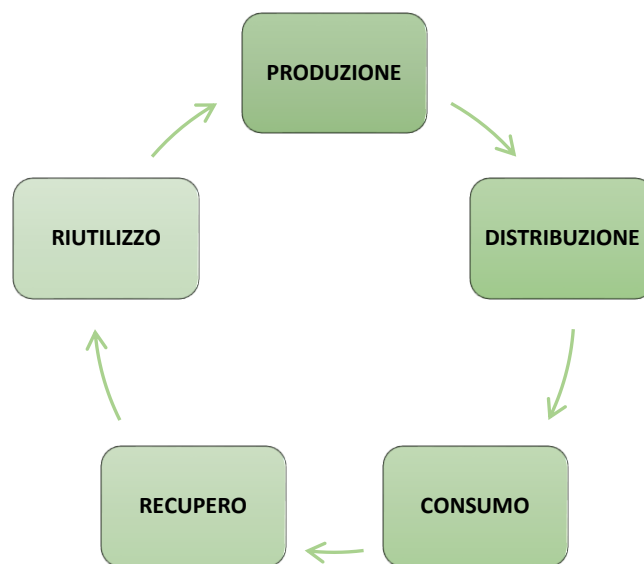


Figura 3: sistema di economia circolare.

Il concetto fondamentale dell'economia circolare è quello di preservare il valore dei prodotti e dei materiali in modo da minimizzare gli scarti e il ricorso a nuove risorse. I principi su cui essa si basa si possono riassumere con l'acronimo "3R", cioè "Riutilizzo, Riduzione e Riciclo". Lo scopo è quello di favorire una crescita economica senza un sostanziale aumento della necessità di nuove materie prime. In un mondo in cui si generano sempre più rifiuti e si hanno sempre meno risorse a disposizione, è fondamentale incoraggiare il riciclaggio dei materiali per contribuire ad un ambiente sostenibile. Oltre al riciclo, recentemente si parla di "Upcycling". Il termine è stato usato per la prima

volta nel 1994 e consiste nell'utilizzare materiale riciclabili per creare prodotti con un valore maggiore di quello del materiale originale, trasformando i rifiuti in oggetti di valore. L'economia circolare potrebbe potenzialmente ridurre il consumo di materie prime del 32% in 15 anni e del 53% entro il 2050 [15]. Per riuscire a raggiungere questi obiettivi è necessario lo sviluppo di processi tecnologici innovativi ed efficaci [14].

BIOMASSA COME FONTE ALTERNATIVA

In questo contesto, una risorsa alternativa che può andare a ridurre la forte dipendenza dalle risorse fossili e che rientra nell'ottica dell'economia circolare, è proprio la biomassa. Le biomasse si producono attraverso il processo di fotosintesi clorofilliana, durante il quale, grazie all'energia solare, l'anidride carbonica atmosferica e l'acqua del suolo si combinano per produrre gli zuccheri necessari per alimentare il ciclo vitale sulla Terra. Nei legami chimici di queste sostanze è immagazzinata la stessa energia solare che ha attivato la fotosintesi. Quest'ultima è un processo importantissimo sia ai fini della vita sulla Terra sia perché asporta dall'atmosfera ben duecento miliardi di tonnellate di carbonio all'anno, con un contenuto energetico equivalente a 70 miliardi di tonnellate di petrolio, ossia dieci volte il fabbisogno energetico mondiale annuo [17].

Il ricorso dell'energia contenuta nelle biomasse come fonte di energia rinnovabile può contribuire a ridurre la forte dipendenza dai combustibili fossili. Durante la combustione delle biomasse per la produzione di energia, l'ossigeno atmosferico si combina con il carbonio in esse contenuto liberando anidride carbonica e acqua. L'anidride carbonica torna nell'atmosfera dove è nuovamente disponibile ad essere re-immessa nel processo fotosintetico per produrre nuove biomasse e senza andare a modificare il ciclo naturale del carbonio (Figura 4).

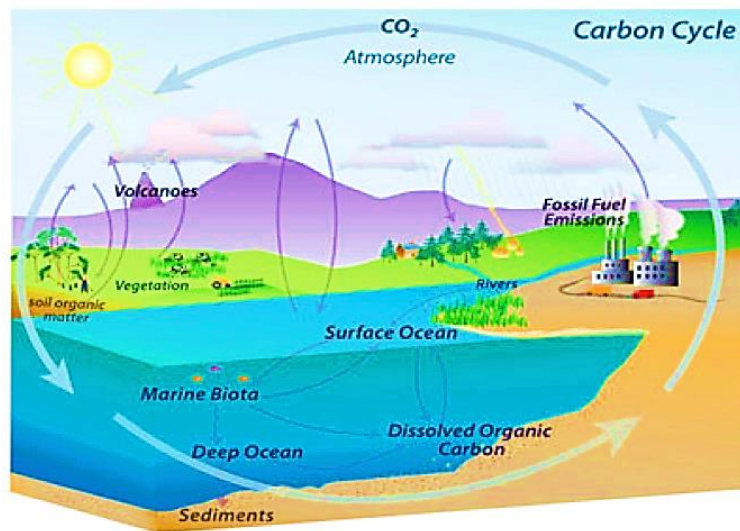


Figura 4: ciclo del carbonio [18].

La biomassa è definita dalla direttiva Europea 2009/28/EC come la “frazione biodegradabile di prodotti, scarti o residui di origine biologica proveniente dall’agricoltura, dalle foreste e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l’acquacoltura, oltre alla frazione biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani” [19, 20].

In generale, le biomasse si possono suddividere in tre classi:

- Biomasse di prima generazione: sono materie prime in diretta competizione con il settore zootecnico e agroalimentare, per questo motivo il loro utilizzo per scopi diversi da quelli per il fabbisogno alimentare è spesso motivo di dibattiti economici, etici e morali.
- Biomasse di seconda generazione: rappresentano quei sistemi che sono considerati scarti provenienti da lavorazione di foreste, dall’agricoltura, dall’industria alimentare oltre che comprendere la parte organica dei rifiuti urbani. Questi non sono considerati in competizione con la filiera alimentare e possono essere utilizzati come preziosa materia prima per ottenere nuove risorse.
- Biomasse di terza generazione sono prodotte in ambienti marginali o desertici non antagonisti di terreni agricoli o di terreni forestali; appartengono a questa categoria per esempio le alghe.

L’uso della biomassa come risorsa sostenibile è pienamente in linea con i paradigmi dell’economia circolare. Infatti, per la produzione di carburanti e di prodotti chimici potrebbe contribuire a mantenere una fornitura più stabile e meno legata a leggi speculative di mercato [21]. Da anni le raffinerie tradizionali cominciano ad essere affiancate alle bioraffinerie (Figura 5): impianti

industriali che hanno lo scopo di produrre calore, energia, carburanti e prodotti chimici proprio partendo dalle biomasse. Tutto ciò garantisce un minor impatto ambientale.

Tuttavia, le bioraffinerie si trovano ad affrontare alcune sfide tra cui la loro integrazione nel mercato esistente (basata ancora principalmente su una economia dei combustibili fossili), la disponibilità e la composizione delle materie prime da utilizzare, i volumi per soddisfare le esigenze del mercato, l'efficienza del recupero delle risorse [22,23].

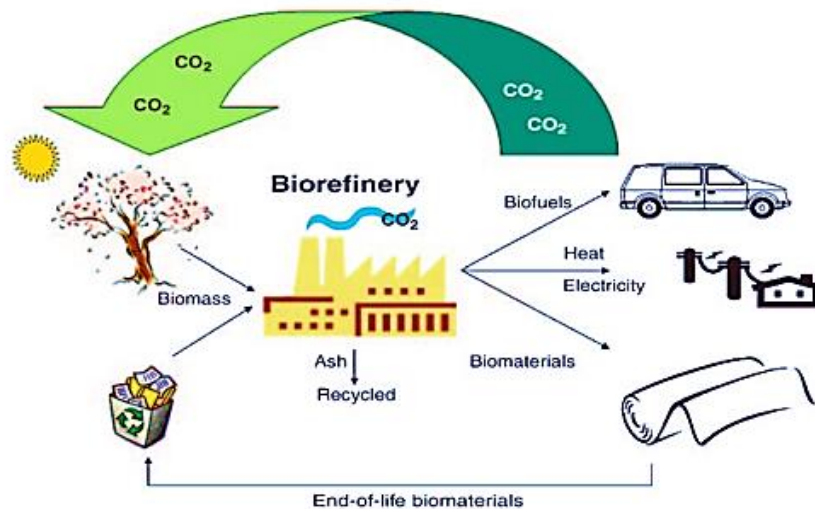


Figura 5: lavorazione della biomassa per ottenere prodotti di alto valore aggiunto nelle bioraffinerie [24].

Diversi sono i processi che possono avvenire all'interno di una bioraffineria per poter trasformare la materia di partenza in nuove risorse; in particolare accanto a processi di termovalorizzazione come la pirolisi, la gassificazione, l'incenerimento e la liquefazione, ci sono anche processi biochimici come la digestione anaerobica e la fermentazione [22].

In particolare, la pirolisi è un processo di decomposizione termica di materiale organico in assenza di ossigeno che comporta la rottura dei legami chimici delle macromolecole costituenti la biomassa per ottenere molecole più semplici; in seguito a questo processo si ha la formazione di una frazione solida, una condensabile e gas. Tra queste, particolarmente interessante è il residuo solido (biochar) che grazie alla sua composizione e proprietà, può essere impiegato in diversi ambiti dalla preparazione di materiali assorbenti all'utilizzo come supporto per la sintesi di catalizzatori. La componente condensabile, detta anche bio-oil, può essere invece sfruttata direttamente per la produzione di calore in sostituzione ai convenzionali oli combustibili e gas oppure può essere

raffinata in prodotti equivalenti ai normali carburanti per il trasporto. Il bio-oil, infine, può essere una fonte per ottenere *chemicals* per l'industria chimica; questi ultimi, a loro volta, possono essere utilizzati per diverse applicazioni.

A partire dalla biomassa, infatti, è possibile ottenere una serie di molecole di base che sono di fondamentale importanza (Figura 6). Tra queste possiamo menzionare: l'acido levulinico, l'acido formico, il furfurale, il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) e altre ancora. Queste molecole sono a loro volta materiali di partenza per ottenere tutta una serie di prodotti chimici ad alto valore aggiunto e per produrre nuovi biomateriali.

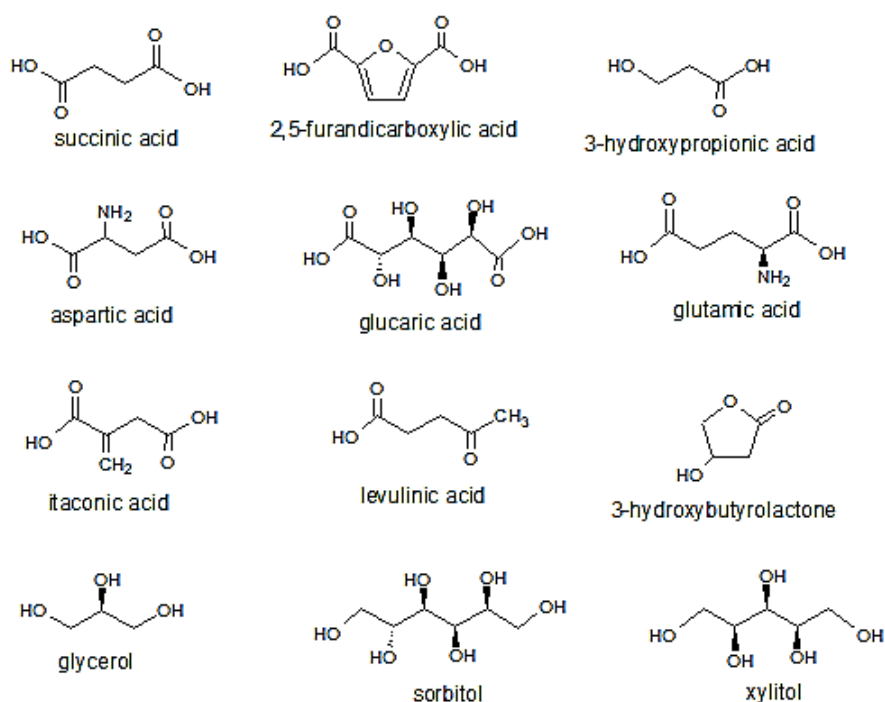


Figura 6: alcune delle molecole definite BCBBs.

Tali molecole sono state oggetto di studio e di ricerca da parte del Dipartimento di Energia degli U.S. (DOE) e nel 2004 è stata stilata una lista di 12 molecole definite come *Biobased Chemical Buildings Blocks* (BCBBs) [25].

ACIDO LEVULINICO

Una molecola che è stata classificata tra le “*Top 12 platform chemicals*” è l’acido levulinico (LA). Si tratta di una molecola organica (Figura 7) appartenente alla famiglia dei γ -chetoacidi, solubile in acqua che presenta nella sua struttura sia un gruppo carbonilico che un gruppo carbossilico, caratteristica questa, che offre una vasta gamma di funzionalità e reattività [26].

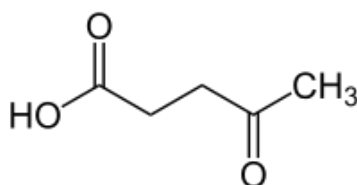


Figura 7: struttura dell’acido levulinico.

Si presenta come un solido cristallino che si scioglie a temperatura molto vicina a quella ambiente ($\approx 34^\circ\text{C}$), ma presenta un elevato punto di ebollizione (246°C). E’ solubile sia in acqua che in solventi organici e questo permette di condurre le reazioni in sistemi monofasici ma anche bifasici [27].

Può essere prodotto per idrolisi della cellulosa, dell’amido o degli zuccheri esosi con formazione di acido formico come sottoprodotto e 5-idrossimetilfurfurale (HMF) come intermedio. Inoltre, lo si può ottenere dall’emicellulosa in un processo a tre step passando per gli intermedi furfurale e furfuril alcol. A questo punto, l’acido levulinico e il furfuril alcol possono essere esterificati per produrre gli esteri corrispondenti; questi ultimi possono essere poi idrogenati a γ -valerolattone. L’acido formico, invece, viene recuperato e utilizzato per esempio nella sintesi della formaldeide, di plasticizzanti, gomme, prodotti tessili e farmaceutici.

L’acido levulinico è inoltre una sostanza chimica che può essere utilizzata come molecola di partenza per la preparazione di prodotti ad alto valore aggiunto (Figura 8) quali resine, polimeri, erbicidi, prodotti farmaceutici e aromatizzanti, solventi, plastificanti, agenti antigelo e biocarburanti/additivi per combustibili [28–31].

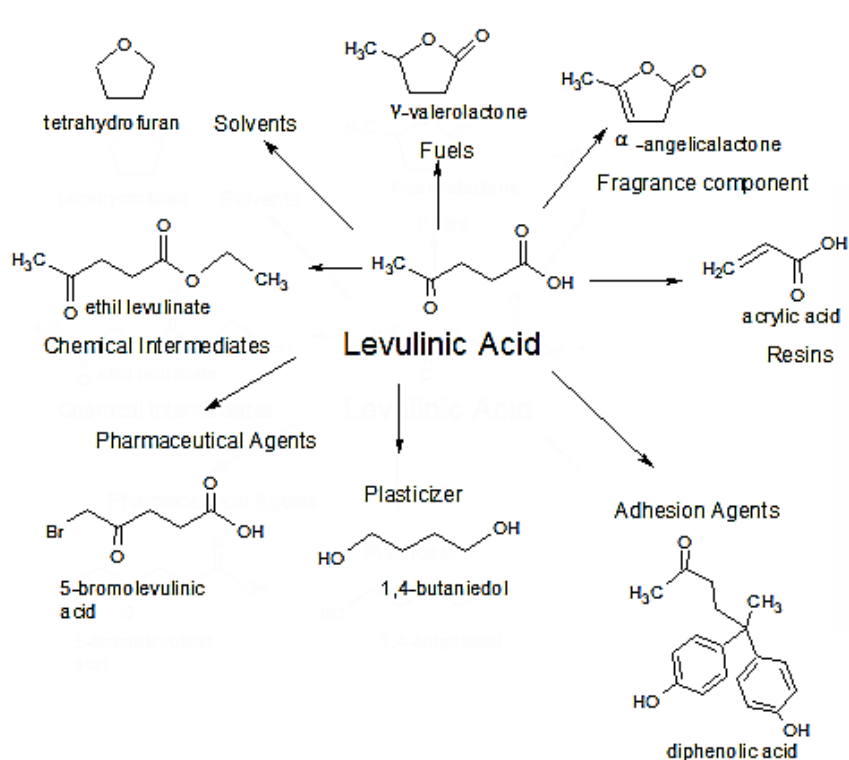


Figura 8: alcuni dei prodotti che si possono ottenere a partire dall'acido levulinico [26].

La potenzialità di questa molecola in molti campi di applicazione è anche dimostrata dai dati di mercato: l'acido levulinico è stato valutato 26,3 milioni di dollari nel 2018 e si prevede un aumento a 34,5 milioni entro il 2024 [32].

In questo lavoro di tesi si è scelto di utilizzare l'acido levulinico come molecola di partenza che, attraverso una reazione di idrogenazione, porta alla formazione del γ -valerolattone.

γ -VALEROLATTONE

Il γ -valerolattone (GVL) è un estere ciclico a cinque atomi di carbonio (Figura 9). In condizioni normali è un liquido incolore, presenta un particolare odore erbaceo che lo rende adatto per la produzione di profumi e additivi alimentari [33]. Nonostante presenti un centro chirale, è generalmente prodotto e utilizzato in forma racema.

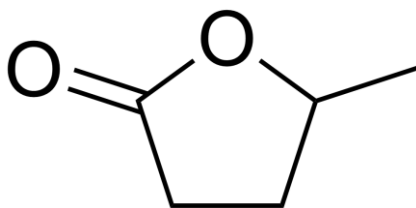


Figura 9: struttura del γ -valerolattone.

Non decompone e non degrada nel tempo anche in presenza di ossigeno e acqua; è stabile a moderate temperature e non forma perossidi in aria.

Il GVL può essere usato sia tal quale sia come molecola di partenza per una serie di altre molecole che trovano applicazione nella sintesi di carburanti, additivi, polimeri, ecc. (Figura 10). Ad esempio, tra le varie applicazioni del GVL, è possibile menzionare il suo utilizzo come solvente green, essendo biodegradabile e non tossico, in reazioni dove è coinvolta la biomassa come materiale di partenza per ottenere molecole, quali il furfurale, il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) e l'acido levulinico.

Per le sue particolari proprietà chimico-fisiche può essere impiegato, inoltre, come additivo per le benzine. Si è osservato infatti che confrontando miscele al 90% in volume di benzina convenzionale con un 10% di GVL o 10% di etanolo le prestazioni sono molto simili. In particolare, la miscela contenente il GVL ha una più bassa pressione di vapore favorendo così una miglior combustione a numeri di ottano simili. Anche comparando altri composti ossigenati usati come additivi quali metanolo, etanolo, metil-terbutil-etero ed etil-terbutil-etero, il GVL ha la più bassa pressione di vapore (3,5 kPa a 80°C): questo parametro è molto significativo in termini di controllo dell'emissione dei composti organici volatili (VOCs). Bereczky *et al.* [34] hanno dimostrato che l'aggiunta di GVL (7,1% in una miscela di diesel fossile) porta ad una diminuzione significativa delle emissioni, 47% in meno di polveri sottili rispetto al 100% diesel fossile, con un calo trascurabile delle prestazioni del motore, dimostrando l'efficacia di utilizzare tale miscela al fine di contrastare l'inquinamento atmosferico e il riscaldamento globale [35].

Alternativamente, il GVL può essere convertito in "carburanti valerici" in seguito all'apertura dell'anello per produrre l'acido pentanoico che successivamente viene esterificato per formare gli esteri valerici. Dall'acido pentanoico è possibile ottenere anche il 5-nonanone che per disidratazione può dare alcani C₉ o per isomerizzazione alcani a catena più lunga (C₁₈-C₂₇) usati come carburanti.

Infine, il GVL può essere utilizzato per produrre interessanti monomeri e per ottenere polimeri simili a quelli ricavati dai derivanti del petrolio ma con proprietà chimiche diverse. Manzer *et al.* [36] riportano la sintesi dell' α -metilene- γ -valerolattone dal GVL. Questo composto ha proprietà molto

simili al metil metacrilato con il vantaggio però di dare una maggior stabilità termica al polimero grazie alla presenza della struttura lattonica. Altri prodotti ottenuti dall'apertura dell'anello del GVL sono i γ -idrossi(ammino)amidi, una famiglia di composti che possono essere utilizzati come monomeri per la sintesi dei polieteri e poliuretani. Per apertura dell'anello del GVL in metanolo si può ottenere il metil pentenoato che può essere convertito a sua volta in caprolattone, caprolattame o acido adipico per idroformilazione, idrocianazione o idrossicarbonilazione rispettivamente, potendo così ottenere le molecole precursori del nylon [33].

