



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea
magistrale
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di laurea

Conversione catalitica di cellulosa in sorbitolo mediante idrogenazione assistita da CO₂

Relatore

Ch. Prof. Alvise Perosa

Correlatore

Daniele Polidoro

Laureando

Giancarmelo Stamilla
846712

Anno Accademico

2021 / 2022

SOMMARIO

1	INTRODUZIONE	1
1.1	Biomassa	1
1.2	I dieci principali <i>platform chemicals</i> ottenuti dalla biomassa	4
1.3	Sorbitolo	7
1.4	Cellulosa	9
1.5	Sorbitolo da cellulosa	11
1.6	Idrolisi con CO ₂	16
1.7	Catalizzatori a base di Ru	20
2	SCOPO DELLA TESI	24
3	RISULTATI E DISCUSSIONE	25
3.1	Idrolisi assistita da CO ₂ del <i>D</i> -maltosio in glucosio	25
3.2	Idrogenazione del <i>D</i> -maltosio in maltitolo	28
3.3	Idrogenazione assistita da CO ₂ del <i>D</i> -maltosio in sorbitolo	31
3.4	Idrogenazione assistita da CO ₂ della cellulosa in sorbitolo	34
3.5	Riciclo del catalizzatore	37
3.6	Idrogenazione assistita da CO ₂ di materiali cellulosici in sorbitolo	38
4	CONCLUSIONI	40
5	PARTE SPERIMENTALE	41
5.1	Materiali e strumentazione	41
5.2	Esperimenti per l'idrolisi assistita da CO ₂ del <i>D</i> -maltosio in glucosio	41
5.3	Esperimenti per l'idrogenazione del <i>D</i> -maltosio in maltitolo	42
5.4	Esperimenti per l'idrogenazione assistita da CO ₂ del <i>D</i> -maltosio in sorbitolo	43
5.5	Esperimenti per l'idrogenazione assistita da CO ₂ della cellulosa in sorbitolo	43
5.6	Riciclo del catalizzatore	44
5.7	Conversione della cellulosa	45
5.8	Analisi dei prodotti	45
6	APPENDICE	47
6.1	Profili XRD Cellulosa	47
6.2	Cromatogrammi	50
7	BIBLIOGRAFIA	55

1 INTRODUZIONE

1.1 Biomassa

La progettazione di processi chimici sostenibili attraverso la valorizzazione dei derivati della biomassa è un obiettivo primario della chimica moderna, fondata su molteplici esigenze globali come la conservazione delle risorse naturali, il risparmio idrico, la riduzione delle emissioni di CO₂ e più in generale, la prevenzione dell'inquinamento e l'attenuazione del cambiamento climatico. La biomassa, oltre ad essere utilizzata come risorsa rinnovabile per la produzione di energia pulita in alternativa ai derivati di origine fossile, può anche essere utilizzata per la produzione di bio-combustibili e prodotti chimici. Negli ultimi decenni infatti, l'uso della biomassa è diventato sempre più apprezzato per la produzione sostenibile di molecole piattaforma – *platform chemicals* – utilizzate in diverse applicazioni come la produzione di materie plastiche, fibre, solventi, prodotti della chimica fine e prodotti farmaceutici.¹ Il potenziale di questa risorsa è praticamente illimitato, se si considera che il processo di fotosintesi consente la produzione di circa 170 miliardi di tonnellate/anno di biomassa, costituita per la maggior parte da carboidrati (75%) di cui solo il 3-4% è utilizzato dall'uomo.²

In particolare, una delle differenze più evidenti tra fonti rinnovabili e non rinnovabili è legata alla gestione del carbonio in termini di produzione di CO₂. La **Figura 1** mostra il ciclo di vita del carbonio di origine fossile impiegato dall'industria chimica, la cui durata stimata è nell'ordine di 10⁶ anni. Vale a dire che tutta la CO₂ prodotta negli ultimi 250 anni dalla rivoluzione industriale, impiegherà milioni di anni per ri-trasformarsi in fonti fossili continuando nel frattempo ad accumularsi nell'atmosfera e nell'ambiente. Al contrario, se l'utilizzo della biomassa come materia prima venisse intensificato, le emissioni di CO₂ verrebbero assorbite dalle piante durante il loro processo di crescita, garantendo un più veloce smaltimento di quest'ultima: è stato infatti stimato che la biomassa vegetale impiega soli 1-10 anni per assorbire la CO₂.³