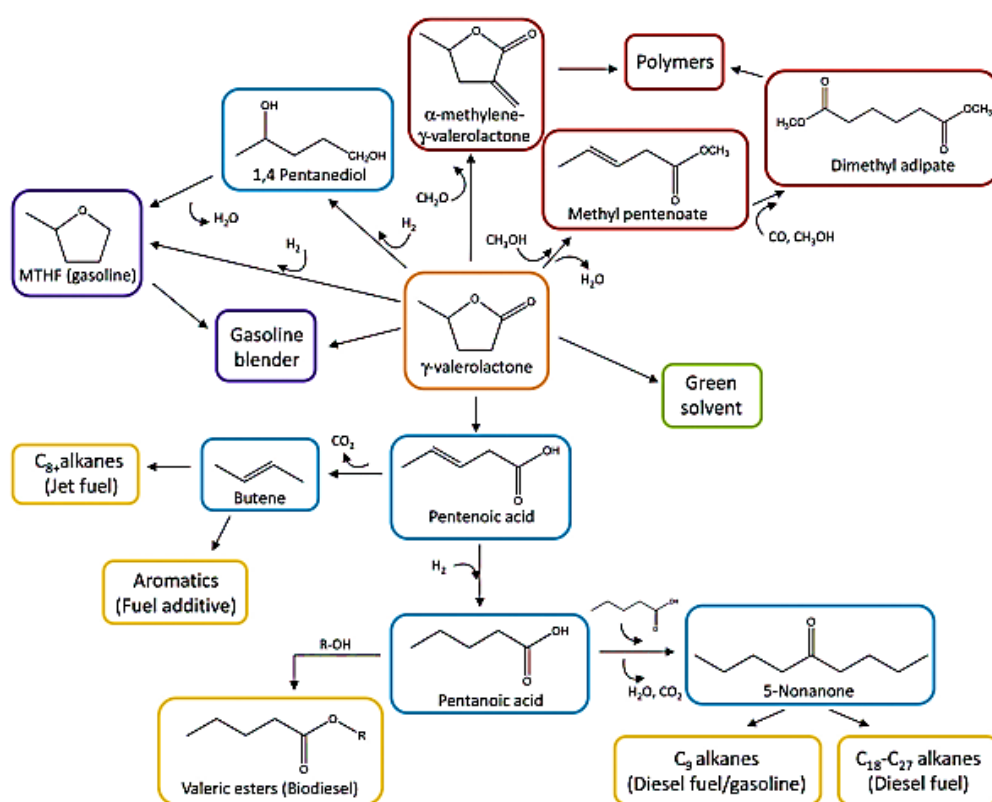


Figura 10: prodotti che si possono ottenere a partire dal GVL [33].

SCOPO

In questo lavoro di tesi si vuole porre l'attenzione sulla formulazione di un catalizzatore eterogeneo bifunzionale che possa essere efficiente per la sintesi del γ -valerolattone a partire dall'acido levulinico. In particolare nel capitolo 1 ci si soffermerà sulla sintesi e caratterizzazione del supporto catalitico; quest'ultimo sarà costituito da carbone che nello specifico sarà ottenuto in seguito ad un

processo di pirolisi della biomassa e successiva attivazione. In queste condizioni si ottiene appunto un materiale ricco di carbonio chiamato biochar attivato; verranno studiati biochar attivati ottenuti a partire da biomasse diverse allo scopo di valutare l'effetto della biomassa di partenza sulle proprietà del materiale carbonioso e successivamente sul catalizzatore finito. Il capitolo 2 riguarderà, invece, la sintesi del catalizzatore vero e proprio; questo sarà ottenuto introducendo le fasi attive sul supporto, costituite da una componente metallica data dal Ni e una acida di tipo Lewis data invece dall'allumina. Dopo aver caratterizzato il sistema catalitico attraverso tecniche analitiche complementari, il catalizzatore verrà testato per la reazione di idrogenazione dell'acido levulinico per ottenere il γ -valerolattone.

RIFERIMENTI

- [1] F. Martins, C. Felgueiras, M. Smitkova, N. Caetano, "Analysis of fossil fuel energy consumption and environmental impacts in european countries," *Energies*, vol. 12, no. 6, pp. 964-974, 2019, doi: 10.3390/en12060964.
- [2] N. Norouzi, M. Fani, Z. K. Ziarani, "The fall of oil Age: A scenario planning approach over the last peak oil of human history by 2040," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 188, pp. 106827-106841, 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2019.106827.
- [3] F. Cherubini, "The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1412-1421, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.01.015.
- [4] T. M. Letcher, "Why do we have global warming?," *Managing Global Warming*, cap. 1, pp. 3-15, 2018, Academic Press, doi: 10.1016/B978-0-12-814104-5.00001-6.
- [5] L. Al-Ghussain, "Global warming: review on driving forces and mitigation," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 13-21, 2019, doi: 10.1002/ep.13041.
- [6] Sito web Earth Observatory NASA [online] Accessibile: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/GlobalWarming> [Febbraio 2021]
- [7] Sito web United States Environmental Protection Agency [online] Accessibile: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#methane> [Febbraio 2021]
- [8] T. F. Stocker *et al.*, "Physical Climate Processes and Feedbacks," *Climate Change 2001: the scientific basis*, cap. 7, pp. 423-435, 2001, Cambridge University Press.
- [9] B. Anderson, K. B. Bartlett, S. Frolking, K. Hayhoe, J. C. Jenkins, W. A. Salas, "Methane and Nitrous Oxide emissions from natural sources," *Environmental Protection Agency (EPA)*, Report Aprile 2010, Washington, DC.
- [10] C. Böhringer, "The Kyoto Protocol: A review and perspectives," *Oxford Rev. Econ. Policy*, vol. 19, no. 3, pp. 451-466, 2003, doi: 10.1093/oxrep/19.3.451.
- [11] J. Rogeji, J. Nabel, C. Chen, W. Hare, K. Markmann, M. Meinshausen, M. Schaeffer, K. Macey, N. Hohne, "Copenhagen Accord pledges are paltry," *Nature*, vol. 464, pp. 1126-1128, 2010, doi: 10.4324/9781315456935-8.
- [12] C. Streck, P. Keenlyside, M. Von Unger, "The Paris agreement: A new beginning," *J. Eur. Environ. Plan. Law*, vol. 13, no. 1, pp. 3-29, 2016, doi: 10.1163/18760104-01301002.
- [13] Sito web AnterItalia [online] Accessibile: <https://anteritalia.org/la-storia-degli-accordi-internazionali-sul-clima/> [Gennaio 2021]
- [14] M. Marković, B. Krstić, T. Rađenović, "Circular economy and sustainable development," *Econ. Sustain. Dev.*, vol. 4, no. 2, pp. 1-9, 2020, doi: 10.5937/esd2001001m.
- [15] M. Esposito, T. Tse, K. Soufani, "Introducing a Circular Economy: New Thinking with New Managerial and Policy Implications," *Calif. Manage. Rev.*, vol. 60, no. 3, pp. 5-19, 2018, doi: 10.1177/0008125618764691.
- [16] B. Boorová, "Circular economy as a way of sustainable production and consumption," *SHS Web Conf.*, vol. 83, pp. 1004-1011, 2020, doi: 10.1051/shsconf/20208301004.

- [17] Sito web eniscuola [online]. Acessibile: http://www.eniscuola.net/wp-content/uploads/2011/02/pdf_biomassa_1-2.pdf [Gennaio 2021].
- [18] Sito web Colorado State University [online]. Acessibile: <https://biocycle.atmos.colostate.edu/research/themes/global-carbon-cycle/> [Gennaio 2021]
- [19] A. I. Osman, A. Abdelkader, C. Farrell, D. Rooney, K. Morgan, "Reusing, recycling and up-cycling of biomass: A review of practical and kinetic modelling approaches," *Fuel Process. Technol.*, vol. 192, pp. 179–202, 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.04.026.
- [20] J. Sánchez, M. D. Curt, N. Robert, J. Fernández, "Biomass resources", *The role of bioenergy in Emerging Bioeconomy*, cap. 2, pp. 25-111, 2019, Academic Press, doi: 10.1016/B978-0-12-813056-8.00002-9.
- [21] C. H. Christensen, J. Rass-Hansen, C. C. Marsden, E. Taarning, K. Egeblad, "The renewable chemicals industry," *ChemSusChem*, vol. 1, no. 4, pp. 283–289, 2008, doi: 10.1002/cssc.200700168.
- [22] R. A. Sheldon, "Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 422, pp. 3–12, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.01.013.
- [23] R. Katakajwala, S. V. Mohan, "A critical view on the environmental sustainability of biorefinery systems," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 27, pp. 100392-100398, 2021, doi: 10.1016/j.cogsc.2020.100392.
- [24] M. Stöcker, "Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 48, pp. 9200–9211, 2008, doi: 10.1002/anie.200801476.
- [25] T. Werpy, G. Petersen, "Top value added chemicals from biomass volume I — Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas," *U.S. Department of Energy*, pp. 1-67, 2004, doi: 102172/15008859.
- [26] C. Liu, X. Lu, Z. Yu, J. Xiong, H. Bai, R. Zhang, "Production of levulinic acid from cellulose and cellulosic biomass in different catalytic systems," *Catalysts*, vol. 10, no. 9, pp. 1006-1027, 2020, doi: 10.3390/catal10091006.
- [27] U. Omoruyi, S. Page, J. Hallett, P. W. Miller, "Homogeneous catalyzed reactions of levulinic acid: To γ -valerolactone and beyond," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 16, pp. 2037–2047, 2016, doi: 10.1002/cssc.201600517.
- [28] J. J. Bozell *et al.*, "Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 28, no. 3–4, pp. 227–239, 2000, doi: 10.1016/S0921-3449(99)00047-6.
- [29] X. Li *et al.*, "Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation," *Ind. Crops Prod.*, vol. 130, pp. 184–197, 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.12.082.
- [30] S. Kang, J. Fu, G. Zhang, "From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, pp. 340–362, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.06.016.
- [31] L. T. Mika, E. Cséfalvay, and Á. Németh, "Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial

Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 2, pp. 505–613, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00395.

- [32] A. Kumar, D. Z. Shende, K. L. Wasewar, “Extractive separation of levulinic acid using natural and chemical solvents,” *Chem. Data Collect.*, vol. 28, pp. 100417-100426, 2020, doi: 10.1016/j.cdc.2020.100417.
- [33] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, “Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 3, pp. 584–595, 2013, doi: 10.1039/c3gc37065h.
- [34] Á. Bereczky, K. Lukács, M. Farkas, S. Dóbbé, “Effect of γ -Valerolactone Blending on Engine Performance, Combustion Characteristics and Exhaust Emissions in a Diesel Engine,” *Nat. Resour.*, vol. 5, no. 5, pp. 177–191, 2014, doi: 10.4236/nr.2014.55017.
- [35] S. Dutta *et al.*, “Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 372, pp. 992–1006, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.04.199.
- [36] L. E. Manzer, “Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: A biomass-derived acrylic monomer,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 272, pp. 249–256, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.05.048.

1. BIOCHAR

In questo capitolo verrà descritta la sintesi di un materiale carbonioso, detto biochar attivato, ottenuto a partire da un processo di pirolisi della biomassa seguito da un processo di attivazione. Questo materiale verrà caratterizzato attraverso diverse tecniche di analisi per valutarne le proprietà chimico-fisiche e morfologiche. Il biochar attivato così ottenuto sarà poi utilizzato come supporto per la sintesi di un catalizzatore eterogeneo per la reazione di idrogenazione dell'acido levulinico a γ -valerolattone e il lavoro relativo sarà riportato e discusso nel capitolo 2.

1.1 INTRODUZIONE

1.1.1 BIOMASSE

Come riportato nella Prefazione, le biomasse, negli ultimi anni, sono state oggetto di studio per essere impiegate come fonte alternativa alle risorse fossili; infatti è stato dimostrato che queste possono essere impiegate come materie di partenza per ottenere nuove molecole ad alto valore aggiunto. La produzione mondiale di biomassa è dell'ordine di miliardi di tonnellate all'anno e può quindi essere considerata una fonte costante e sicura di carbonio per la produzione di combustibili e *chemicals* rientrando così anche in un'ottica di economia circolare [1]. In particolare, in questo lavoro di tesi si è scelto di impiegare differenti tipologie di biomassa per ottenere dei carboni che a loro volta verranno impiegati come supporto nella formulazione di catalizzatori eterogenei per applicazioni nell'ambito della valorizzazione della biomassa. Nello specifico, in questo lavoro vengono prese in considerazione quattro diverse tipologie di biomasse: lo scarto di potatura delle viti, le trebbie recuperate dal processo di produzione della birra, le alghe brune e infine lo scarto solido di rasatura del processo di concia. Le biomasse provenienti dal legno di vite e dalle trebbie sono di seconda generazione e sono di natura lignocellulosica; quest'ultima è la più comune e ha una composizione variabile che dipende sia dall'origine che dalla natura delle materie prime [2]. Tuttavia, è costituita principalmente da tre componenti: la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina (Figura 1). La cellulosa è un polisaccaride lineare che costituisce le pareti cellulari delle piante ed è formata da molecole di glucosio legate da un legame β -1,4-glicosidico; l'emicellulosa, invece, è un polisaccaride amorfo ed eterogeneo costituito da monomeri quali glucosio, galattosio, mannosio, xilosio, arabinosio e ha lo scopo di avvolgere le fibre di cellulosa e di mantenere quest'ultima unita alla lignina. Infine, la lignina è un polimero ramificato molto complesso costituito da unità di fenilpropano metossilato legate tra loro. Quest'ultima componente permette di dare rigidità strutturale e tiene insieme le fibre di polisaccaridi [3, 4].

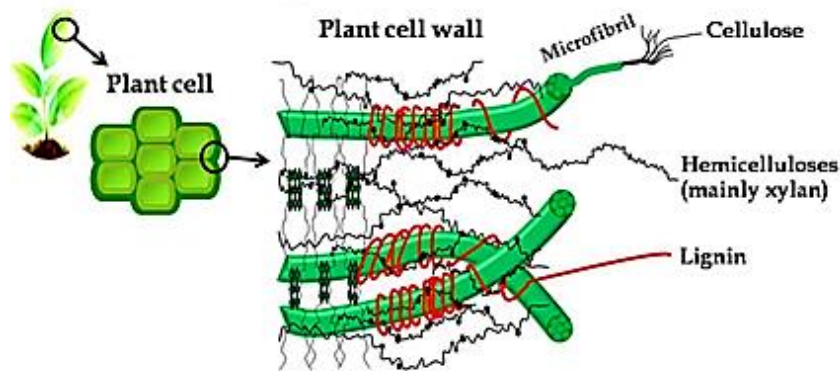


Figura 1: struttura chimica della biomassa lignocellulosica [5].

E' possibile osservare una composizione simile se si prende in considerazione un altro tipo di biomassa, in questo caso di terza generazione: le alghe marine. Infatti, anche qui nella composizione chimica è possibile trovare la cellulosa e l'emicellulosa, ma risulta assente la lignina. Le alghe contengono polisaccaridi acidi quali acido alginico, agar e carragenina che danno un maggior carattere acido al sistema (Figura 2); da ricordare anche la presenza di un contenuto consistente di materiale proteico e lipidico [6, 7]. La composizione di tale biomassa può variare in funzione del sito di raccolta e dalla tipologia algale; nel presente studio è stato utilizzato un campione di alghe brune della specie *Sargassum* raccolto nella laguna di Venezia.

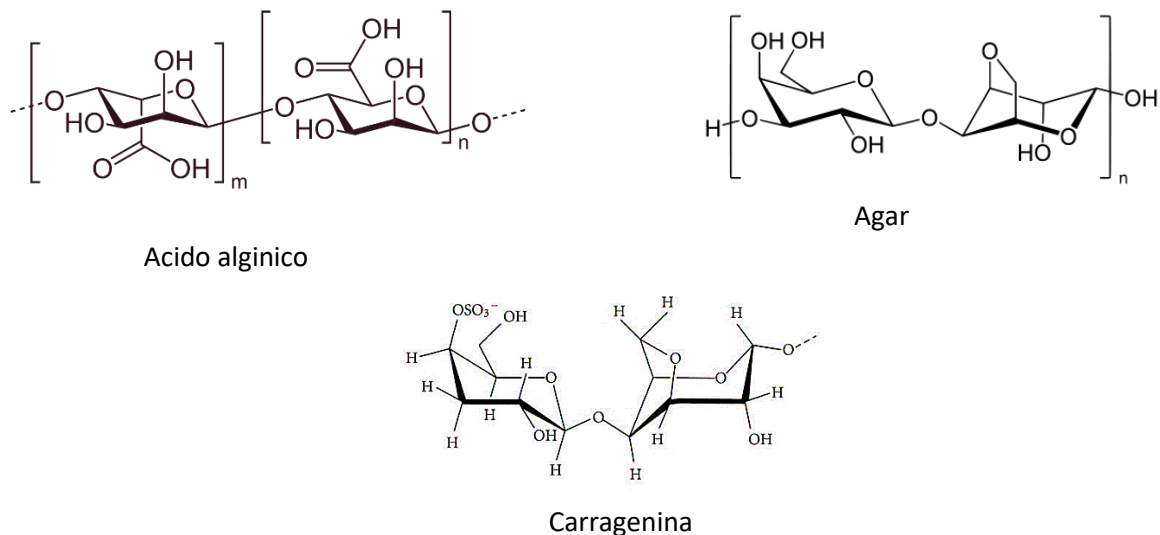


Figura 2: componenti che costituiscono i polisaccaridi presenti nelle alghe.

Infine, come già accennato sopra, si è posta l'attenzione su una biomassa di origine animale, anch'essa di seconda generazione: uno scarto solido proveniente dall'industria conciaria. Il processo di concia è quel trattamento a cui viene sottoposta la pelle grezza, scarto dell'industria della carne, per convertirla in un materiale stabile, lavorabile e conservabile, ossia il cuoio. L'elemento chimico strutturale della pelle è rappresentato dalle fibre di collagene. Quest'ultima è una proteina fibrosa costituita da filamenti di tropocollagene, a sua volta formato da tre catene polipeptidiche che si intrecciano a formare una tripla elica, come illustrato nella Figura 3.

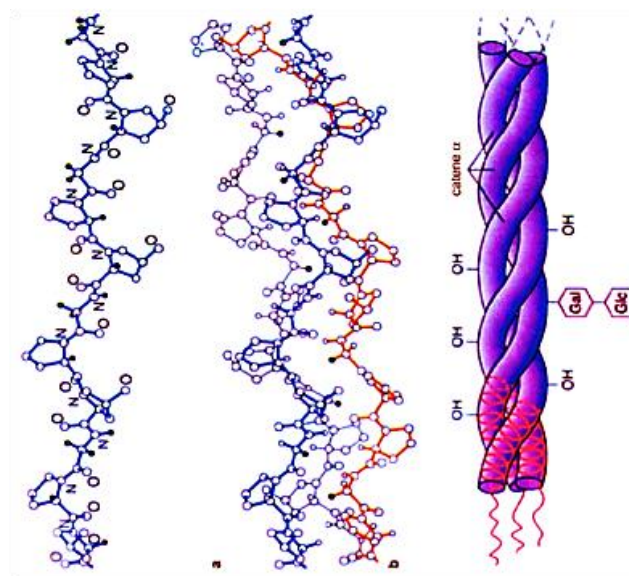


Figura 3: struttura del collagene.

Durante la fase di concia, l'agente conciante favorisce la reticolazione delle fibre di collagene, in modo da migliorare le proprietà della pelle in termini di resistenza agli attacchi enzimatici, resistenza all'acqua e resistenza agli stress termo-meccanici. La fase di concia è seguita poi da una fase di rasatura che consiste in un processo meccanico il cui scopo è quello di rendere uniforme lo spessore della pelle. Lo scarto che si produce in questa fase di rasatura è quindi principalmente composto da collagene e dall'agente conciante utilizzato.

Lo scarto utilizzato per questo lavoro è fornito dalla conceria PASUBIO spa nell'ambito del progetto *LIFE GOAST* [8]. Il progetto *Life GOAST* (*Green Organic Agents for Sustainable Tanneries technology*) si basa sulla combinazione di prodotti chimici innovativi e protocolli che consentono la produzione di pelli *Metals-Free* di alta qualità; di conseguenza lo scarto di rasatura è al 100% di natura organica.

La polvere di rasatura corrisponde a circa il 25% in peso della pelle conciata e rappresenta quindi una grande quantità di materiale da smaltire; proprio per questo motivo tale residuo è oggetto di studio, negli ultimi anni, come risorsa per nuovi utilizzi [9].

Le diverse biomasse appena descritte sono state sottoposte ad un processo di pirolisi per ottenere un prodotto solido ricco di carbonio che viene chiamato biochar.

1.1.2 BIOCHAR

Il biochar è un materiale solido poroso che presenta un contenuto di carbonio compreso tra il 45-60%, quantità inferiore rispetto al carbon black (>95%) o al carbone attivo ottenuto dal carbone fossile (80-95%). E' presente anche una quantità considerevole di ossigeno e idrogeno, oltre che piccole percentuali di specie inorganiche quali K, Na, Ca, Mg, Si, Al, Fe, etc. La composizione e la quantità di queste ultime componenti è fortemente dipendente dalla natura della biomassa di partenza utilizzata. La matrice di questo materiale è principalmente amorfa con alcune locali strutture cristalline costituite da sistemi aromatici fortemente coniugati. In più, eteroatomi come azoto, fosforo e zolfo provenienti dalla materia prima possono essere incorporati in queste strutture aromatiche. A differenza di altri materiali carboniosi (carboni attivi e carbon black), il biochar possiede una grande varietà di gruppi funzionali sulla superficie quali gruppi C-O, C=O, COOH, OH (Figura 4); questi ultimi possono essere facilmente modificati per la sintesi di diversi materiali carboniosi funzionalizzati [10].

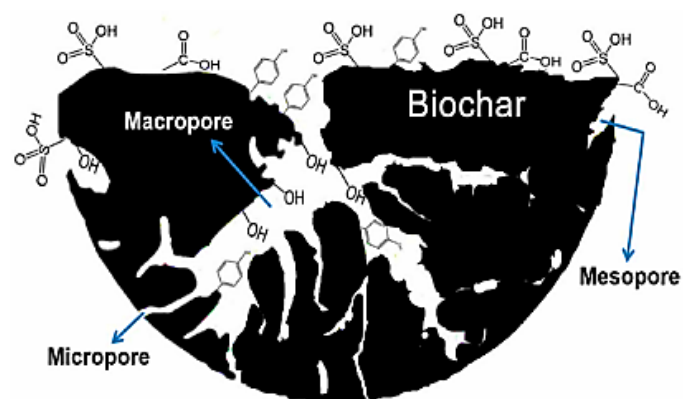


Figura 4: rappresentazione del biochar come sistema poroso avente diversi gruppi funzionali superficiali [10].

Grazie a questa sua particolare composizione, viene impiegato in una grande varietà di applicazioni [11]:

- Supporto catalitico [12–14]
- Materiale assorbente di inquinanti [15–17]
- Cattura della CO₂ [18–20]
- Anodo per batterie al litio e supercapacitori [21–23]
- Ammendante nei suoli [24, 25]

Questo materiale carbonioso viene ottenuto in seguito ad un processo di pirolisi della biomassa (Figura 5). La pirolisi è un processo di decomposizione termica di materiale organico in assenza di ossigeno; quest'ultimo aspetto è fondamentale perché in ambiente ossidante si avrebbe la combustione del materiale e quindi la produzione di calore con formazione di gas volatili e cenere; scopo invece della pirolisi è la rottura dei legami chimici per ottenere molecole più semplici. Solitamente le temperature di processo sono comprese tra i 300°C e i 900°C e i prodotti formati possono essere gassosi, liquidi e solidi, le cui proporzioni dipendono dalle condizioni di reazione adoperate. Generalmente è possibile distinguere tre tipi di pirolisi in base alle condizioni di lavoro [26]:

- *Slow pyrolysis* è caratterizzata da una bassa velocità di riscaldamento (5-10°C/min) fino a raggiungere una temperatura massima di circa 600°C per un tempo variabile che può andare da minuti fino a diverse ore. In queste condizioni si favorisce principalmente la formazione di biochar, non trascurando però anche la formazione di bio-oil e biogas (in media si ottiene una resa in peso del 35% in biochar, 30% in bio-oil e 35% in biogas) [27].
- *Fast pyrolysis* è invece caratterizzata da velocità di riscaldamento comprese tra i 10 e i 200°C/min. In queste condizioni la componente che viene a formarsi principalmente è il bio-oil insieme al biogas, mentre quantità ridotte di biochar.
- *Flash pyrolysis* lavora con velocità ancora più alte (maggiori di 1000°C/min) portando anche in questo caso all'ottenimento di bio-oil e biogas con basse rese di biochar.

Durante il processo di decomposizione termica della biomassa diverse sono le reazioni che possono verificarsi, tra le quali reazioni di disidratazione, di depolimerizzazione, di isomerizzazione, di aromatizzazione, di decarbossilazione e di carbonizzazione [28].

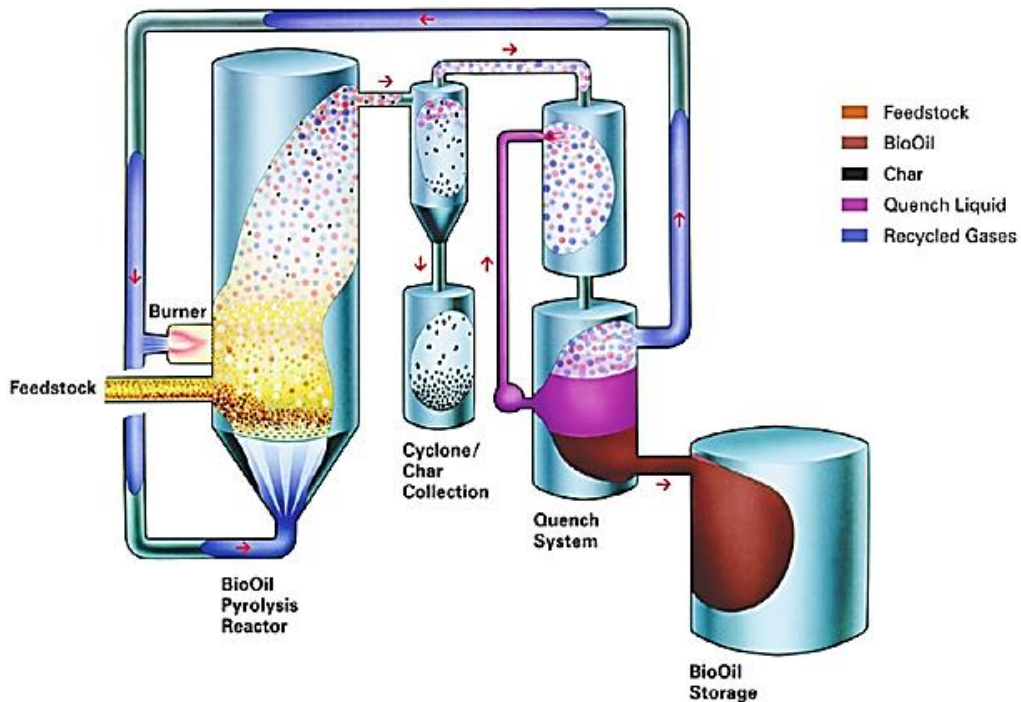
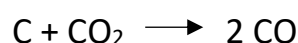


Figura 5: schema di un impianto di pirolisi [29].

In questo lavoro di tesi, si è scelto di impiegare l'approccio della *slow* pirolisi finalizzata all'ottenimento di biochar che verrà poi impiegato come supporto catalitico per la sintesi di catalizzatori eterogenei; perché possa svolgere questa funzione è necessario che presenti un'opportuna area superficiale in modo da facilitare la dispersione della fase attiva che costituisce il sistema catalitico. La modulazione delle proprietà superficiali di questo materiale carbonioso può essere ottenuta attraverso il controllo dei parametri di pirolisi: il flusso del gas inerte, la velocità del riscaldamento, la durata del trattamento ed eventualmente un processo di attivazione fisica o chimica che segue il processo di pirolisi. In particolare, si distinguono principalmente un metodo di attivazione fisica e uno di attivazione chimica.

L'attivazione fisica prevede l'utilizzo di un agente attivante gassoso, solitamente vapore o CO₂, da inviare sul materiale solido una volta terminato il processo di pirolisi. Generalmente l'attivazione avviene ad una temperatura compresa tra i 700°C e i 1000°C; durante questo processo gli atomi di carbonio con una più alta reattività vengono rimossi sotto forma di CO per portare ad un aumento della porosità e dell'area superficiale del sistema solido [30, 31].



Per entrambi gli agenti, la modifica dei parametri di attivazione quali la temperatura, il tempo di residenza, il flusso del gas e la quantità di agente attivante, influenza significativamente l'area superficiale e la porosità [32].

Alternativamente è possibile attivare il biochar chimicamente: in questo caso il sistema carbonioso viene impregnato con un agente chimico portando alla formazione di pori in seguito a disidratazione e ossidazione. Possono essere utilizzati agenti basici come KOH, NaOH, NH₃, K₂CO₃, ZnCl₂, ma anche agenti acidi come H₃PO₄, H₂SO₄, HCl; questi possono essere introdotti o sulla biomassa di partenza che viene poi pirolizzata o direttamente sul materiale carbonioso già pirolizzato. Le variabili durante il processo di attivazione chimica, quali il tipo e la quantità di agente introdotto, la temperatura e il tipo di biomassa, influenzano significativamente la porosità, la distribuzione dei pori e l'area superficiale del biochar attivato. Lo svantaggio di utilizzare questo tipo di attivazione è l'impiego di agenti con proprietà molto spesso tossiche e corrosive [33, 34].

Possono infine essere modulate le proprietà superficiali del biochar in funzione del tipo di applicazione richiesta. Possono essere introdotti o incrementati gruppi funzionali ossigenati come C=O, OH, COOH per migliorarne le proprietà idrofiliche oppure per implementarne la capacità assorbente nei confronti di metalli pesanti. Questo si può ottenere effettuando un trattamento in presenza di agenti ossidanti quali KMnO₄ e HNO₃ o in presenza di NaOH. Alternativamente si può effettuare un trattamento termico a bassa temperatura in atmosfera ossidante [30].

Allo stesso modo si possono introdurre gruppi amminici andando a migliorare le prestazioni del biochar per la cattura della CO₂. In questo caso si effettua un trattamento con NH₃ ad alte temperature. Solitamente questo passaggio è preceduto da uno step di ossidazione in quanto il biochar tende ad avere una struttura grafiteica quindi poco attiva nei confronti dell'ammoniaca [35, 36]. In alternativa, è possibile utilizzare reagenti chimici contenenti gruppi amminici [37, 38].

Per acidificare la superficie, infine, è possibile introdurre gruppi solfonici impiegando H₂SO₄ o SO₃ gassosa [11].

1.2 SCOPO

In questa prima parte del lavoro, le biomasse derivanti dalle alghe brune, dagli scarti di potatura del vino, dagli scarti delle trebbie recuperate dal processo di produzione della birra e lo scarto di rasatura della pelle verranno sottoposte ad un processo di pirolisi e i biochar ottenuti verranno successivamente attivati attraverso il metodo fisico impiegando come agente attivante la CO₂. I

diversi materiali carboniosi attivati verranno analizzati attraverso diverse tecniche di analisi, quali analisi elementare, fisisorbimento di azoto, spettroscopia IR, desorbimento in programmata di temperatura e misure del pH.

1.3 PARTE SPERIMENTALE

1.3.1 SINTESI E ATTIVAZIONE DEI BIOCHAR

I diversi sistemi carboniosi sono stati ottenuti attraverso il processo di pirolisi e successiva attivazione delle quattro tipologie di biomassa descritte già all'inizio del capitolo (Figura 6):

- ✓ Alghe brune della specie *Sargassum* raccolte nella laguna di Venezia;
- ✓ Scarti di potatura della vite;
- ✓ Trebbie della birra;
- ✓ Scarti della fase di rasatura dell'industria conciaria;

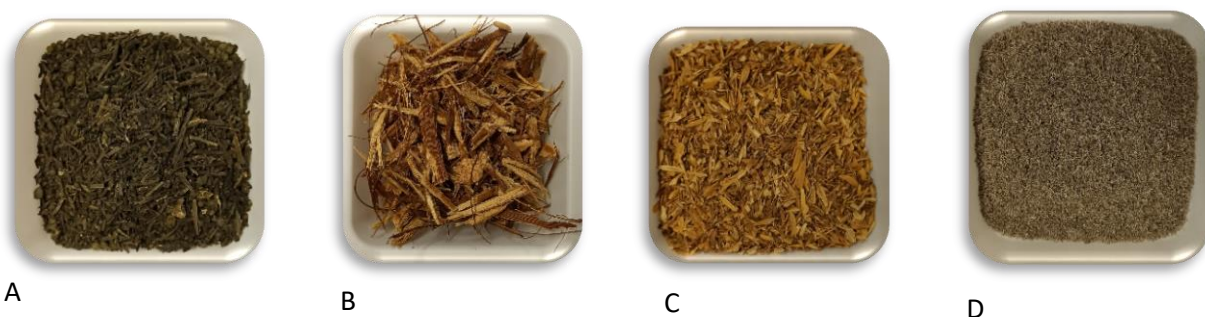


Figura 6: i quattro tipi di biomasse utilizzate: A) alghe brune B) scarto di potatura delle viti C) trebbie provenienti dalla produzione della birra D) scarto di rasatura della pelle.

Il processo di pirolisi è stato effettuato in un impianto prototipale in scala di laboratorio (Carbolite custom model EVT 12/450B) costituito da un forno tubolare verticale all'interno del quale viene inserito un tubo di quarzo a letto fisso dotato di un setto poroso per contenere il campione e far passare contemporaneamente il gas. La flangia finale del tubo di quarzo è collegato ad un sistema di raffreddamento attraverso un tubo di uscita riscaldato a circa 200°C per evitare l'accumulo di condensa; il sistema di raffreddamento è costituito da un primo condensatore, raffreddato ad acqua a 20°C al quale sono poi collegati una serie di condensatori in vetro raffreddati a 0°C in un bagno a

ghiaccio per la raccolta della frazione condensabile. L'uscita del condensatore è poi collegata direttamente con un GC-TCD per andare ad analizzare i prodotti gassosi. La temperatura del forno viene controllata attraverso un riscaldatore elettrico e un regolatore di temperatura PID, mentre il flusso di gas inerte desiderato viene impostato utilizzando un regolatore di flusso di massa di Brooks. Uno schema dell'impianto di pirolisi utilizzato viene presentato nella Figura 7. All'interno del tubo di quarzo sono stati caricati circa 40 g di biomassa e la pirolisi è stata condotta in presenza di un flusso di azoto di 100 mL/min e riscaldando il sistema a 5°C/min fino a 600°C. Giunti a temperatura, il sistema è stato mantenuto tale per 30 min; terminata la pirolisi, il biochar ancora all'interno del forno è stato attivato in presenza di CO₂ gassosa con un flusso di 100 mL/min per 4 ore a 700°C.

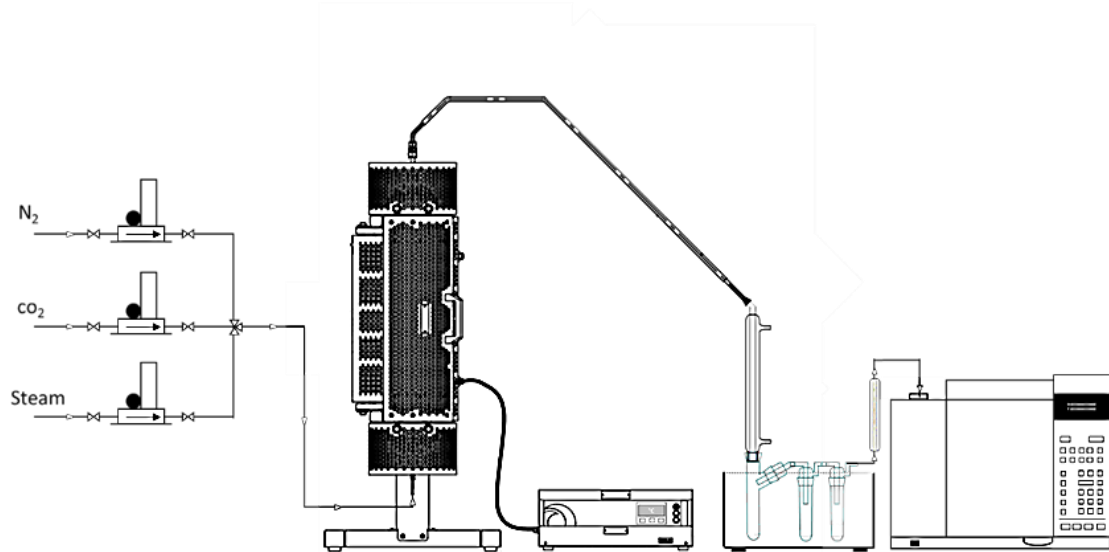


Figura 7: schema dell'impianto di pirolisi utilizzato in laboratorio.

Terminato anche il processo di attivazione, il biochar all'interno del tubo di quarzo è stato recuperato quindi posto in contatto con una soluzione di HCl 1 M in un rapporto 1g: 20 mL rispettivamente e lasciato in ultrasuoni per un'ora; questa operazione ha lo scopo di eliminare tutte le componenti inorganiche presenti [39]. Il solido è stato poi filtrato, lavato con acqua milliq fino a raggiungere un pH neutro e posto ad essiccare in stufa a 90°C. Infine, il biochar attivato è stato macinato e setacciato per ottenere una polvere con granulometria inferiore a 180 µm. I diversi sistemi carboniosi così ottenuti sono stati nominati nella seguente maniera:

| BIOMASSA | BIOCHAR ATTIVATO USATO COME SUPPORTO |
|--|---|
| ALGHE BRUNE | A |
| SCARTI DI POTATURA DELLA VITE | V |
| TREBBIE DELLA BIRRA | B |
| SCARTI DI RASATURA DELL'INDUSTRIA CONCIARIA | R |

Tabella 1: sigle utilizzate per nominare i biochar attivati preparati.

1.3.2 CARATTERIZZAZIONI

I diversi biochar attivati sono stati caratterizzati con tecniche d'analisi complementari in modo da investigare la correlazione tra la diversa biomassa e le proprietà finali dei carboni che verranno impiegati come supporto catalitico. La descrizione delle diverse tecniche impiegate viene riportata nella sezione Appendice.

1.4 RISULTATI E DISCUSSIONE

1.4.1 FISISORBIMENTO DI AZOTO

In un catalizzatore eterogeneo risulta importante avere un supporto con un'opportuna area superficiale e con una porosità in modo da poter favorire la dispersione delle fasi attive che costituiscono il catalizzatore finale. Per andare a valutare questi aspetti, sono state effettuate analisi di fisisorbimento di azoto sui diversi materiali carboniosi preparati. Di seguito, in Figura 8, vengono riportate le isoterme dei biochar ottenuti dopo il processo di pirolisi.

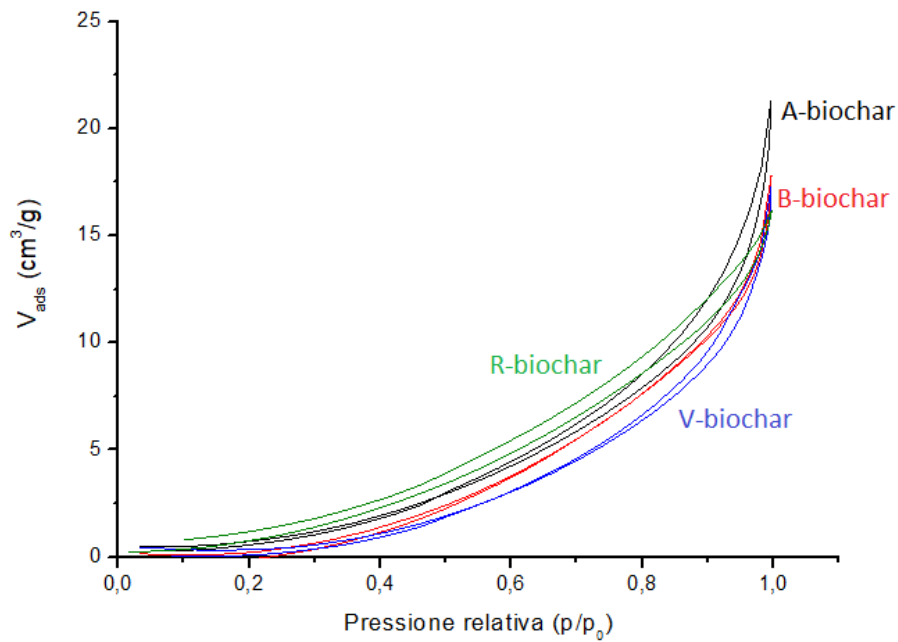


Figura 8: curve di adsorbimento dei campioni dopo il processo di pirolisi.

Dall'andamento delle curve si può constatare che tutti i biochar hanno un comportamento molto simile nei confronti del gas: secondo la classificazione della IUPAC si tratta di curve di III tipo, tipiche di sistemi non porosi con deboli interazioni adsorbente-adsorbato; inoltre presentano un'area superficiale praticamente nulla che in tutti i casi risulta essere di 1-2 m²/g. I biochar con queste caratteristiche non sono appropriati per essere impiegati come supporti catalitici ed è per questo motivo che è stato effettuato, dopo la pirolisi, un processo di attivazione fisica in presenza di CO₂ gassosa. Se si prendono in considerazione, infatti, le isoterme degli stessi sistemi dopo il processo di attivazione la situazione cambia completamente: come si può osservare dalla Figura 9, l'attivazione ha portato ad un cambiamento della porosità e dell'area superficiale dei sistemi e questo è fortemente influenzato dal tipo di biomassa di partenza utilizzata.

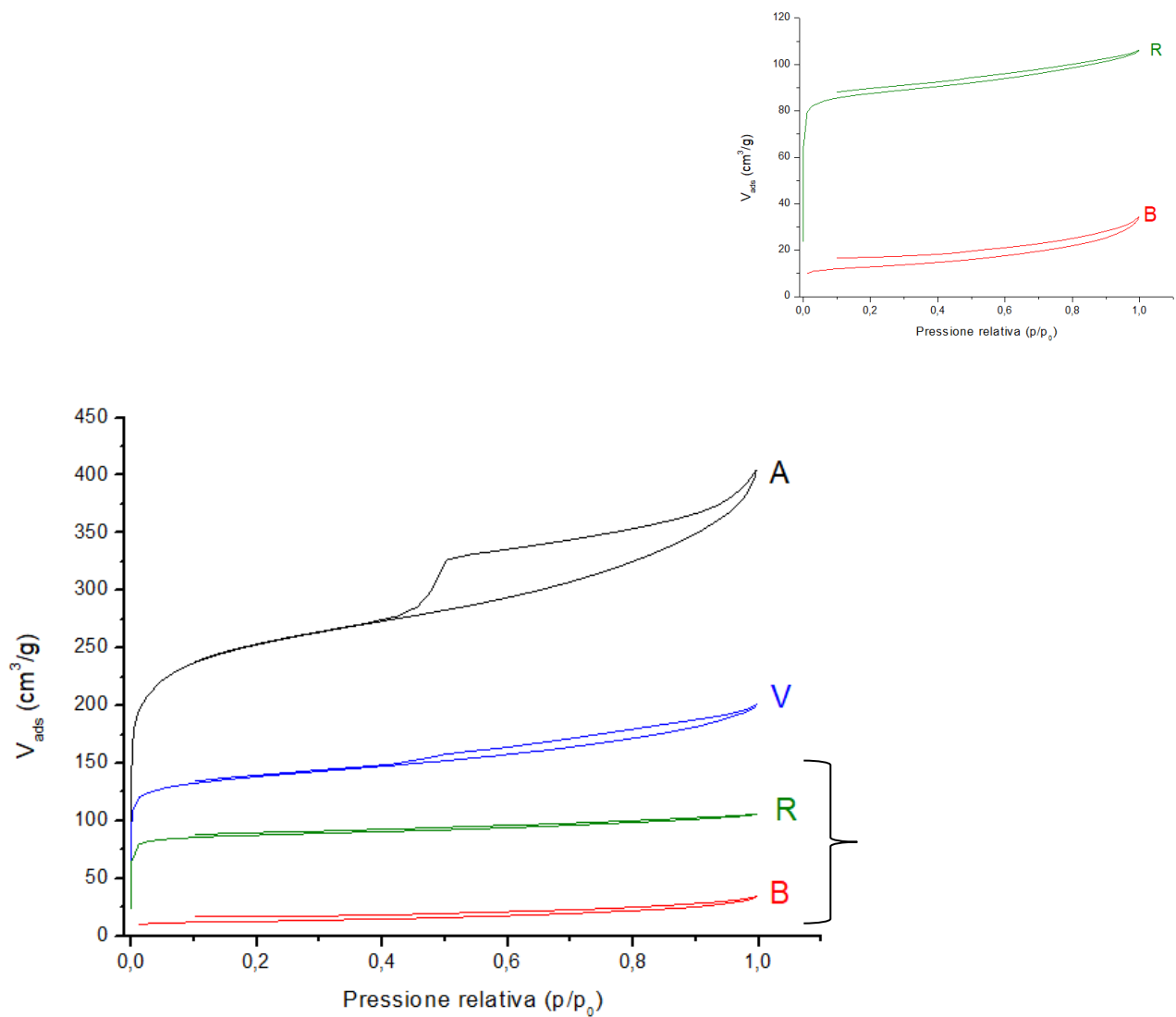


Figura 9: isoterme di adsorbimento dei campioni dopo il processo di attivazione.