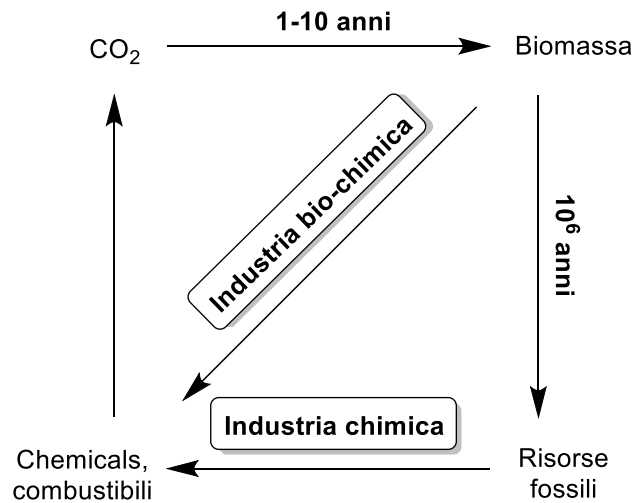


Figura 1. Ciclo globale del Carbonio

La biomassa di origine vegetale, indicata come biomassa lignocellulosica, è chimicamente composta da:⁴

- 40-50% di cellulosa e amido in cui le unità di glucosio sono legate rispettivamente da legami 1,4- β -glicosidici e 1,4- α -glicosidici (**Figura 2a**). Data l'importanza della cellulosa per questo lavoro di tesi, la struttura e le sue caratteristiche saranno approfondite più in dettaglio nei prossimi paragrafi.
- 15-30% di emicellulosa in cui i polisaccaridi costituiti da pentosi (xilosio e arabinosio), esosi (glucosio, mannosio, galattosio) e acidi zuccherini formano strutture non cristalline (**Figura 2b**).
- 15-30% di lignina, costituita principalmente da composti aromatici, che conferisce rigidità alle piante (**Figura 2c**).

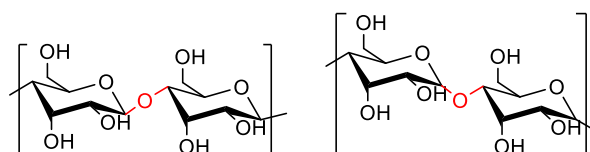


Figura 2a. Cellulosa con legami 1,4- β -glicosidici a sinistra e amido con legami 1,4- α -glicosidici a destra