Il processo di attivazione porta ad un significativo incremento dell'area superficiale per tutti i campioni (Tabella 2) ad eccezione del biochar attivato derivante dalla birra; probabilmente quest'ultimo ha una composizione tale da non essere particolarmente reattivo nei confronti dell'agente attivante nelle condizioni scelte. Per questo campione si potrebbero ottenere risultati migliori in termini di area superficiale e porosità attraverso l'ingegnerizzazione dei parametri del processo di attivazione, come temperatura o velocità di flusso. Le isoterme dei campioni A e V sono tipiche di materiali caratterizzati dalla coesistenza di micropori e mesopori: infatti è possibile osservare, per bassi valori di pressione, che la curva ha un andamento tipico di una isoterma di I tipo (sistema microporoso), mentre per pressioni maggiori si può vedere la formazione di un'isteresi tipica di un'isoterma di IV tipo (sistema mesoporoso). Confrontando i due campioni però, il sistema

A presenta un'isteresi molto più evidente e marcata rispetto a V denotando una più ampia presenza di mesopori. Anche il campione R risulta essere microporoso, con quantità ancora più ridotte di mesopori rispetto ai due campioni precedenti. In Figura 10 viene riportata la distribuzione dei pori dei diversi biochar attivati, evidenziando anche qui la diversa porosità in base al tipo di biomassa utilizzata.

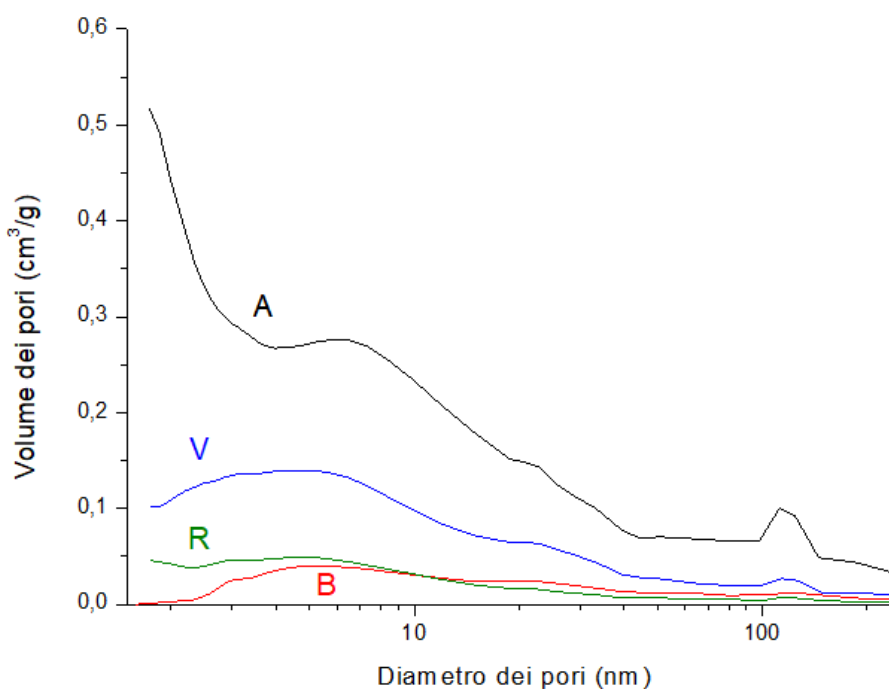


Figura 10: distribuzione delle dimensioni dei pori dei sistemi carboniosi attivati preparati.

In termini di area superficiale, invece, si può affermare che quello con area maggiore è il biochar attivato proveniente dalle alghe brune, seguito da quello derivante dal legno di vite, poi da quello dagli scarti di rasatura della pelle e infine dal carbone proveniente dalle trebbie della birra. Nella Tabella 2 vengono riportati i valori di area superficiale calcolati secondo il metodo BET e secondo il metodo Langmuir.

| <i>Campione</i> | $S_{BET} (m^2/g)$ | $S_{Langmuir} (m^2/g)$ | $S_{micropori} (m^2/g)$ | $V_{pori} (cm^3/g)$ |
|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|
| A | 820 | 1305 | 905 | 0,57 |
| V | 453 | 690 | 571 | 0,29 |
| R | 283 | 412 | 356 | 0,16 |
| B | 43 | 79 | 24 | 0,04 |

Tabella 2: valori di area superficiale e volume dei pori dei biochar dopo l'attivazione.

1.4.2 ANALISI ELEMENTARE

I diversi campioni sono stati studiati in termini di composizione chimica, in particolare si è investigato sulla presenza di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo effettuando l'analisi elementare. Sono state analizzate le biomasse di partenza, i biochar tal quali e i campioni ottenuti dopo attivazione. Soffermandosi sui dati riportati in Tabella 3 e riguardanti le biomasse di partenza, questi sono molto simili a quelli riportati in letteratura [40-44]. Come si può osservare dai valori in tabella, i campioni derivanti dalle alghe brune e dagli scarti di rasatura della pelle presentano una percentuale di azoto ben più alta rispetto alle due biomasse di natura lignocellulosica (campioni provenienti dal legno di vite e dalle trebbie della birra). Questo è dovuto alla loro particolare composizione che, come già sottolineato nel paragrafo 1.1.1, presenta un alto contenuto di amminoacidi costituenti la struttura proteica.

| Campione | C % | H % | N % | S % |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|
| Alghe | 37,1 | 5,3 | 4,8 | 1,3 |
| Vite | 46,6 | 6 | 0,5 | 0,2 |
| Rasatura | 44,6 | 6,3 | 11,5 | 2,5 |
| Birra | 49,2 | 6,7 | 2,8 | 0,3 |

Tabella 3: composizione elementare delle biomasse.

Passando poi ai valori degli stessi sistemi ottenuti dopo il processo di pirolisi e riportati in Tabella 4, si può osservare che il contenuto percentuale di carbonio è aumentato in tutti i casi. Come è stato spiegato precedentemente, il processo di pirolisi porta alla formazione non solo del biochar, ma anche di un prodotto liquido e uno gassoso; pertanto è plausibile pensare che il prodotto solido abbia una massa inferiore rispetto alla biomassa inizialmente caricata con un conseguente aumento della percentuale in carbonio.

| Campione | C % | H % | N % | S % |
|------------------|------------|------------|------------|------------|
| A-biochar | 43,4 | 1,2 | 3,6 | 2 |
| V-biochar | 81,3 | 1,5 | 1,1 | 0,2 |
| R-biochar | 73,6 | 2,7 | 12,4 | 0,7 |
| B-biochar | 72,8 | 1,3 | 5,2 | 0,2 |

Tabella 4: composizione elementare dei biochar dopo pirolisi

Infine soffermandosi sui risultati dell'analisi elementare dei biochar dopo il processo di attivazione e riportati in Tabella 5, il contenuto di carbonio è molto simile a quello riscontrato dopo la pirolisi ad eccezione del campione proveniente dalle alghe dove invece la quantità ha avuto un incremento notevole. Si può comunque osservare che i biochar attivati con maggior contenuto di carbonio sono quelli provenienti dagli scarti di potatura della vite (V) e quelli provenienti dallo scarto di rasatura (R); questo implica una struttura più ordinata e omogenea di questi due sistemi carboniosi, più promettenti per essere impiegati come supporti.

| Campione | C % | H % | N % | S % |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|
| A | 67,1 | 1,2 | 6,8 | 2,8 |
| V | 82,1 | 0,9 | 1,3 | 0,2 |
| R | 76,6 | 1,1 | 9,4 | 0,6 |
| B | 67 | 1,5 | 4 | 0,2 |

Tabella 5: composizione elementare dei biochar dopo il processo di attivazione.

1.4.3 SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN TRASFORMATA DI FOURIER (FT-IR)

Attraverso l'analisi FT-IR dei quattro campioni di biochar attivati si è voluto andare a determinare i gruppi funzionali presenti sulla superficie. La presenza di gruppi funzionali, infatti, risulta importante per l'applicazione di questi materiali in quanto potrebbe favorire un maggior ancoraggio sul supporto della fase attiva che costituisce il catalizzatore finale. Dagli spettri riportati in Figura 11, è possibile evidenziare la presenza delle stesse bande, in maniera più o meno chiara, su tutti i quattro campioni oggetto di studio. In particolare, è possibile osservare una banda tra i 3400-3500 cm^{-1} attribuibile allo stretching del gruppo -OH di un alcol o di un gruppo carbossilico [45], in questo stesso range può cadere anche lo stretching $-\text{NH}_2$ dato dalla possibile presenza di gruppi amminici o ammidici [46]. Visibili principalmente per i campioni B e R due piccole bande intorno ai 2800-2900 cm^{-1} legate allo stretching $-\text{CH}_2$ di sistemi alifatici [47]; mentre in tutti i campioni è possibile osservare un picco più o meno visibile intorno ai 1600 cm^{-1} che può essere associato alla vibrazione di diversi gruppi funzionali [48], come lo stretching C-C di sistemi aromatici, lo stretching del gruppo carbonilico C=O di chinoni [46], ma anche il bending del gruppo $-\text{NH}_2$. Si può osservare inoltre una banda intorno ai 1100 cm^{-1} associata allo stretching C-O dato dalla presenza di eteri oppure di alcoli secondari; infine il segnale visibile intorno agli 800 cm^{-1} è legato allo stretching C-H dei sistemi aromatici. Anche l'analisi di spettroscopia infrarossa ha evidenziato come la natura della biomassa di partenza vada ad influenzare le caratteristiche finali del biochar attivato in relazione ai gruppi

superficiali. Infatti anche se sono riconoscibili le stesse bande nei 4 campioni la loro intensità varia in maniera abbastanza significativa.

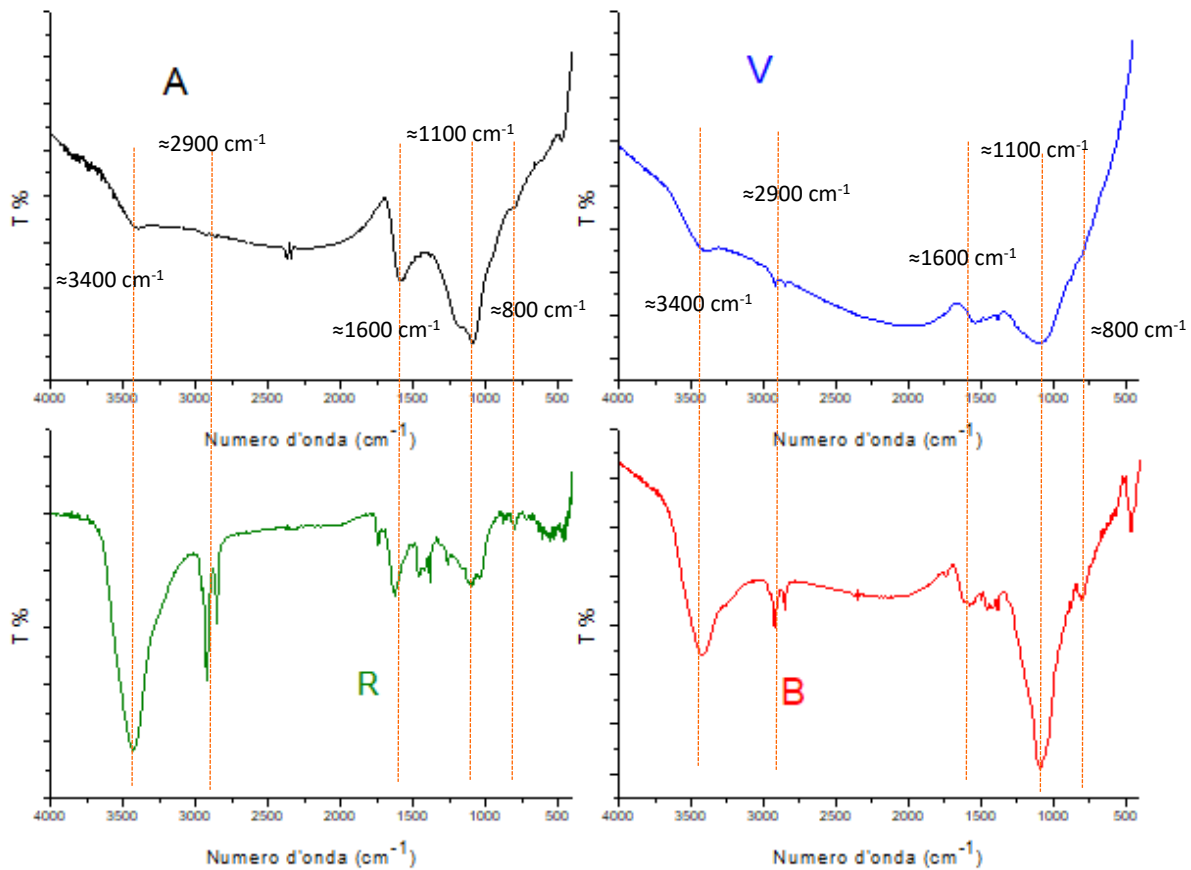


Figura 11: spettri IR dei campioni di biochar attivati.

1.4.4 DESORBIMENTO IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPD)

Per confermare la presenza di gruppi ossigenati sulla superficie dei sistemi carboniosi attivati oggetto di studio, è stata effettuata anche un'analisi TPD. In particolare, l'analisi mostra la formazione di picchi quando si verifica un desorbimento di CO o CO₂, legata alla decomposizione dei gruppi ossigenati, in seguito al passaggio di un gas inerte sul campione e ad un suo simultaneo riscaldamento: la temperatura alla quale si osserva il picco è direttamente connessa ad un determinato gruppo ossigenato [49].

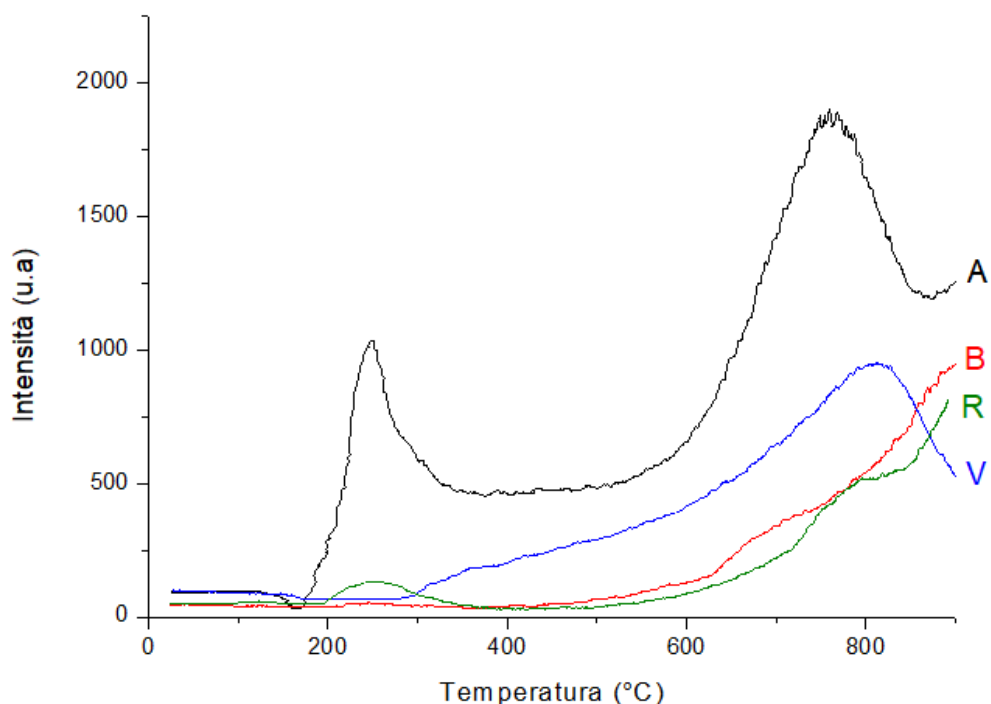


Figura 12: curve dell'analisi TPD dei biochar attivati.

Dal grafico sopra riportato (Figura 12) è possibile osservare un picco intorno ai 250°C per i campioni nominati A e R attribuibile alla presenza di gruppi carbossilici [50, 51]. Per tutti i campioni è possibile osservare, invece, un picco più o meno evidente a temperatura superiore ai 700°C associato alla presenza di gruppi carbonilici, lattoni e chinoni [50, 52]. Questi picchi confermano quindi la presenza di gruppi che erano stati evidenziati anche nelle analisi FT-IR.

1.4.5 TPD-NH₃

La presenza di gruppi acidi presenti sulla superficie dei biochar attivati è stata valutata anche attraverso un'analisi TPD-NH₃. Con questo tipo di analisi è possibile valutare la presenza e la forza di siti acidi presenti ma non distinguere se si tratta di siti acidi di Lewis o di Brønsted; maggiore è la temperatura alla quale si osserva il picco e più forte sarà l'acidità del sito acido presente.

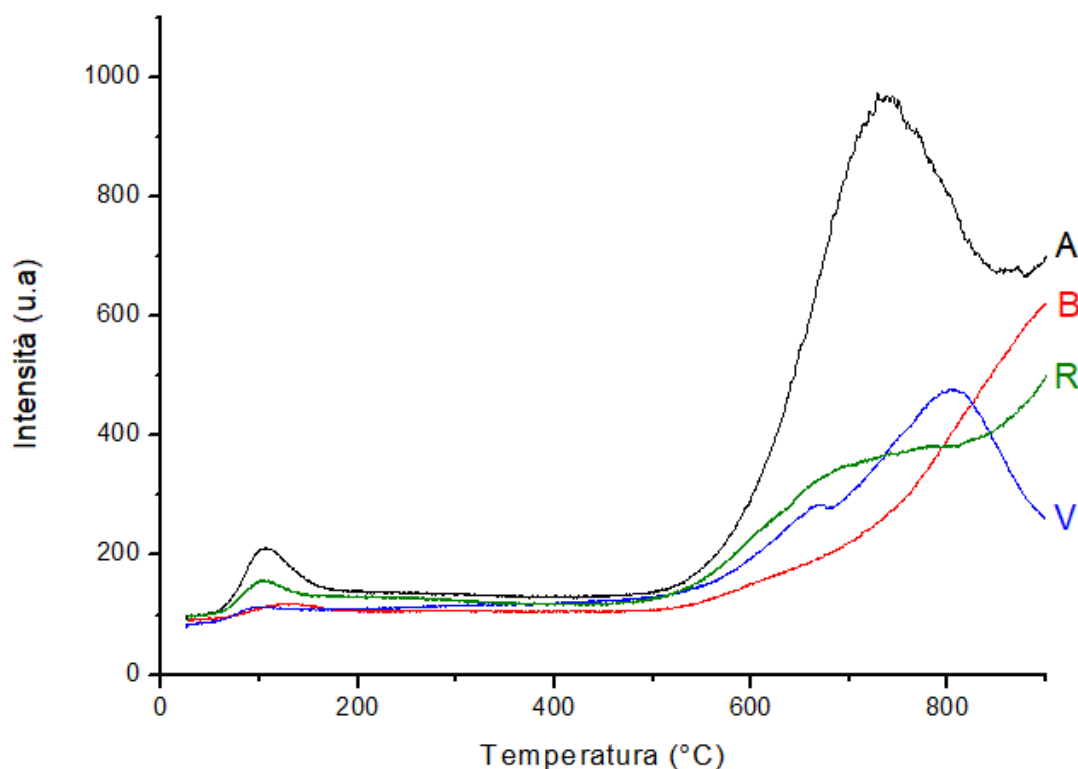


Figura 13: curve dell'analisi TPD-NH₃ dei diversi biochar attivati.

Osservando le curve dei quattro campioni riportati in Figura 13, si può evidenziare, per i campioni chiamati con la sigla A e R, un picco a temperatura intorno ai 150°C dato dalla presenza di siti acidi di debole intensità; mentre per tutti i quattro campioni si può osservare un picco più o meno intenso a temperatura intorno ai 750°C che può essere attribuito alla presenza di siti acidi di più forte intensità. A queste alte temperature, però, può anche verificarsi il collasso della struttura carboniosa [53], quindi in realtà il picco a più alta temperatura che si osserva in tutti i campioni può essere dovuto all'involuppo di entrambi i fenomeni. Mettendo a confronto i quattro campioni, è possibile affermare che i campioni con una quantità maggiore di gruppi acidi sono A e R; questo si è potuto vedere anche dagli spettri FT-IR dove questi ultimi presentavano picchi ben evidenti legati alla presenza di gruppi funzionali sulla superficie e anche il TPD ha mostrato che questi presentano gruppi carbossilici, assenti invece negli altri.

1.4.6 MISURA DEL pH

Anche la misura del pH dei biochar attivati conferma, ancora una volta, di avere sistemi acidi visti i bassi valori misurati (Tabella 6), in particolar modo per i sistemi carboniosi nominati come A e R che presentano un valore inferiore a 3. I campioni B e V, provenienti rispettivamente dalle trebbie e dal

legno di vite, presentano un valore molto simile in quanto entrambi derivanti da biomasse di natura lignocellulosica. Tutto questo è infatti in linea con quello visto anche nelle analisi di spettroscopia IR e nell'analisi di desorbimento di NH_3 in programmata di temperatura.

| Campione | Valore pH misurato |
|-----------------|---------------------------|
| A | 2,70 |
| V | 5,56 |
| R | 2,95 |
| B | 5,60 |

Tabella 6: valori di pH misurati per ciascun biochar attivato preparato.