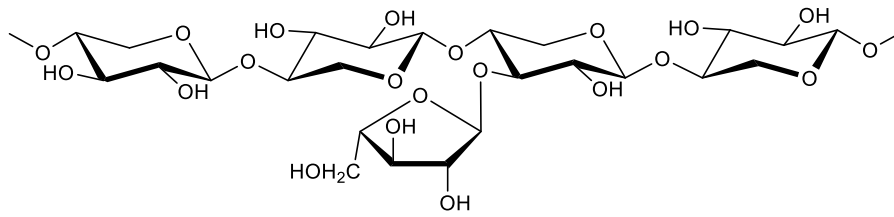


Figura 2b. Esempio di emicellulosa comprendente unità di xilosio e arabinosio

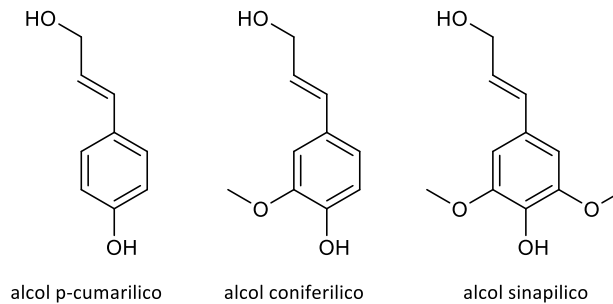


Figura 2c. Unità strutturali della lignina

L'interesse e l'impiego della biomassa era indirizzato inizialmente verso la sintesi di biocarburanti di "prima generazione" ottenuti da risorse agricole, come ad esempio bioetanolo dal mais e biodiesel da semi oleosi. Pur trattandosi di filiere produttive "rinnovabili", nel corso degli anni l'etica ha iniziato a prevalere sulle ragioni economiche, dal momento che l'esaurimento delle materie prime per l'alimentazione a favore dell'energia, è apparso insostenibile non solo in termini di ampio utilizzo del suolo richiesto, ma soprattutto per le sue implicazioni e incompatibilità con l'enorme e ancora attuale problema della fame nel mondo. Gli impianti di bioraffineria sono stati quindi progressivamente potenziati verso la produzione di biocarburanti di "seconda generazione" ottenuti da biomasse non alimentari sia lignocellulosiche tal quali che scarti di lavorazione di materie prime agricole e forestali. In un'ulteriore evoluzione di questo concetto, le bioraffinerie di "terza generazione" sono state concepite (anche se non ancora completamente implementate) per l'utilizzo di input multipli soprattutto a base di microalghe come materie prime in quanto queste offrono il vantaggio di essere interamente rinnovabili e coltivate in mare a basso costo rispetto all'energia necessaria per la loro crescita.⁵

A prescindere da quali siano le materie prime e il loro metodo di lavorazione, i biocarburanti risultano essere prodotti "high-value low-volume" che di per sé non garantiscono competitività alle bioraffinerie rispetto alle petrol-raffinerie. Qualsiasi analisi tecnico-economica ha dimostrato che la

biomassa può essere convenientemente sfruttata solo se la produzione di biocarburanti è integrata nella sintesi di prodotti “high-value low-volume”, che in termini generali implica la conversione della biomassa in una gamma di derivati, da una serie di composti (come combustibili per ricavare bioenergia) fino a prodotti chimici speciali. Questo scenario mima sostanzialmente quello di una moderna raffineria di petrolio, dove più combustibili e prodotti chimici vengono elaborati dal petrolio, sebbene la complessità delle molecole che possono essere ottenute dalla biomassa renda piuttosto impegnativo il progresso tecnologico di una bioraffineria.⁵

1.2 I dieci principali *platform chemicals* ottenuti dalla biomassa

Sulla base delle considerazioni precedenti, risulta chiaro che l'identificazione di prodotti “bio-based” o di famiglie di composti direttamente accessibili dalla biomassa, sia di cruciale importanza nell'indirizzare non solo la ricerca scientifica ma anche gli investimenti economici. Tra le analisi tecnico-scientifiche svolte, l'ampio lavoro commissionato dal Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) nel 2004 al National Renewable Energy Laboratory (NREL) e al Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), continua a rappresentare le migliori linee guida in questo campo.^{6,7} Partendo da un elenco iniziale di oltre 300 candidati tra molecole di origine biologica, la US-DOE ha proposto un elenco ristretto di composti o elementi costitutivi. I migliori candidati, denominati *platform chemicals* (**Figura 3**) sono stati identificati attraverso rigorosi criteri di selezione tra cui:

- Tipologia di materie prime e loro inserimento strategico nella bioraffineria;
- Valore degli elementi costitutivi e dei suoi derivati per il potenziale utilizzo e sviluppo nel mercato;
- Complessità tecnica di trasformazione, costi di lavorazione stimati e prezzo di vendita di prodotti;
- Possibilità di produrre famiglie o gruppi di derivati simili.

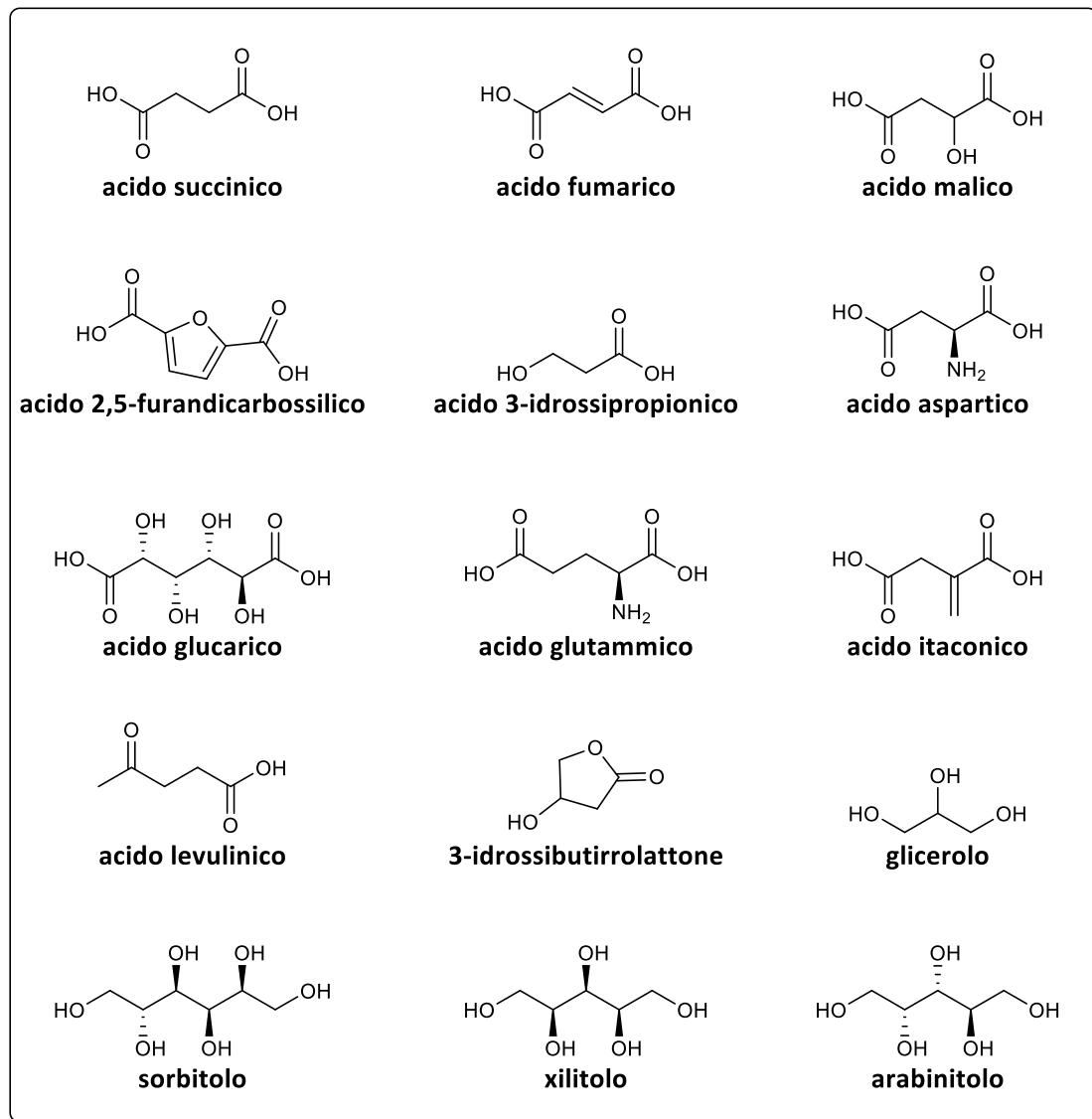


Figura 3. platform chemicals secondo la US-DOE

Nel 2010, tale studio è stato revisionato includendo ulteriori condizioni, tra cui:

- L'importanza ricevuta da un composto in studi di letteratura;
- La possibilità di implementare una tecnologia per la sintesi di molteplici bioprodotti su larga scala, al fine di consentire la sostituzione diretta dei prodotti petrolchimici esistenti;
- Il potenziale che può avere un composto come elemento costitutivo primario per la bioraffineria;
- La disponibilità di un composto come prodotto commerciale (già esistente) preparato a livello intermedio o merceologico.

Dopo questi emendamenti, l'elenco è stato aggiornato ottenendo così i 10 *platform chemicals* a base biologica più promettenti per lo sviluppo (**Tabella 1**).