1.5 CONCLUSIONI

In questo capitolo si sono volute studiare e mettere in evidenza le caratteristiche chimico-fisiche e strutturali di carboni ottenuti attraverso il processo di pirolisi e successiva attivazione fisica di diverse tipologie di biomasse. Si è potuto constatare che in seguito al processo di attivazione si sono ottenuti, a parità di condizioni di trattamento, sistemi con caratteristiche di porosità e area superficiale differenti e fortemente dipendenti dal tipo di biomassa impiegata. Nonostante i diversi campioni attivati presentino aree superficiali diverse, i campioni provenienti dalle alghe (A), dal legno di vite (V) e dagli scarti di rasatura della pelle (R) mostrano tutti una struttura microporosa, ma anche una componente mesoporosa che risulta ben evidente per A, ma più ridotta passando per V e infine per R. Per il carbone, invece, ricavato dalle trebbie della birra (B) non sono state osservate variazioni in termini di area superficiale in seguito al trattamento di attivazione; tale materiale è stato quindi scartato, non evidenziando le caratteristiche richieste per essere un buon supporto catalitico. Per quanto riguarda la composizione chimica dei diversi sistemi carboniosi dopo attivazione, il maggior quantitativo di carbonio si è osservato per i campioni provenienti dal legno di vite (V) e dagli scarti di rasatura (R); questi ultimi potrebbero essere quindi i più appropriati per essere impiegati come supporto carbonioso per un sistema catalitico eterogeneo. Si è visto, inoltre, che per i campioni chiamati A e R è presente un maggior quantitativo di azoto dovuto alla componente proteica costituente la biomassa di partenza. Infine, dalle analisi FT-IR, TPD e TPD- NH_3 si è potuto studiare quali gruppi funzionali caratterizzano la superficie dei carboni attivati; la

presenza di questi ultimi infatti potrebbe favorire una maggiore interazione con la fase metallica che costituisce il sistema catalitico sul supporto. Da queste analisi si è potuto evidenziare la presenza di gruppi ossigenati quali gruppi carbossilici, carbonilici, lattoni e chinoni, ma anche eteri e alcoli. Alla luce delle evidenze sperimentali sopra riportate, i sistemi carboniosi provenienti dalle alghe brune (A), dal legno di vite (V) e dagli scarti di rasatura della pelle (R) sono stati impiegati come supporto catalitico per la reazione di idrogenazione dell'acido levulinico a γ -valerolattone; questi ultimi aspetti verranno quindi analizzati e studiati nel capitolo successivo.

RIFERIMENTI

- [1] R. A. Sheldon, "Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: State of the art," *Green Chem.*, vol. 16, no. 3, pp. 950–963, 2014, doi: 10.1039/c3gc41935e.
- [2] R. A. Sheldon, "Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 422, pp. 3–12, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.01.013.
- [3] M. Stöcker, "Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 48, pp. 9200–9211, 2008, doi: 10.1002/anie.200801476.
- [4] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006, doi: 10.1021/cr068360d.
- [5] K. Yan, Y. Yang, J. Chai, Y. Lu, "Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 292–304, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.04.030.
- [6] B. Z. Siegel, S. M. Siegel, "The chemical composition of algal cell walls," *Crit. Rev. Microbiol.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–26, 1973, doi: 10.3109/10408417309108743.
- [7] R. Zhang, X. Zhang, Y. Tang, J. Mao, "Composition, isolation, purification and biological activities of Sargassum fusiforme polysaccharides: A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 228, pp. 115381–115394, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115381.
- [8] Sito Web LIFE GOAST [online]. Accessibile: <http://www.lifegoast.eu/en/> [Gennaio 2021].
- [9] S. Tieuli, M. Signoretto, E. Ghedini, A. Carlesso, A. Costantini, C. Bertolati, R. Pasquale, M. Silvestri, L. Grighetto, "Il progetto LIFE GOAST", *La chimica e l'industria*, vol.3, pp. 36-43, 2020.
- [10] F. Cheng, X. Li, "Preparation and application of biochar-based catalysts for biofuel production," *Catalysts*, vol. 8, pp. 346–380, 2018, doi: 10.3390/catal8090346.
- [11] W. J. Liu, H. Jiang, H. Q. Yu, "Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 22, pp. 12251–12285, 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00195.
- [12] J. Lee, K. H. Kim, E. E. Kwon, "Biochar as a Catalyst," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 77, pp. 70–79, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.04.002.
- [13] D. Yao *et al.*, "Hydrogen production from biomass gasification using biochar as a catalyst/support," *Bioresour. Technol.*, vol. 216, pp. 159–164, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.05.011.
- [14] S. Wang, C. Zhao, R. Shan, Y. Wang, H. Yuan, "A novel peat biochar supported catalyst for the transesterification reaction," *Energy Convers. Manag.*, vol. 139, pp. 89–96, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.02.039.
- [15] M. Bartoli, M. Giorcelli, P. Jagdale, M. Rovere, A. Tagliaferro, "A review of non-soil biochar applications," *Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 1–35, 2020, doi: 10.3390/ma13020261.
- [16] F. R. Oliveira, A. K. Patel, D. P. Jaisi, S. Adhikari, H. Lu, S. K. Khanal, "Environmental application of biochar: Current status and perspectives," *Bioresour. Technol.*, vol. 246, pp. 110–122, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.122.
- [17] T. Sizmur, T. Fresno, G. Akgül, H. Frost, E. Moreno-Jiménez, "Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water," *Bioresour. Technol.*, vol. 246, pp. 34–47, 2017, doi:

10.1016/j.biortech.2017.07.082.

- [18] P. D. Dissanayake *et al.*, "Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 119, pp. 109582-109595, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109582.
- [19] S. Jung, Y. K. Park, E. E. Kwon, "Strategic use of biochar for CO₂ capture and sequestration," *J. CO₂ Util.*, vol. 32, pp. 128-139, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.04.012.
- [20] P. Lahijani, M. Mohammadi, A. R. Mohamed, "Metal incorporated biochar as a potential adsorbent for high capacity CO₂ capture at ambient condition," *J. CO₂ Util.*, vol. 26, pp. 281-293, 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.05.018.
- [21] Y. Ding, T. Wang, D. Dong, Y. Zhang, "Using Biochar and Coal as the Electrode Material for Supercapacitor Applications," *Front. Energy Res.*, vol. 7, pp. 1-11, 2020, doi: 10.3389/fenrg.2019.00159.
- [22] R. Li, C. Miao, M. Zhang, W. Xiao, "Novel hierarchical structural SnS₂ composite supported by biochar carbonized from chewed sugarcane as enhanced anodes for lithium ion batteries," *Ionics*, vol. 26, no. 3, pp. 1239-1247, 2020, doi: 10.1007/s11581-019-03288-8.
- [23] P. Salimi *et al.*, "Magnetic biochar obtained through catalytic pyrolysis of macroalgae: A promising anode material for Li-ion batteries," *Renew. Energy*, vol. 140, pp. 704-714, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.03.077.
- [24] B. Kavitha, P. V. L. Reddy, B. Kim, S. S. Lee, S. K. Pandey, K. H. Kim, "Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 227, pp. 146-154, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.08.082.
- [25] A. D. Igalavithana, Y. S. Ok, A. R. A. Usman, M. I. Al-Wabel, P. Oleszczuk, S. S. Lee, "The Effects of Biochar Amendment on Soil Fertility", *Agricultural and Environmental Applications of Biochar: Advances and Barriers*, vol. 63, pp. 123-144, 2015, doi: 10.2136/sssaspepub63.2014.0040.
- [26] M. N. Uddin *et al.*, "An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies," *Energies*, vol. 11, no. 11, pp. 3115-3138, 2018, doi: 10.3390/en11113115.
- [27] D. A. Laird, R. C. Brown, J. E. Amonette, J. Lehmann, "Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar", *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 3, pp. 547-562, 2009, doi: 10.1002/bbb.169.
- [28] T. Kan, V. Strezov, T. J. Evans, "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 1126-1140, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.185.
- [29] L. T. Popoola, B. K. Adeoye, A. S. Grema, A. S. Yusuff, A. A. Adeyi, "Process economic analysis of bio-oil production from wood residue using pyrolysis in South-Western Nigeria", *Journal of Applied Chemical Science International*, vol. 2, pp. 12-23, 2015.
- [30] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, C. W. Z. Ngah, "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 46, pp. 218-235, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.02.051.
- [31] J. S. Cha *et al.*, "Production and utilization of biochar: A review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, pp. 1-15, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2016.06.002.
- [32] X. Tan *et al.*, "Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage," *Bioresour. Technol.*, vol. 227, pp. 359-372, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.12.083.
- [33] X. Cao, S. Sun, R. Sun, "Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: A review," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 77, pp. 48793-48805, 2017, doi: 10.1039/c7ra09307a.

- [34] X. Xiong, I. K. M. Yu, L. Cao, D. C. W. Tsang, S. Zhang, Y. S. Ok, "A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control," *Bioresour. Technol.*, vol. 246, pp. 254–270, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.163.
- [35] M. S. Shafeeyan, W. M. A. Wan Daud, A. Houshmand, A. Arami-Niya, "The application of response surface methodology to optimize the amination of activated carbon for the preparation of carbon dioxide adsorbents," *Fuel*, vol. 94, pp. 465–472, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.035.
- [36] R. J. J. Jansen, H. van Bekkum, "Amination and ammoxidation of activated carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 32, no. 8, pp. 1507–1516, 1994, doi: 10.1016/0008-6223(94)90146-5.
- [37] M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, "Aminated hydrophilic ordered mesoporous carbons," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 32, pp. 3412–3418, 2007, doi: 10.1039/b703569a.
- [38] L. Zhao *et al.*, "Carbon dioxide capture on amine-rich carbonaceous materials derived from glucose," *ChemSusChem*, vol. 3, no. 7, pp. 840–845, 2010, doi: 10.1002/cssc.201000044.
- [39] M. Iwanow, T. Gärtner, V. Sieber, B. König, "Activated carbon as catalyst support: Precursors, preparation, modification and characterization," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 16, pp. 1188–1202, 2020, doi: 10.3762/bjoc.16.104.
- [40] A. T. Tag, G. Duman, S. Ucar, J. Yanik, "Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 120, pp. 200–206, 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.05.006.
- [41] M. Azuara, E. Sáiz, J. A. Manso, F. J. García-Ramos, J. J. Manyà, "Study on the effects of using a carbon dioxide atmosphere on the properties of vine shoots-derived biochar," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 719–725, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2016.11.022.
- [42] J. Kluska, M. Ochnio, D. Kardaś, Ł. Heda, "The influence of temperature on the physicochemical properties of products of pyrolysis of leather-tannery waste," *Waste Manag.*, vol. 88, pp. 248–256, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.03.046.
- [43] M. A. Franciski *et al.*, "Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption," *Waste Manag.*, vol. 78, pp. 630–638, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.06.040.
- [44] M. J. Fernandes *et al.*, "Evaluation of the adsorption potential of biochars prepared from forest and agri-food wastes for the removal of fluoxetine," *Bioresour. Technol.*, vol. 292, pp. 121973–121982, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121973.
- [45] J. H. Park, G. Choppala, S. J. Lee, N. Bolan, J. W. Chung, M. Edraki, "Comparative Sorption of Pb and Cd by Biochars and Its Implication for Metal Immobilization in Soils," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 224, no. 12, pp. 1711–1722, 2013, doi: 10.1007/s11270-013-1711-1.
- [46] A. N. A. El-Hendawy, "Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 75, no. 2, pp. 159–166, 2006, doi: 10.1016/j.jaap.2005.05.004.
- [47] X. Cao and W. Harris, "Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5222–5228, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.052.
- [48] A. Shaaban, S. M. Se, N. M. M. Mitan, M. F. Dimin, "Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups," *Procedia Eng.*, vol. 68, pp. 365–371, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.12.193.
- [49] A. Elleuch, A. Boussetta, J. Yu, K. Halouani, Y. Li, "Experimental investigation of direct carbon fuel cell

fueled by almond shell biochar: Part I. Physico-chemical characterization of the biochar fuel and cell performance examination," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 36, pp. 16590–16604, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.08.090.

- [50] T. Ishii and T. Kyotani, "Temperature Programmed Desorption", *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*, cap. 14, pp.287-305, 2016, Butterworth-Heinemann.
- [51] J. H. Zhou *et al.*, "Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 4, pp. 785–796, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2006.11.019.
- [52] Y. Zhang, X. Xu, P. Zhang, Ling Zhao, H. Qiu, X. Cao, "Pyrolysis-temperature depended quinone and carbonyl groups as the electron accepting sites in barley grass derived biochar," *Chemosphere*, vol. 232, pp. 273–280, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.225.
- [53] J. Ob-Eye, P. Praserttham, B. Jongsomjit, "Dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over different metals supported on carbon catalysts," *Catalysts*, vol. 9, no. 1, pp.66-79, 2019, doi: 10.3390/catal9010066.

2. CATALIZZATORI

In questo capitolo verranno riportati e discussi i risultati relativi all'impiego dei biochar attivati come supporti per la sintesi di catalizzatori metallici nella reazione di idrogenazione dell'acido levulinico a γ -valerolattone. Sarà investigata, in particolare, l'influenza dei diversi carboni sulle proprietà finali dei catalizzatori ottenuti e conseguentemente sulla loro attività catalitica. Infine, per il catalizzatore più performante verranno ottimizzate le condizioni di reazione.

2.1 INTRODUZIONE

2.1.1 SINTESI DEL γ -VALEROLATTONE DA ACIDO LEVULINICO

Il γ -valerolattone (GVL) può essere ottenuto per reazione di idrogenazione dell'acido levulinico. Sono due i possibili meccanismi che portano alla formazione di tale prodotto (Figura 1). Il primo prevede uno step iniziale di idrogenazione del gruppo chetonico dell'acido levulinico per ottenere un intermedio instabile, l'acido 4-idrossipentanoico, che poi per esterificazione intramolecolare porta alla chiusura dell'anello per dare il prodotto desiderato. Alternativamente, si suppone che il gruppo chetonico della molecola reagente enolizzi portando all'eliminazione di una molecola d'acqua attraverso disidratazione intramolecolare e favorendo la formazione dell' α -angelica lattone come intermedio; il GVL viene poi ottenuto per successiva reazione di idrogenazione del doppio legame C-C dell'intermedio. La reazione richiede la presenza di un catalizzatore bifunzionale; in particolare da una parte una componente metallica per favorire la reazione di idrogenazione e dall'altra una componente acida per favorire lo step di disidratazione e conseguente chiusura dell'anello [1, 2].

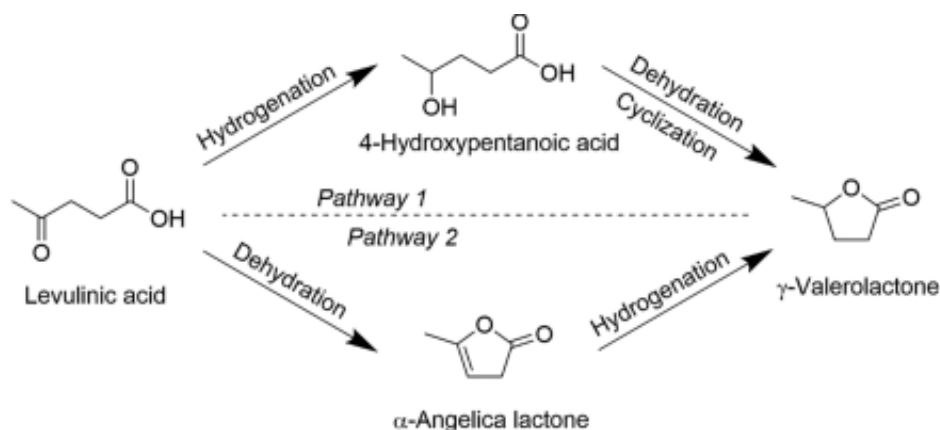


Figura 1: possibili meccanismi di reazione per la sintesi del GVL a partire dall'acido levulinico [1].

Indipendentemente dal meccanismo della reazione, possono essere utilizzati diversi donatori di idrogeno per lo step di idrogenazione. Convenzionalmente la reazione viene condotta utilizzando idrogeno gassoso, principale risorsa per ridurre composti organici insaturi portando a rese quantitative in GVL; alternativamente la reazione può essere condotta in presenza di una molecola che funge da donatore di idrogeno. Per questo secondo approccio possono essere utilizzati l'acido formico o più in generale alcoli primari o secondari (metanolo, etanolo, 2-propanolo, 2-butanolo, ...) che permettono la formazione in situ di idrogeno per deidrogenazione di questi. Tuttavia, lavorando in queste condizioni si ha come sottoprodotto di reazione anche il donatore di idrogeno in forma ossidata.

In base allo stato fisico in cui si trova l'acido levulinico, la reazione può avvenire in fase liquida o in fase gassosa. In letteratura sono riportati più studi in fase liquida in quanto richiede condizioni di reazione più blande rispetto alla fase gassosa; quest'ultima infatti richiede maggiore energia data dalla necessità di vaporizzare l'acido levulinico (punto di ebollizione=245-246°C) [3].

2.1.2 CATALIZZATORI

Come riportato nel paragrafo precedente, la formazione del GVL richiede un catalizzatore bifunzionale con una componente metallica per favorire la reazione di idrogenazione e una componente acida, in particolare di tipo Lewis, per favorire lo step di disidratazione e ottenere quindi il prodotto desiderato. È importante che i siti acidi vengano modulati opportunamente, infatti la presenza di siti acidi di Brønsted provocherebbe l'apertura dell'anello impedendo la formazione del γ -valerolattone.

Per questa reazione, in letteratura vengono riportati diversi sistemi catalitici che si distinguono fondamentalmente in omogenei ed eterogenei.

L'utilizzo di catalizzatori omogenei permette generalmente di avere elevata attività catalitica, in quanto è favorito l'accesso del substrato ai centri attivi e inoltre è possibile lavorare in condizioni di reazione relativamente blande. In questo contesto, risulta importante lo studio della fase attiva e dei leganti per avere una buona performance del sistema catalitico. In letteratura vengono riportati sistemi costituiti da metalli di transizione di diverso tipo coordinati a leganti fosfinici. In particolare, complessi fosfinici a base di Ru e Ir hanno dimostrato un'efficienza catalitica per l'attivazione di legami C=O in derivati di acidi carbossilici. Nei primi studi di Osakada *et al.* [4] si è potuto osservare l'attivazione del legame C=O di anidridi cicliche, aldo- e cheto-acidi usando due complessi fosfinici monodentati a base di Ru come catalizzatori per la sintesi dei lattoni: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$.

Il costo legato alla sintesi del catalizzatore e alla separazione del sistema catalitico omogeneo dal prodotto di reazione ha portato spesso ad un limitato uso commerciale; quindi si è posta l'attenzione su nuove strategie per migliorare la separazione, il riciclo del catalizzatore e la sua stabilità [5]. Un metodo efficace che permette di affrontare questi aspetti è l'utilizzo di sistemi catalitici eterogenei, costituiti da metalli supportati su materiali solidi porosi. Sistemi di questo tipo favoriscono, da un punto di vista sia economico che pratico, il loro impiego su grande scala: la presenza del supporto da una parte facilita la dispersione della fase attiva evitando il fenomeno della sinterizzazione; dall'altra evita di avere un catalizzatore formato al 100% da materiale attivo. Inoltre, in catalisi eterogenea essendo il sistema catalitico in una forma fisica diversa dai reagenti, a fine reazione può essere facilmente recuperato per filtrazione e riutilizzato. Tra i metalli nobili più utilizzati si trovano Ru, Rh, Pd, Pt e Au dispersi su diversi supporti quali carbone, ossidi come TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e infine zeoliti come HZSM-5. Manzer *et al.* [6] hanno osservato che confrontando catalizzatori preparati disperdendo su carbone un 5% di metallo fra quelli sopra citati, la miglior selettività catalitica è stata ottenuta utilizzando il Ru [7, 8].

L'inevitabile costo economico e le scarse riserve di metalli nobili ne limitano la loro applicazione su scala industriale. Lo sviluppo di sistemi catalitici basati su metalli non nobili è diventata una strategia per ottenere un giusto compromesso tra sostenibilità economica e performance. Metalli come Ni, Cu e Co hanno dimostrato attività catalitiche e selettività considerevoli per la reazione di sintesi del GVL a partire dall'acido levulinico. In particolare, sistemi catalitici a base di Ni sono ampiamente utilizzati nell'industria per le reazioni di idrogenazione, dato il loro costo inferiore e l'elevata attività catalitica. Mohan *et al.* [9] hanno studiato diversi catalizzatori a base di Ni supportato su diversi ossidi, quali Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 e MgO , dimostrando una più alta resa in GVL utilizzando il sistema Ni/ SiO_2 e conducendo la reazione in fase vapore a 250°C in un reattore a letto fisso, a pressione atmosferica con un flusso di idrogeno di $30\text{mL}/\text{min}$. Hengne *et al.* [10] hanno riportato, invece, la preparazione di un sistema catalitico costituito da Cu/ ZrO_2 ottenendo una selettività del 100% di GVL lavorando a 50 bar di H_2 a 200°C dopo 5 ore. Infine, in letteratura vengono proposti anche sistemi catalitici bimetallici, in modo da migliorare, per effetto sinergico, le proprietà chimico-fisiche del sistema: la complementarietà di caratteristiche dei diversi metalli può superare i difetti del singolo metallo in termini di attività, selettività e stabilità [11, 12]. Obregon *et al.* [13] hanno testato, infatti, un sistema catalitico Ni-Cu supportato su Al_2O_3 ottenendo una resa di GVL superiore al 90% lavorando a 250°C e 65 bar di idrogeno per 6 ore; mentre Kasar *et al.* [14] hanno impiegato

un sistema bimetallico Ru-Ni/MMT con rese anche in questo caso superiori al 90% conducendo la reazione a 220°C per 5 ore ad una pressione di idrogeno di 17 bar.

2.2 SCOPO

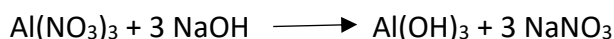
In questa seconda parte del lavoro, i biochar attivati, preparati e studiati nel capitolo 1, verranno impiegati come supporto di sistemi catalitici bifunzionali; in particolare questi ultimi saranno costituiti da una componente metallica rappresentata dal Ni e una componente acida di tipo Lewis costituita invece dall'allumina. L'attività catalitica di questi sistemi verrà poi valutata per la reazione di idrogenazione dell'acido levulinico a GVL.

2.3 PARTE SPERIMENTALE

2.3.1 SINTESI DEI CATALIZZATORI

Sui diversi biochar attivati preparati, discussi nel capitolo 1, è stata introdotta l'allumina come fonte di siti acidi di Lewis, necessaria per favorire lo step di disidratazione che porta alla formazione del prodotto di reazione. L'introduzione di questa componente è stata effettuata scegliendo due approcci sintetici differenti: un metodo di precipitazione e uno di impregnazione ad umido.

Il primo metodo prevede la precipitazione dell'idrossido di alluminio in presenza di un sale precursore di alluminio e di una base [15]; è stato utilizzato il nitrato di alluminio nonaidrato $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ e il sodio idrossido NaOH che reagiscono insieme secondo la seguente reazione:



In un becher è stata introdotta un'opportuna quantità di biochar attivato in 100 mL di acqua milliq e il sistema lasciato in continua agitazione. Alla sospensione sono state aggiunte per gocciolamento, a pH compreso tra 7 e 8, le soluzioni del sale precursore di alluminio e della base in modo da avere un 10% in peso di alluminio sul supporto rispetto al peso totale del catalizzatore (Figura 2).

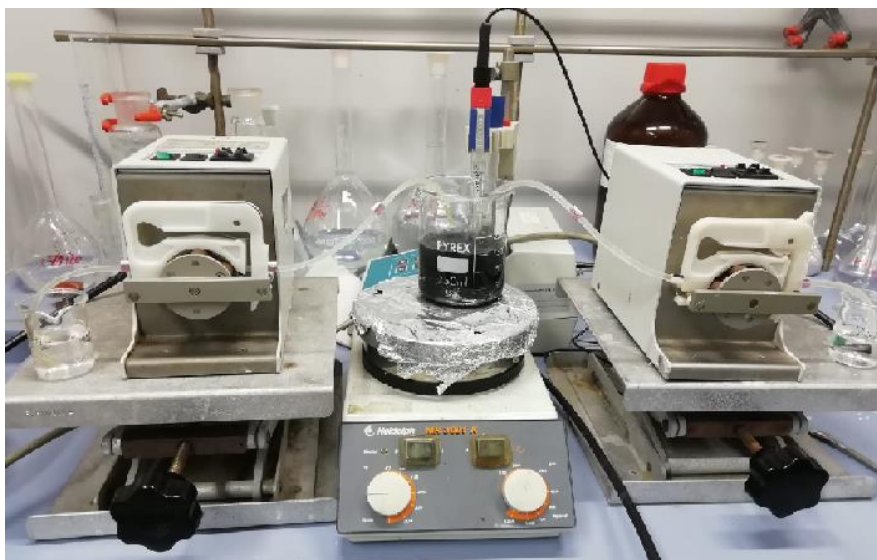


Figura 2: metodo di precipitazione dell' $\text{Al}(\text{OH})_3$ sui diversi biochar.

Terminata l'aggiunta, il sistema è stato lasciato in agitazione per 24 ore a temperatura ambiente e successivamente il precipitato è stato filtrato, lavato con acqua distillata e posto in stufa a 90°C per una notte.

Il secondo metodo prevede, invece, l'impregnazione ad umido del sale precursore di alluminio sul supporto. È stato pesato un quantitativo del sale precursore di alluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tale da avere un contenuto del 10% in peso di alluminio rispetto al peso totale del catalizzatore ed è stato sciolto in 5 mL di acqua milliq. In questa soluzione è stato introdotto poi il biochar attivato e il sistema è stato lasciato in agitazione per un'ora a temperatura ambiente e posto successivamente in stufa a 90°C ad essiccare.

Successivamente è stata introdotta la fase metallica via impregnazione ad umido. Sono stati sintetizzati anche sistemi catalitici contenenti solamente la componente metallica allo scopo di dimostrare l'importanza dei siti acidi di Lewis per l'attività catalitica. I biochar attivati sono stati aggiunti ad una soluzione acquosa contenenti il sale precursore di Nichel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in modo tale da avere un 10% in peso del metallo rispetto al peso totale del catalizzatore e lasciati in agitazione per un'ora a temperatura ambiente; infine sono stati essiccati a 90°C .

Tutti i sistemi catalitici preparati sono stati sottoposti a trattamento termico in ambiente inerte (azoto con un flusso di 50 mL/min) a 550°C per 4 ore e poi ridotti a 400°C per 3 ore con un flusso di idrogeno di 50 mL/min. I catalizzatori così preparati sono stati nominati nel seguente modo:

| Catalizzatore | Componenti presenti |
|----------------------|--|
| NiAlp/A | 10% Ni, 10% Al precipitato, biochar attivato A |
| NiAli/A | 10% Ni, 10% Al impregnato, biochar attivato A |
| NiAlp/V | 10% Ni, 10% Al precipitato, biochar attivato V |
| NiAli/V | 10% Ni, 10% Al impregnato, biochar attivato V |
| NiAlp/R | 10% Ni, 10% Al precipitato, biochar attivato R |
| NiAli/R | 10% Ni, 10% Al impregnato, biochar attivato R |
| Ni/V | 10% Ni, biochar attivato V |
| Ni/R | 10% Ni, biochar attivato R |

Tabella 1: sigle utilizzate per nominare i catalizzatori preparati.

2.3.2 CARATTERIZZAZIONI

I sistemi catalitici preparati sono stati caratterizzati con diverse tecniche analitiche in modo da correlare le loro proprietà chimico-fisiche e morfologiche con i rispettivi risultati dell'attività catalitica nella reazione oggetto di studio. Le diverse tecniche analitiche impiegate per la caratterizzazione sono state descritte nella sezione Appendice.

2.4 RISULTATI E DISCUSSIONE

2.4.1 TEST DI REATTIVITA' DEI SISTEMI CATALITICI

Tutti i sistemi catalitici preparati sono stati testati nella reazione di idrogenazione dell'acido levulinico a γ -valerolattone e le misure di attività sono state valutate in condizioni tali da escludere di essere sotto regime diffusivo. In particolare, per capire l'importanza della presenza dei siti acidi di Lewis (Al_2O_3) nel catalizzatore e capire come questi agiscono nel meccanismo della reazione, è stata valutata inizialmente l'attività dei due sistemi catalitici contenenti solamente la componente metallica, quindi i sistemi Ni/V e Ni/R supportati rispettivamente sul biochar attivato proveniente dal legno di vite e dagli scarti di rasatura della pelle. Come si può osservare dai risultati riportati in Figura 3, questi due catalizzatori, testati nelle condizioni riportate nell'Appendice, hanno dato bassi valori di conversione e resa di GVL. Si può quindi evidenziare che la sola componente metallica non è in grado di condurre la reazione di idrogenazione dell'acido levulinico ad acido 4-

idrossipentanoico, per cui la presenza dei siti acidi di Lewis può essere necessaria per favorire la disidratazione dell'acido levulinico ad α -angelica lattone (Figura 1).

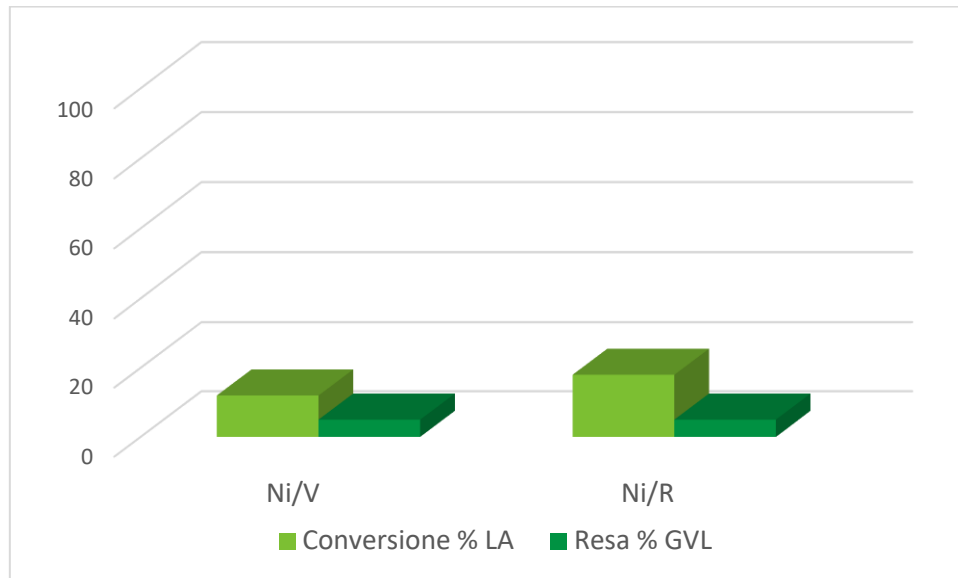


Figura 3: confronto risultati dei catalizzatori aventi solo il Ni come fase attiva per la sintesi del GVL.

Per questo motivo nei sistemi catalitici è stata introdotta, insieme al Ni, anche l'allumina come fonte di siti acidi di Lewis sui diversi biochar attivati e questi testati nelle stesse condizioni per la medesima reazione. I risultati ottenuti in termini di conversione dell'acido levulinico e resa di γ -valerolattone vengono riportati nella Figura 4:

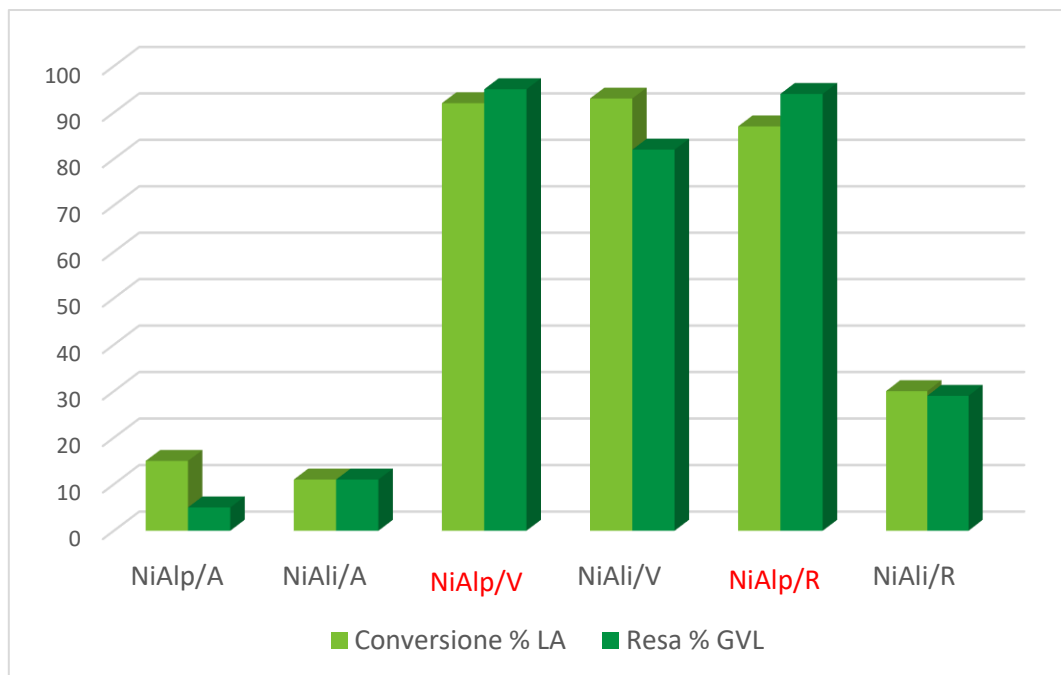


Figura 4: Confronto risultati dei diversi catalizzatori per la sintesi del GVL.

Dall'istogramma si può osservare che i valori di conversione e resa sono notevolmente differenti rispetto a quelli visti utilizzando i sistemi catalitici contenenti solo la componente metallica; inoltre i risultati sono fortemente influenzati dal tipo di biochar attivato impiegato. I catalizzatori supportati sul biochar attivato ottenuto dalle alghe, NiAl/A e NiAlp/A, sono risultati poco attivi nella reazione di idrogenazione a GVL; pertanto si è deciso di proseguire lo studio sui catalizzatori supportati sugli altri sistemi carboniosi. In particolare, confrontando i sistemi catalitici supportati sul biochar attivato proveniente dal legno di vite (NiAl/V - NiAlp/V) e quello proveniente dagli scarti di rasatura della pelle (NiAl/R - NiAlp/R), è possibile osservare che, in entrambi i casi, il metodo di introduzione dell'allumina per precipitazione risulta migliore di quello per impregnazione (evidenziati con la sigla in rosso). Questo risultato si può spiegare dal fatto che il metodo della precipitazione permette un maggior controllo sia della dispersione della fase attiva (siti acidi di Lewis) sia delle dimensioni delle particelle che vengono a depositarsi sul supporto.

Mettendo a confronto i risultati di attività dei due sistemi catalitici NiAlp/V e NiAlp/R, entrambi ottenuti con metodo di precipitazione dell'allumina sul supporto, i risultati di attività catalitica sono molto simili; la conversione e la resa sono leggermente più elevate per il sistema NiAlp/V.

Dai risultati ottenuti e in accordo con i due possibili meccanismi della reazione riportati in Figura 1, si può escludere il primo meccanismo, dove si prevede prima lo step di idrogenazione, perché la componente metallica da sola non è in grado di favorire l'idrogenazione del gruppo carbonilico dell'acido levulinico per dare come intermedio l'acido 4-idrossipentanoico. Come riportato in Figura

5, la presenza dei siti acidi di Lewis favorisce, invece, prima lo step di disidratazione per portare alla formazione dell' α -angelica lattone, per poi facilitare la reazione di idrogenazione in presenza del Ni per dare il prodotto desiderato [16, 17].

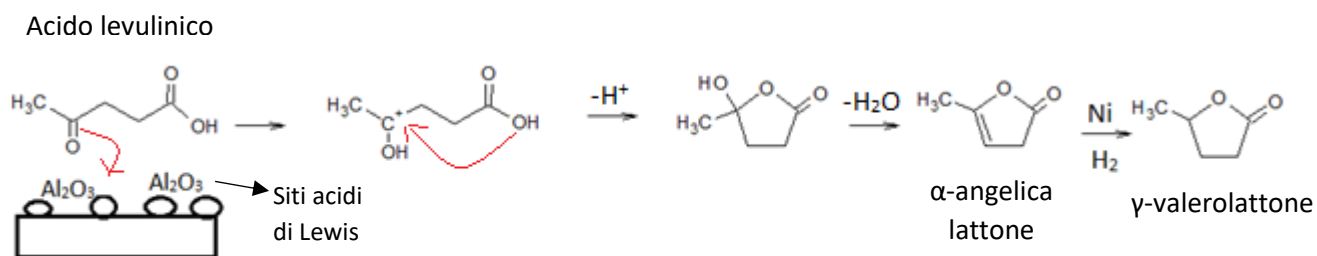


Figura 5: possibile meccanismo della reazione oggetto di studio [17].

In conclusione, ad esclusione dei due catalizzatori NiAl_i/A e NiAl_p/A che hanno mostrato bassa attività catalitica, l'introduzione della componente acida ha portato a un notevole incremento della conversione e della resa rispetto ai catalizzatori contenenti solo la fase metallica. Pertanto, i catalizzatori più performanti (NiAl_i/V, NiAl_p/V e NiAl_i/R, NiAl_p/R) sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche analitiche con il fine ultimo di correlare l'attività catalitica alle caratteristiche morfologiche del materiale.

2.4.2 SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO

Su tutti i catalizzatori è stata effettuata un'analisi di assorbimento atomico per andare a valutare il tenore effettivo di fase metallica presente. In tutti i catalizzatori il contenuto di Ni è compreso tra il 7 e l'8%, quantità inferiore rispetto a quello teorico del 10%; questo dato è attribuibile al carattere particolarmente igroscopico del sale precursore di Ni utilizzato.

2.4.3 FISISORBIMENTO DI AZOTO

I sistemi catalitici sono stati analizzati attraverso un'analisi di fisisorbimento di azoto. Dalle isoterme di assorbimento riportate in Figura 6 è possibile osservare che, in entrambi i casi, l'introduzione del Ni e dei siti acidi di Lewis ha portato ad un leggero incremento dell'area superficiale rispetto al corrispondente supporto (Tabella 2). Questo incremento può essere dovuto alla presenza della fase metallica che distribuendosi sulla superficie del supporto ne modifica l'area superficiale;

contribuisce a questo aumento anche l'interazione che viene a crearsi tra il Ni e i gruppi funzionali presenti sulla superficie del sistema carbonioso [18].

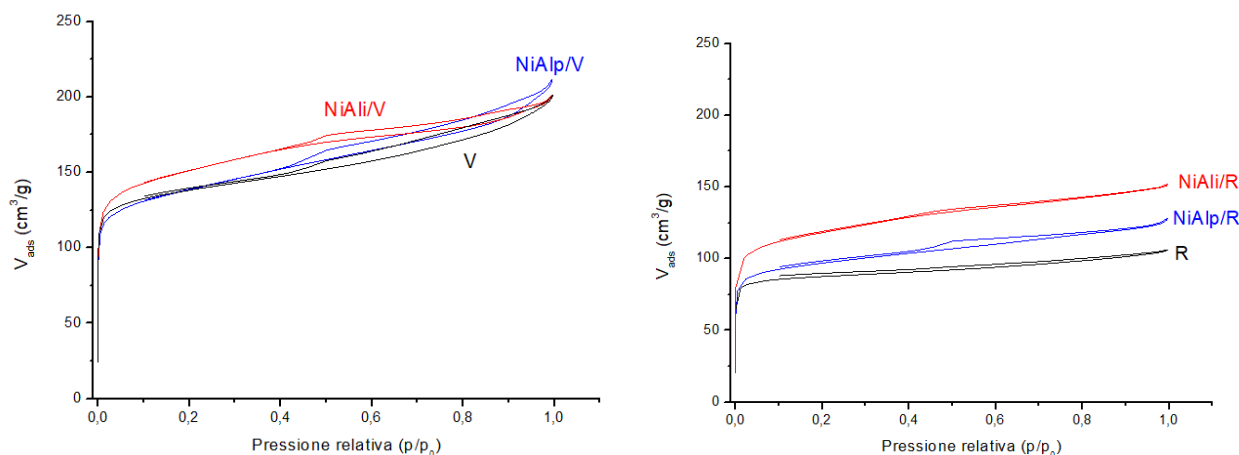


Figura 6: isoterme di adsorbimento dei sistemi catalitici NiAlp/V, NiAli/V a sinistra e NiAlp/R, NiAli/R a destra confrontati con il rispettivo supporto.

| <i>Campione</i> | S_{BET} (m^2/g) | $S_{Langmuir}$ (m^2/g) | $S_{micropori}$ (m^2/g) | V_{pori} (cm^3/g) |
|-----------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| V | 453 | 690 | 571 | 0,29 |
| NiAlp/V | 455 | 726 | 580 | 0,30 |
| NiAli/V | 495 | 776 | 610 | 0,30 |
| R | 283 | 412 | 356 | 0,16 |
| NiAlp/R | 316 | 487 | 401 | 0,19 |
| NiAli/R | 380 | 530 | 244 | 0,23 |

Tabella 2: riassunto dei valori di area superficiale, area dei micropori e volume dei pori dei sistemi catalitici che hanno dato i risultati migliori.

2.4.4 DESORBIMENTO IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPD-NH₃)

Per verificare se l'introduzione dell'allumina ha portato ad un effettivo incremento dell'acidità del sistema, sui sistemi catalitici è stata effettuata un'analisi di desorbimento in programmata di temperatura impiegando come molecola sonda l'ammoniaca (TPD-NH₃). Dalla Figura 7 si può osservare che, in corrispondenza dei picchi di acidità inizialmente presenti sui biochar e analizzati nel paragrafo 1.4.5, i sistemi catalitici presentano un picco con intensità maggiore; questo dimostra che l'introduzione dell'allumina porta ad un effettivo incremento dell'acidità del sistema catalitico.

Inoltre, per i sistemi catalitici NiAlp/V e NiAlI/V è possibile osservare la presenza di un nuovo picco ad una temperatura, compresa tra i 250°C e i 270°C, intermedia tra i due già descritti in precedenza: questo evidenzia che l'introduzione di questa fase attiva ha portato anche alla formazione di nuovi siti di diversa acidità. Il grande picco osservabile ad una temperatura superiore ai 600°C può essere non solo associata alla presenza di siti acidi di forte acidità, ma anche al collasso e alla decomposizione del carbone che costituisce il supporto [19–21]. In accordo con i risultati ottenuti, i due sistemi catalitici NiAlp/V e NiAlp/R presentano picchi più alti in corrispondenza dei siti acidi di debole e media acidità rispetto ai corrispondenti sistemi ottenuti introducendo l'allumina per impregnazione. Si può quindi concludere che il metodo di precipitazione per l'introduzione dell'allumina favorisce una maggior distribuzione dei siti acidi di Lewis sul supporto con una conseguente maggior accessibilità di questi. Questa proprietà porta a migliori performance dei sistemi catalitici preparati con il metodo di precipitazione.