Entry	Platform chemicals
1	Etanolo
2	Furani (Furfurale, 5-idrossimetilfurfurale, Acido furandicarbossilico)
3	Derivati del glicerolo
4	Bio-idrocarburi (isoprene)
5	Acido lattico
6	Acido succinico
7	Aldeide/Acido 3-idrossipropanoico
8	Acido levulinico
9	Sorbitolo
10	Xilitolo

Tabella 1. Top 10 platform chemicals

Dall'elenco è possibile notare per esempio che diversi derivati come l'acido fumarico, malico, aspartico, glucarico, glutammico e itaconico, presenti nella precedente lista del 2004, non rientrano più in questo nuovo elenco in quanto non soddisfano i requisiti necessari ma allo stesso tempo, ne appaiono di nuovi, come l'etanolo. Ciononostante, è da tenere in conto che i criteri utilizzati per la valutazione si basano principalmente sulle tecnologie attualmente disponibili e sui costi di produzione degli attuali processi industriali ed è proprio per questo motivo che l'elenco è in continua evoluzione, in funzione delle tecnologie in continuo cambiamento.⁷

Tra i *platform chemicals* della nuova selezione troviamo l'etanolo, biocombustibile prodotto dalla fermentazione della biomassa,⁸ i furani, tra cui l'HMF, ottenuto dalla disidratazione di zuccheri C₆,⁹ il glicerolo, considerato anch'esso un importante "building block" per la bioraffineria¹⁰, l'acido lattico, ottenuto in alte rese dalla fermentazione del glucosio e utilizzato principalmente per la produzione del biopolimero acido polilattico¹¹ e infine il sorbitolo, ottenuto dalla riduzione del glucosio,¹² che, in quanto prodotto desiderato del presente lavoro di tesi, sarà trattato più nel dettaglio di seguito.

1.3 Sorbitolo

Il sorbitolo fu scoperto nel 1872 dal chimico francese Jean Baptiste Boussingault nelle bacche dell'albero *Sorbus aucuparia* e ad oggi è noto come si possa trovare naturalmente in una vasta gamma di frutti e bacche. Dopo la sua scoperta, venne progettata la sua prima sintesi mediante elettroriduzione del D-glucosio ottenuto dall'amido di mais.¹³ Pochi anni dopo, il processo elettrochimico è stato sostituito dalla più economica idrogenazione catalitica ad alta pressione, che è attualmente l'unico processo chimico utilizzato a livello mondiale per la produzione di sorbitolo.¹⁴ Nel 2013, la produzione globale di sorbitolo era di circa 1830 kt ed è stato stimato che il suo mercato globale dovrebbe raggiungere i 2.44 miliardi di dollari entro il 2028, secondo un nuovo rapporto di Grand View Research, Inc.. Il sorbitolo è infatti l'alcol zuccherino più comunemente usato. Ciò è anche dovuto ai larghi impieghi che può assumere: è infatti ampiamente utilizzato in alimenti, farmaci, cosmetici, dentifrici e così via.¹⁵ Come *platform chemical*, può essere utilizzato per la produzione di molti derivati, come mostrato in **Figura 4**.¹⁴