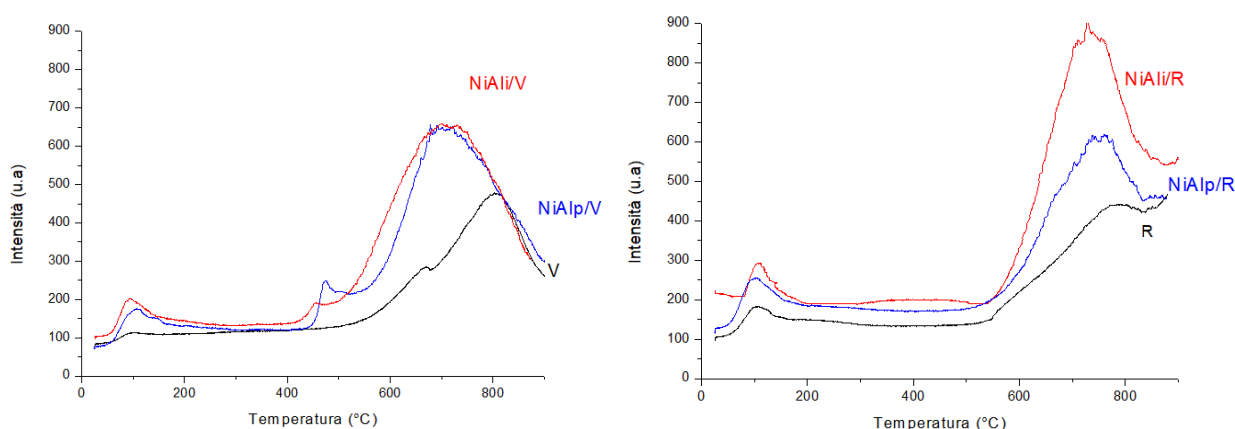


Figura 7: analisi TPD-NH₃ dei sistemi catalitici supportati sui biochar nominati V e P.

2.4.5 RIDUZIONE IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPR)

Si è proseguito lo studio conducendo un'analisi di riduzione in temperatura programmata (TPR) sui due catalizzatori che hanno dato i migliori risultati di attività catalitica e ottenuti con il metodo di precipitazione dell'allumina. Quest'analisi permette di andare a studiare la temperatura di riduzione della fase metallica e le eventuali interazioni che quest'ultima ha con il supporto. In Figura 8 vengono riportati i grafici ottenuti: i picchi che si osservano sono dovuti alla riduzione del Ni²⁺ a Ni⁰; la temperatura alla quale questi si osservano è legata alle interazioni che la fase metallica ha con il

supporto e, come si può osservare dalla figura, è strettamente correlata al tipo di biochar attivato. Quest'ultimo, infatti, presenta gruppi funzionali superficiali differenti a seconda del tipo di biomassa di partenza impiegato e questo si ripercuote in interazioni più o meno forti con la fase metallica.

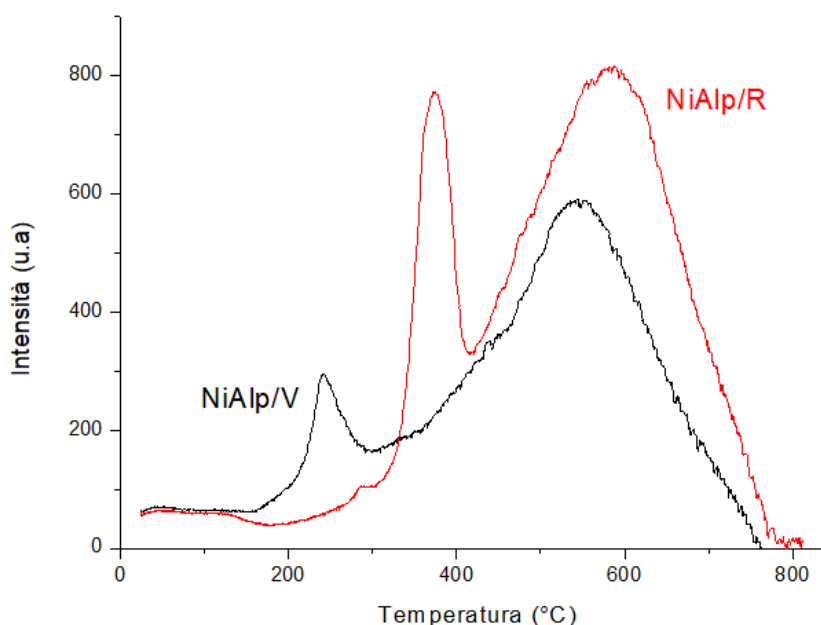


Figura 8: analisi TPR dei sistemi catalitici ottenuti con l'introduzione dell'allumina per precipitazione.

Per entrambi i sistemi catalitici è possibile osservare due picchi differenti: quello che cade a più bassa temperatura è associato alla riduzione del NiO presente sulla superficie e che presenta quindi interazioni più deboli con il supporto; in questa situazione infatti il Ni²⁺ risulta facilmente riducibile. Il picco a più alta temperatura è associato invece alla riduzione del Ni che presenta interazioni più forti con il supporto [19–21]; a queste alte temperature può però anche verificarsi una parziale riduzione del supporto carbonioso che porta alla formazione di CH₄ in seguito all'interazione del C con H₂ [22–25]: il grande picco che si osserva può essere dato quindi dall'involuppo di entrambi i fenomeni. In generale, i picchi del sistema catalitico NiAlp/R cadono a temperature più elevate rispetto al sistema NiAlp/V; questo significa che le interazioni metallo-supporto sono maggiori e più forti. Questo può essere ricondotto al fatto che il biochar attivato dagli scarti di rasatura della pelle (R), come riportato nella discussione dall'analisi FT-IR nel paragrafo 1.4.3, presenta una quantità maggiore di gruppi superficiali rispetto a V facilitando quindi questa interazione.

2.4.6 OTTIMIZZAZIONE DELLE CONDIZIONI DI REAZIONE

In questa seconda fase del lavoro, si è posta l'attenzione anche sull'ottimizzazione delle condizioni di reazione; lo scopo è, quindi, trovare le condizioni migliori per ottenere una massima resa del prodotto. Per questo studio è stato scelto il catalizzatore NiAlp/V, essendo stato quello che aveva dato i risultati migliori in termini di conversione e resa nelle condizioni inizialmente scelte per la reazione oggetto di studio. Come riportato nell'Appendice, è stato investigato l'effetto dei seguenti parametri della reazione: la temperatura è stata studiata tra i 180°C e i 200°C, la pressione in un range tra i 15 e 35 bar, il tempo tra 1 e 5 ore e infine il rapporto substrato/catalizzatore.

Il primo parametro ad essere modificato è stato la temperatura; in generale alte temperature favoriscono l'idrogenazione dell'acido levulinico a γ -valerolattone, ma nello stesso tempo temperature troppo alte possono causare reazioni parallele indesiderate: è necessario quindi trovare un giusto compromesso tra le due. Come si può osservare dalla Figura 9, l'aumento della temperatura da 150°C a 180°C porta ad un incremento della conversione del 17% e della resa del 42%; un ulteriore aumento di questa fino ai 200°C porta ad ottenere valori simili a quelli visti a 180°C. In virtù dei risultati ottenuti, si è deciso di procedere con l'ottimizzazione della pressione di idrogeno mantenendo la temperatura di 180°C come ottimale.

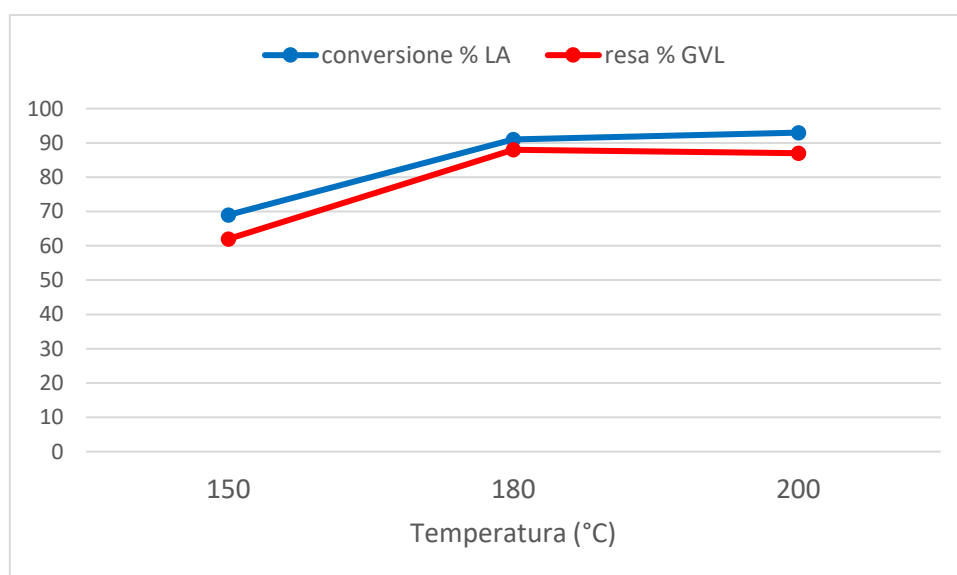


Figura 9: conversione dell'acido levulinico e resa in GVL al variare della temperatura.

Anche la pressione svolge un ruolo importante in questa reazione: infatti si è scelto di impiegare l'idrogeno gassoso per favorire la reazione di idrogenazione. I risultati relativi all'effetto della pressione di idrogeno vengono riportati in Figura 10:

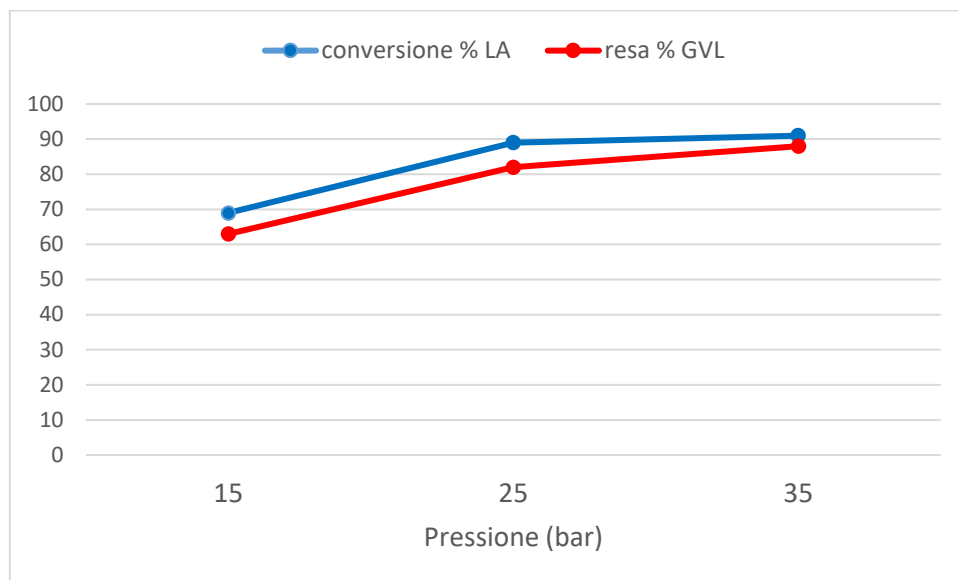


Figura 10: conversione dell'acido levulinico e resa in GVL conducendo la reazione a T=180°C e variando la pressione.

In generale, si può osservare che l'aumento della pressione di idrogeno porta a risultati migliori in termini di conversione e resa: passando da 15 bar a 25 bar si può osservare un incremento di circa un 30% di questi valori; un ulteriore aumento fino a 35 bar porta ad una variazione più ridotta dell'attività catalitica. In quest'ultimo caso infatti, la resa cresce del 7%. A 35 bar di idrogeno si sono ottenuti i risultati migliori, questa quindi è stata scelta per procedere con la variazione di un altro parametro.

Si è passati quindi a investigare il tempo di reazione e i risultati ottenuti sono stati riportati in Figura 11. E' evidente che l'aumento del tempo di reazione promuove la conversione dell'acido levulinico e la resa del γ -valerolattone. Dopo 3 ore di reazione si è raggiunta una conversione dell'89% e resa dell'82%; incrementando il tempo a 4 ore si è visto un aumento più ridotto dei risultati (conversione 91% e resa 88%) per arrivare infine ad ottenere valori molto simili dopo 5 ore.

Questo dimostra che nelle condizioni scelte di temperatura e pressione (T=180°C e p=35 bar) dopo 4 ore il catalizzatore è già in grado di dare la sua attività massima.

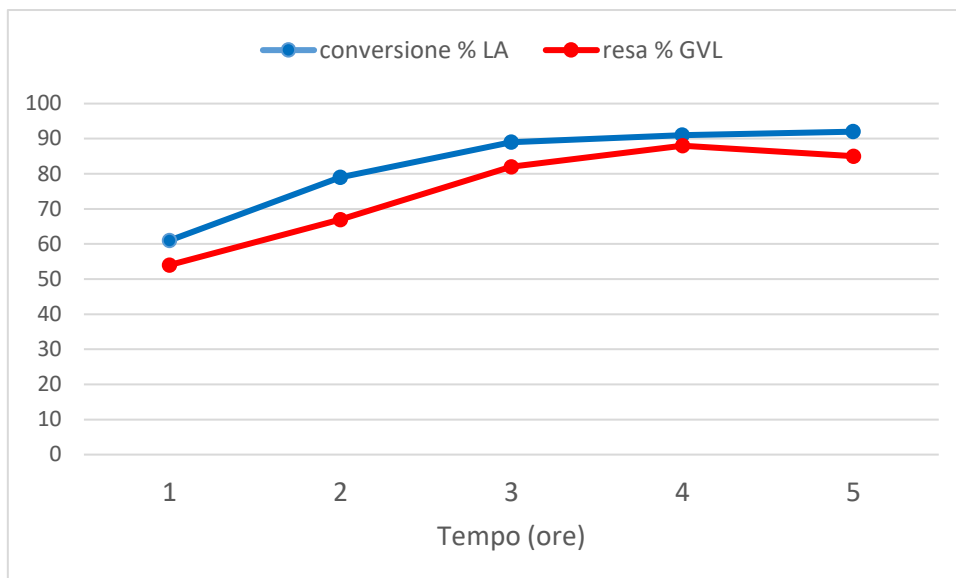


Figura 11: conversione dell'acido levulinico e resa in GVL conducendo la reazione a T=180°C, p=35 bar e variando il tempo.

Infine, si è voluto studiare l'effetto del rapporto substrato/catalizzatore; infatti è importante trovare un giusto rapporto per poter avere ottimi risultati di conversione e resa nei confronti del prodotto desiderato. Dalla Figura 12 si può osservare che i migliori risultati si hanno con un rapporto substrato/catalizzatore pari a 13; un aumento di questo rapporto porta verosimilmente a valori ben più bassi di conversione e resa. Con rapporti substrato/catalizzatore maggiori probabilmente la reazione necessiterebbe di un tempo maggiore per ottenere conversioni e rese più elevate.

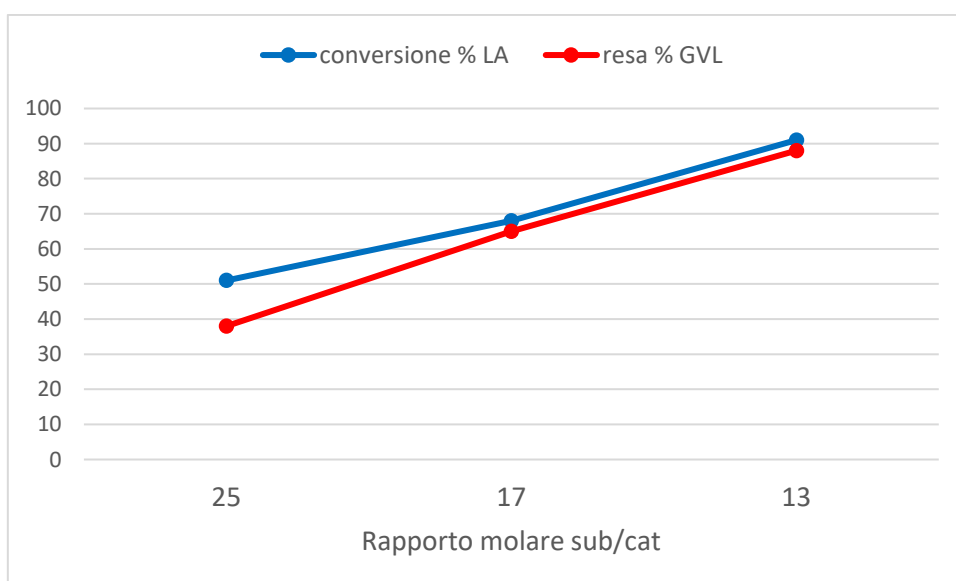


Figura 12: conversione dell'acido levulinico e resa in GVL conducendo la reazione a T=180°C, p=35 bar, t=4 h e variando il rapporto molare sub/cat.

Alla fine di questa serie di prove di ottimizzazione è possibile concludere che le condizioni migliori per condurre la reazione sono ad una temperatura di 180°C con una pressione di idrogeno iniziale di 35 bar, per un tempo di quattro ore e lavorando con un rapporto substrato/catalizzatore pari a 13. In condizioni diverse da queste, si ottengono basse conversioni di acido levulinico con conseguenti valori di resa poco soddisfacenti.

Le prestazioni del catalizzatore NiAlp/V, ottenute nelle condizioni ottimali di reazione, sono state confrontate con altre riportate in letteratura impiegando sistemi catalitici simili e testati per la stessa reazione; questi vengono riportati in Tabella 3:

| Catalizzatore | Conversione % LA | Resa % GVL | Solvente | Pressione H ₂ | Temperatura, Tempo | Rapporto sub/cat | Riferimento |
|-----------------------------------|------------------|------------|---------------|--------------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| NiAlp/V | 92 | 95 | 50 mL acqua | 35 bar | 180°C, 4 h | 13 | il presente lavoro |
| Ni/Al ₂ O ₃ | 98 | 93 | 40 mL acqua | 30 bar | 200°C, 3 h | 13 | [26] |
| Ni/AC | 80 | 99* | 3 mL diossano | 30 bar | 200°C, 4 h | 40 | [27] |
| Ni/Al ₂ O ₃ | 100 | 91 | 190 mL acqua | 65 bar | 250°C, 2 h | 16 | [13] |

*selettività % del GVL

Tabella 3: confronto attività catalitica del sistema del presente lavoro con altri riportati in letteratura.

Nonostante il confronto dei dati riportati in tabella non sia del tutto paragonabile visto le condizioni di reazione non sempre uguali a quelle usate in questo studio, si può evidenziare che le prestazioni del sistema catalitico studiato nel presente lavoro sono in linea con quelli riportati in letteratura. Da sottolineare che, a differenza degli altri sistemi catalitici riportati e caratterizzati dall'impiego di classici supporti commerciali, il nostro sistema catalitico è stato ottenuto utilizzando materiali di scarto e quindi valorizzando l'aspetto della sostenibilità e dell'economia circolare.

2.5 CONCLUSIONI

In questo capitolo si sono studiati diversi sistemi catalitici per la reazione di sintesi del γ -valerolattone. In particolare, si è investigato su come la diversa natura del supporto (costituito da uno dei biochar attivati analizzati nel capitolo precedente) e il diverso metodo di sintesi del sistema

catalitico influenzassero la loro attività nella reazione. Dai risultati di attività catalitica, fin da subito sono stati scartati i due sistemi catalitici NiAlp/A e NiAli/A in quanto hanno dato valori di conversione e resa molto bassi (15% e 11% di resa rispettivamente). Questo risultato è riconducibile alla porosità del biochar derivante dalle alghe brune, che dopo attivazione mostra un'elevata frazione di micropori; la consistente quantità di questi può aver causato una limitata trasformazione del substrato nel prodotto all'interno dei pori. Sempre dai risultati di reattività, si è costatato che il metodo di precipitazione dell'allumina risulta migliore rispetto a quello di impregnazione. Questo è probabilmente dovuto al fatto che attraverso la precipitazione si favorisce un maggior controllo delle dimensioni e della dispersione delle particelle di allumina sul supporto. Confrontando invece le prestazioni catalitiche in base al tipo di biochar impiegato, quello migliore è risultato essere il NiAlp/V, con risultati molto simili anche per il sistema NiAlp/R. Le migliori prestazioni di questi due sistemi possono essere ricondotte al fatto che i biochar corrispondenti presentano un più alto contenuto di carbonio garantendo una miglior omogeneità nella composizione con quantità ridotte di eteroatomi. Inoltre, entrambi i supporti carboniosi attivati ottenuti dal legno di vite e dagli scarti di rasatura della pelle presentano il giusto compromesso di area superficiale e porzione microporosa.

Le analisi TPD-NH₃ hanno potuto dimostrare che l'introduzione dell'allumina porta ad un effettivo incremento nell'acidità del sistema; quest'ultima componente risulta fondamentale per l'attività catalitica in quanto le prove di reattività di sistemi catalitici in assenza di questa si sono dimostrati insoddisfacenti.

Infine, il confronto dell'attività del migliore sistema catalitico preparato (NiAlp/V) in questo lavoro di tesi con quella di altri sistemi simili riportati in letteratura conferma che la combinazione di due fasi attive, una componente metallica e una acida di tipo Lewis, permette di ottenere un valido catalizzatore per la sintesi del γ -valerolattone a partire dall'acido levulinico.

In conclusione, si può evidenziare che in questo lavoro di tesi si è potuto riportare un approccio di valorizzazione di scarti organici di diversa natura per la sintesi di catalizzatori eterogenei impiegati per la conversione di molecole direttamente derivanti dalla biomassa.

RIFERIMENTI

- [1] S. Dutta *et al.*, “Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 372, pp. 992–1006, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.04.199.
- [2] A. M. R. Galletti, C. Antonetti, V. De Luise, M. Martinelli, “A sustainable process for the production of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid,” *Green Chem.*, vol. 14, no. 3, pp. 688–694, 2012, doi: 10.1039/c2gc15872h.
- [3] W. R. H. Wright, R. Palkovits, “Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 9, pp. 1657–1667, 2012, doi: 10.1002/cssc.201200111.
- [4] K. Osakada, T. Ikariya, S. Yoshikawa, “Preparation and properties of hydride triphenyl-phosphine ruthenium complexes with 3-formyl (or acyl) propionate [RuH(OCOCHRCHRCOR')(PPh₃)₃] (R=H, CH₃, C₂H₅; R'=H, CH₃, C₆H₅) and with 2-formyl (or acyl) benzoate [RuH(o-OCOC₆H₄COR')(PPh₃)₃] (R'=H, CH₃)” *J. Organomet. Chem.*, vol. 231, no. 1, pp. 79–90, 1982, doi: 10.1016/S0022-328X(00)89230-X.
- [5] R. A. Sheldon, “Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 422, pp. 3–12, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.01.013.
- [6] L. E. Manzer, “Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: A biomass-derived acrylic monomer,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 272, pp. 249–256, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.05.048.
- [7] Z. Yu, X. Lu, H. Bai, J. Xiong, W. Feng, N. Ji, “Effects of Solid Acid Supports on the Bifunctional Catalysis of Levulinic Acid to γ -Valerolactone: Catalytic Activity and Stability,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 15, no. 8, pp. 1182–1201, 2020, doi: 10.1002/asia.202000006.
- [8] Z. Xue, Q. Liu, J. Wang, T. Mu, “Valorization of levulinic acid over non-noble metal catalysts: Challenges and opportunities,” *Green Chem.*, vol. 20, no. 19, pp. 4391–4408, 2018, doi: 10.1039/c8gc02001a.
- [9] V. Mohan, V. Venkateshwarlu, C. V. Pramod, B. D. Raju, K. S. R. Rao, “Vapour phase hydrocyclisation of levulinic acid to γ -valerolactone over supported Ni catalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 5, pp. 1253–1259, 2014, doi: 10.1039/c3cy01072d.
- [10] A. M. Hengne, C. V. Rode, “Cu–ZrO₂ nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to γ -valerolactone,” *Green Chem.*, vol. 14, no. 4, pp. 1064–1072, 2012, doi: 10.1039/c2gc16558a.
- [11] Z. Yu, X. Lu, C. Liu, Y. Han, N. Ji, “Synthesis of γ -valerolactone from different biomass-derived feedstocks: Recent advances on reaction mechanisms and catalytic systems,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 112, pp. 140–157, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.05.039.
- [12] L. Ye, Y. Han, J. Feng, X. Lu, “A review about GVL production from lignocellulose: Focusing on the full components utilization,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 144, pp. 112031–112047, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.112031.
- [13] I. Obregón, E. Corro, U. Izquierdo, J. Requies, P. L. Arias, “Levulinic acid hydrogenolysis on Al₂O₃-based Ni-Cu bimetallic catalysts,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 5, pp. 656–662, 2014, doi: 10.1016/s1872-2067(14)60051-6.
- [14] G. B. Kasar, R. S. Medhekar, P. N. Bhosale, C. V. Rode, “Kinetics of Hydrogenation of Aqueous Levulinic Acid over Bimetallic Ru-Ni/MMT Catalyst,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 43, pp. 19803–19817, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b03748.
- [15] K. P. Prodromou and A. S. Pavlatou-Ve, “Formation of aluminum hydroxides as influenced by

aluminum salts and bases," *Clays Clay Miner.*, vol. 43, no. 1, pp. 111–115, 1995, doi: 10.1346/CCMN.1995.0430113.

- [16] G. B. Peddakasu, V. K. Velisoju, M. Kandula, N. Gutta, K. VR Chary, V. Akula, "Role of group V elements on the hydrogenation activity of Ni/TiO₂ catalyst for the vapour phase conversion of levulinic acid to γ -valerolactone," *Catal. Today*, vol. 325, pp. 68–72, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.07.019.
- [17] V. Mohan, C. Raghavendra, C. V. Pramod, B. D. Raju, K. S. Rama Rao, "Ni/H-ZSM-5 as a promising catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid at atmospheric pressure," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 19, pp. 9660–9668, 2014, doi: 10.1039/c3ra46485g.
- [18] X. Tao, T. Huang, B. Lv, "Synthesis of Fe / Mg-Biochar Nanocomposites for Phosphate Removal", *Materials*, vol. 13, pp. 816-829, 2020, doi: 10.3390/ma13040816.
- [19] N. K. D. Hong, P. Van Vuong, "Upgrading Bio-Oil Obtained From Microalgae Over Ni/Biochar Catalyst For Hydrocarbon Synthesis," *J. Appl. Chem.*, vol. 6, no. 2, pp. 210–218, 2017.
- [20] C. Quan, H. Wang, N. Gao, "Development of activated biochar supported Ni catalyst for enhancing toluene steam reforming," *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 7, pp. 5749–5764, 2020, doi: 10.1002/er.5335.
- [21] V. Van Pham, H. K. D. Nguyen, "Study on characterization of Ni/biochar catalyst derived from microalgal biomass" *Vietnam J. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 5, pp. 664-671, 2016, doi: 10.15625/0866-708x/54/5/7693.
- [22] Z. Zhang *et al.*, "Heterogeneous Non-noble Catalyst for Highly Selective Production of Linear α -Olefins from Fatty Acids: A Discovery of NiFe/C," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 18, pp. 4922–4928, 2020, doi: 10.1002/cssc.202001356.
- [23] Z. Zhang *et al.*, "Catalytic decarbonylation of stearic acid to hydrocarbons over activated carbon-supported nickel," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 2, no. 8, pp. 1837–1843, 2018, doi: 10.1039/c8se00189h.
- [24] O. Arbeláez *et al.*, "Mono and bimetallic Cu-Ni structured catalysts for the water gas shift reaction," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 497, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.02.041.
- [25] M. C. Le, K. Le Van, T. H. T. Nguyen, N. H. Nguyen, "The Impact of Ce-Zr Addition on Nickel Dispersion and Catalytic Behavior for CO₂ Methanation of Ni/AC Catalyst at Low Temperature," *J. Chem.*, vol. 2017, pp.1-11, 2017, doi: 10.1155/2017/4361056.
- [26] J. Fu, D. Sheng, X. Lu, "Hydrogenation of Levulinic Acid over Nickel Catalysts Supported on Aluminum Oxide to Prepare γ -Valerolactone", *Catalysts*, vol. 6, pp. 6-15, 2016, doi: 10.3390/catal6010006.
- [27] D. Liu, L. Zhang, W. Han, M. Tang, L. Zhou, Y. Zhang, "One-step fabrication of Ni-embedded hierarchically-porous carbon microspheres for levulinic acid hydrogenation," *Chem. Eng. J.*, vol. 369, pp. 386–393, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.03.072.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi si è posta l'attenzione sullo studio di un sistema catalitico bifunzionale per la reazione di idrogenazione dell'acido levulinico per ottenere il γ -valerolattone. In particolare si è dato spazio, in una prima fase, allo studio del supporto catalitico rappresentato dal biochar attivato, prodotto solido ricco di carbonio che si ottiene da un processo di pirolisi della biomassa seguito da uno step di attivazione. Sono state poste a confronto quattro diverse tipologie di biomassa, in particolare un campione di alghe brune, lo scarto di potatura delle viti, lo scarto delle trebbie recuperate dalla produzione della birra e lo scarto solido di rasatura delle pelli nel processo di concia, in modo da poter investigare come il materiale di partenza influenzasse le proprietà chimico-fisiche dei diversi sistemi carboniosi attivati ottenuti. Si è potuto constatare che, nelle condizioni scelte di pirolisi e attivazione, il biochar attivato derivante dalle trebbie della birra (B) non risulta essere appropriato per essere impiegato come supporto catalitico, vista la bassa area superficiale e la scarsa porosità. Attraverso analisi di spettroscopia IR, di desorbimento in programmata di temperatura e misure di pH si è potuto osservare che i diversi biochar attivati presentano una grande varietà di gruppi ossigenati sulla superficie, quali gruppi carbossilici, carbonilici, idrossilici e chinoni dando un carattere acido al sistema.

Nella seconda parte dello studio, ci si è soffermati sulla formulazione di sistemi catalitici impiegando i biochar attivati come supporto. Sui diversi supporti sono state introdotte le due componenti attive: la componente metallica è stata introdotta attraverso un metodo di impregnazione, mentre l'allumina attraverso due metodi differenti: uno di precipitazione e uno di impregnazione. I test di attività hanno mostrato che l'introduzione dell'allumina è fondamentale per portare alla formazione del prodotto desiderato e che il metodo migliore per la sua introduzione è quello di precipitazione. Confrontando invece i risultati catalitici basandosi sul tipo di supporto impiegato, si è visto che quello più performante è stato il NiAlp/V, probabilmente dovuto ad una sinergia di caratteristiche. Infatti, quest'ultimo carbone presenta un miglior compromesso tra area superficiale, porosità e gruppi funzionali presenti sulla superficie rispetto agli altri sistemi carboniosi attivati.

Dai promettenti risultati ottenuti in questo lavoro, in futuro si potrà continuare lo studio ponendo l'attenzione sull'ottimizzazione della formulazione del sistema catalitico modificando la quantità introdotta di Ni e di allumina sul supporto oppure variando il tipo di fase metallica, impiegando ad esempio metalli nobili quali Pd o Ru. Si può, inoltre, procedere con lo studio soffermandosi sul processo di sintesi dei biochar attivati impiegati come supporti, variando le condizioni di processo di pirolisi e di attivazione della biomassa.

APPENDICE

In questa sezione verranno riportate le caratterizzazioni impiegate per andare a studiare i biochar attivati (utilizzati come supporto) e i sistemi catalitici finali, i cui risultati poi sono stati discussi rispettivamente nel capitolo 1 e nel capitolo 2.

FISISORBIMENTO DI AZOTO

Le misure di fisisorbimento di gas permettono di dare informazioni sull'area superficiale, sul volume e sulla distribuzione delle dimensioni dei pori di sistemi solidi. Risulta importante in questo lavoro effettuare una caratterizzazione di questo tipo in quanto le proprietà morfologiche dei sistemi preparati influenzano poi l'attività del catalizzatore nella reazione. Questa tecnica consiste in un assorbimento di tipo fisico di un gas (adsorbato) su una superficie solida (adsorbente) portando alla formazione di interazioni deboli tra i due sistemi coinvolti [1]. In base alle dimensioni dei pori predominante, i materiali solidi porosi possono essere classificati in:

- ✓ *Macroporosi*, con pori di diametro superiore a 50 nm;
- ✓ *Mesoporosi*, con pori di diametro compreso tra 2 nm e 50 nm;
- ✓ *Microporosi*, con pori di diametro inferiore a 2 nm.

Le analisi di fisisorbimento dei campioni preparati sono state effettuate usando lo strumento Tristar II Plus Micromeritics. Prima di iniziare l'analisi, i campioni (100 mg) vengono trattati termicamente a 200°C sotto vuoto per 2 ore in modo da eliminare le eventuali molecole presenti sulla superficie del campione. Le informazioni legate all'area superficiale vengono effettuate nel range di pressione relativa (p/p_0) di 0,05-0,35 in modo da non prendere in considerazione il fenomeno della condensazione capillare. L'area superficiale (A_s) viene calcolata sapendo il volume di un monostrato di molecole di azoto adsorbite (V_m):

$$A_s = \frac{V_m}{22414} N_A \sigma$$

22414 rappresenta il volume in cm^3 occupato da una mole di gas ideale in condizioni standard, N_A rappresenta il numero di Avogadro e σ è l'area superficiale occupata da una molecola di azoto.

A sua volta V_m viene calcolato sia attraverso l'equazione di Brunauer, Emmet, Teller (BET) sia attraverso l'equazione di Langmuir, mentre la distribuzione dei pori viene calcolata attraverso il metodo BJH.

ANALISI ELEMENTARE

Per andare a valutare quantitativamente elementi quali carbonio, idrogeno, azoto e zolfo presenti all'interno dei biochar è stata effettuata l'analisi elementare.

In questo tipo di analisi il campione viene bruciato ad alta temperatura e i gas di decomposizione che vengono generati (anidride carbonica, idrogeno, azoto e zolfo) vengono convogliati in una trappola che li rilascia successivamente a temperature differenti. I gas vengono analizzati mediante un rivelatore a conducibilità termica (TCD). Prima di effettuare l'analisi, una piccola quantità di campione (2 mg) insieme ad una medesima quantità di WO_3 (quest'ultimo in qualità di catalizzatore per favorirne la combustione) vengono posti all'interno di un portacampioni costituito da alluminio e quest'ultimo chiuso, ripiegato più volte su sé stesso per rimuovere l'aria all'interno; il campione ben compatto viene quindi posto all'interno della camera di combustione dove viene bruciato e analizzato.

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN TRASFORMATA DI FOURIER (FT-IR)

Questo tipo di analisi permette di studiare quali gruppi funzionali sono presenti sulla superficie del campione. In particolare, quando una molecola organica viene colpita da una radiazione infrarossa, questa viene convertita in energia vibrazionale portando la molecola dallo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. Questo salto vibrazionale viene visto nello spettro come una banda e in base al numero d'onda in cui cade quest'ultima si può risalire al tipo di gruppo funzionale presente.

Prima di effettuare l'analisi, una piccola quantità di campione (5 mg) viene dispersa in KBr in modo da avere una polvere omogenea che successivamente viene pressata in modo tale da ottenere una pastiglia; quest'ultima viene quindi analizzata allo spettrofotometro.

Per l'analisi del campione è stato utilizzato uno spettrometro IR Perkin Elmer Precisely lavorando in un range di numeri d'onda compreso tra $400-4000\text{ cm}^{-1}$ con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

DESORBIMENTO IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPD)

Questo tipo di analisi permette di andare a studiare dal punto di vista qualitativo la presenza di particolari gruppi funzionali presenti sulla superficie del materiale. In particolare, nello studio di carboni attivi l'analisi TPD in inerte è importante in quanto consente di determinare la presenza di gruppi funzionali ossigenati in seguito alla decomposizione attraverso riscaldamento portando ad

un conseguente rilascio di CO e CO₂ a diverse temperature a seconda del tipo di gruppo funzionale presente [3].

La misura è stata effettuata impiegando un'apparecchiatura *lab-made*: una quantità nota di campione (100 mg) viene posta in un reattore di quarzo a forma di U e scaldato in presenza di elio con flusso di 40 mL/min fino a 900°C con una velocità di riscaldamento costante di 10°C/min. Il segnale viene monitorato da un detector *Gow-Mac* a conducibilità termica: quando la composizione del gas in uscita cambia, si ha una variazione del segnale e quindi la formazione di un picco.

In maniera simile è possibile mandare sul campione delle molecole sonda per andare a valutare la presenza di siti acidi/basici presenti nel sistema. In questo caso specifico, è stata scelta come molecola sonda l'ammoniaca (TPD-NH₃) in modo da poter studiare la presenza di siti acidi sul materiale oggetto di studio (Figura 1). Operativamente, un quantitativo noto di campione (100 mg) è sottoposto in un primo momento ad un pretrattamento che consiste in un riscaldamento fino a 500°C in presenza di elio per 90 minuti con lo scopo di allontanare eventuali molecole presenti sulla superficie. Una volta raffreddato il sistema, a temperatura ambiente viene mandata sul campione una miscela al 5% NH₃/He per 30 minuti favorendone così l'adsorbimento sulla superficie del materiale solido nel caso siano presenti dei siti acidi. Si pulisce la superficie da eventuale ammoniaca fisisorbita facendo fluire elio a temperatura ambiente e infine viene effettuato un riscaldamento lineare fino ai 1000°C per favorire il desorbimento dell'ammoniaca precedentemente adsorbita. Il segnale viene rilevato attraverso un rilevatore a conducibilità termica che analizza il gas in uscita e i picchi che si osservano indicano la presenza di siti acidi sulla superficie. In particolare, maggiore è la temperatura alla quale si osserva il picco, più forte è l'acidità del sito presente.

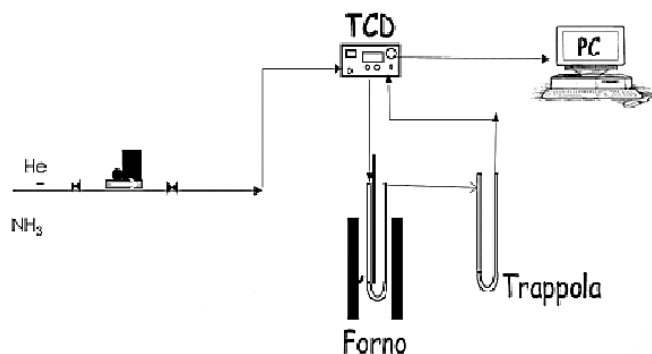


Figura 1: schema dello strumento per analisi TPD-NH₃.

MISURA DEL pH

Un parametro importante è il pH dei carboni, questo è stato valutato utilizzando il protocollo DIN ISO 10390:2005. Nello specifico la misurazione del pH è stata effettuata dopo aver lasciato agitare per un'ora e mezza 1 g di biochar attivato in 20 mL di acqua distillata [4].

SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO

L'analisi spettroscopica di assorbimento atomico permette di determinare quantitativamente la componente metallica. Per garantire ciò, è necessario effettuare una preliminare disgregazione del campione che permette di estrarre il metallo dal supporto. Un quantitativo noto di campione (50 mg) viene posto in un pallone insieme a 5 mL di acqua milliq e 5 mL di acqua regia (HCl : HNO₃ in rapporto 3:1) e il sistema viene quindi scaldato a riflusso per 5 ore. La soluzione ottenuta è stata analizzata attraverso uno spettrometro di assorbimento atomico Perkin-Elmer Analyst 100 con atomizzazione a fiamma acetilene/aria in rapporto 3:1 e utilizzando una lampada a catodo cavo con lunghezza d'onda di 352,5 nm che permette l'analisi del Ni.

RIDUZIONE IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPR)

Per avere informazioni sulle condizioni di riduzione della fase metallica e su eventuali interazioni di quest'ultima con il supporto viene effettuata un'analisi di Riduzione in Programmata di Temperatura. Per questo tipo di analisi viene impiegata un'apparecchiatura *lab-made*: il campione (100 mg) viene posto in un reattore di quarzo a U dove viene fatta passare una miscela riducente al 5% H₂/Ar; successivamente questo viene scaldato in maniera lineare fino a 900°C (Figura 2). Il detector a termoconducibilità dà un segnale quando si ha una variazione della composizione del gas in uscita dovuto al consumo di idrogeno in seguito alla riduzione. In generale, maggiore è la temperatura alla quale si osserva il picco, più forte è l'interazione che viene a crearsi tra la specie metallica e il supporto.

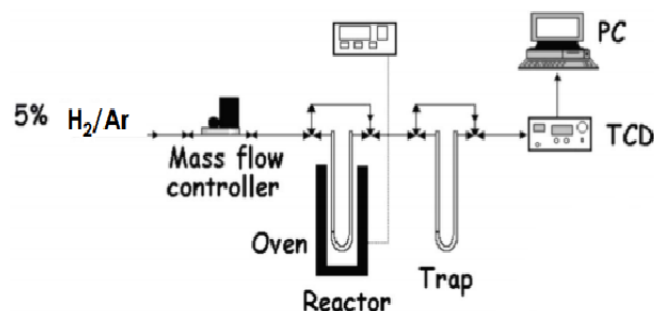


Figura 2: schema di flusso per l'analisi TPR.

TEST CATALITICI

I catalizzatori preparati sono stati testati nella reazione di idrogenazione dell'acido levulinico: la reazione è stata effettuata in un'autoclave da 400 mL, all'interno della quale sono stati posti 50 mL di una soluzione 0,17 M di acido levulinico insieme a 400 mg di catalizzatore. La reazione è stata condotta a 200°C per 4 ore, caricando inizialmente l'autoclave a 35 bar di idrogeno e mantenendo il sistema in agitazione meccanica a 600 rpm; il tempo è stato calcolato dal momento in cui si è raggiunta la temperatura di 200°C. Sono stati effettuati anche dei test preliminari per andare a verificare che la reazione non venga condotta sotto regime diffusivo. In queste condizioni sono stati testati tutti i catalizzatori; il catalizzatore che ha dato le rese migliori di GVL è stato successivamente impiegato per l'ottimizzazione delle condizioni di reazione. In particolare, è stato investigato l'effetto dei seguenti parametri di reazione: la temperatura, effettuando prove in un range tra i 150 e i 200°C, la pressione in un range di 15-35 bar, il tempo, lavorando tra 1 e 5 ore e infine è stato modificato il rapporto substrato/catalizzatore. Tutte le prove catalitiche sono state ripetute per verificare la riproducibilità del dato.

La soluzione della reazione è stata analizzata attraverso cromatografia liquida (HPLC): lo strumento utilizzato è stato Agilent Technologies 1260 Infinity II, equipaggiato con una colonna Aminex HPX-87 H e un rivelatore UV-visibile impostato ad una lunghezza d'onda di 195 nm. Tutte le analisi sono state condotte a 57°C e la fase mobile utilizzata è stata acido solforico 5 mM con flusso di 0,6 mL/min. I parametri di reattività calcolati sono stati i seguenti:

$$\text{Conversione \%} = \frac{(\text{mmol reagente in}) - (\text{mmol reagente out})}{\text{mmol reagente in}} \cdot 100$$

$$\text{Resa \%} = \frac{\text{mmol prodotto}}{\text{mmol reagente in}} \cdot 100$$

RIFERIMENTI

- [1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure & Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [2] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 207–219, 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00050-9.
- [3] T. Ishii and T. Kyotani, "Temperature Programmed Desorption", *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*, cap. 14, pp.287-305, 2016, Butterworth-Heinemann.
- [4] B. Singh, M. M. Dolk, Q. Shen, M. Camps-Arbestasin, "Biochar pH, electrical conductivity and limiting potential", *A guide to analytical Methods*, cap. 3, pp. 23-38, 2017, CRC Press.

RINGRAZIAMENTI

Al termine di questo lavoro di tesi, desidero ringraziare le persone che mi sono state accanto in questa esperienza di tirocinio.

Prima di tutto il mio ringraziamento va alla Professoressa Michela Signoretto che mi ha dato la possibilità di tornare a svolgere il tirocinio presso il suo gruppo di ricerca CATMAT: mi ha stimolato spronandomi a dare sempre il meglio.

Un sincero ringraziamento va a Somi che mi ha seguito in laboratorio giorno dopo giorno trasmettendomi la passione per il lavoro che stavamo svolgendo; è sempre stata un punto di riferimento in ogni momento di difficoltà sia concettuale che operativo.

Un doveroso grazie va a Sebastiano che è sempre stato una spalla su cui contare in caso di necessità. Infine un ringraziamento speciale a tutti gli altri componenti del gruppo CATMAT: Federica, Elena, Tania, Danny, Marco, Lilia, Giulia, Alberto, Elena e Rachele che hanno contribuito a rendere preziosa questa mia esperienza condividendo non solo momenti di duro lavoro ma anche momenti conviviali e di svago.