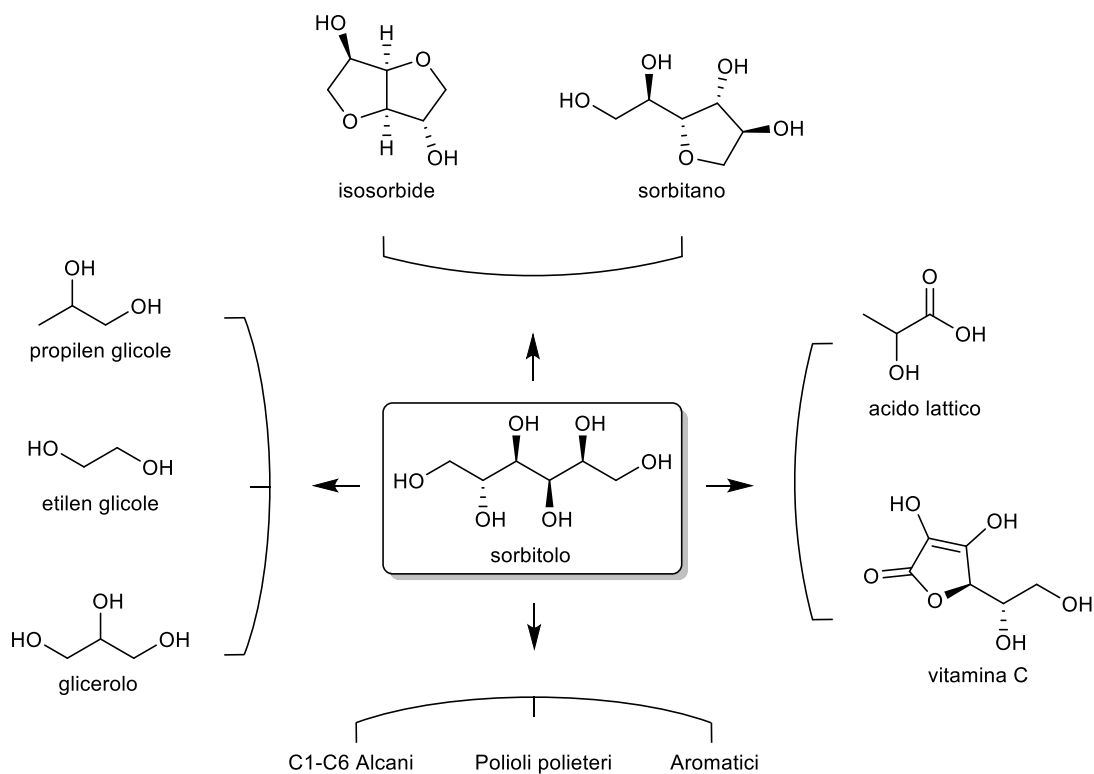


Figura 4. Prodotti ottenuti dal sorbitolo

Il sorbitolo infatti è un importante precursore di diversi composti:

- Glicoli: sono ottenuti dall'idrogenolisi del sorbitolo e per la reazione vengono usati catalizzatori basati su molti metalli, come Ni, Cu, Pt, Pd e Ru con attività catalitica maggiore per quest'ultimo.¹⁶
- Isosorbide: si ottiene per doppia disidratazione del sorbitolo utilizzando catalizzatori acidi e rappresenta anch'esso un *platform chemical* importante in quanto i suoi molteplici derivati trovano diverse applicazioni in ambito farmaceutico (l'isosorbide dinitrato, ad esempio, è un vasodilatatore), cosmetico, come monomero per la sintesi del poli(etilene-co-isosorbide tereftalato) (PEIT), nelle resine epossidiche e poliuretani e altre diverse applicazioni.¹⁷⁻¹⁹
- Sorbitano: viene prodotto mediante singola disidratazione del sorbitolo ma a una temperatura inferiore a quella che promuoverebbe la formazione di isosorbide e viene utilizzato come materia prima per la produzione di tensioattivi non ionici utilizzati come solubilizzanti ed emulsionanti in prodotti alimentari, farmaceutici e cosmetici.²⁰
- Acido lattico: oltre che ad essere utilizzato per la sintesi di PLA, viene anche utilizzato per la produzione di solventi "green", come il lattato di etile e come precursore per ottenere diverse sostanze chimiche come l'acido acrilico, l'acetaldeide, il 2,3-pentandione, l'acido piruvico e l'1,2-propandiolo.²¹
- Vitamina C: viene prodotta da sorbitolo attraverso processi fermentativi di ossidazione come per esempio il processo Reichstein-Grüssner. Ad oggi, il 15% della produzione mondiale di sorbitolo viene utilizzata per la produzione di vitamina C.²²
- Alcani: possono essere prodotti mediante disidratazione/idrogenazione in fase acquosa tramite un processo a due stadi in cui il sorbitolo viene ripetutamente disidratato su un catalizzatore acido solido ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) o acido minerale (HCl) e successivamente idrogenato su un catalizzatore metallico (Pt o Pd).²³
- Polioli polieteri: sono polioli con struttura polimerica e sono considerati i polioli universali per schiume poliuretatiche rigide, utili in applicazioni come termoisolanti, imitazioni del legno, imballaggi, e così via.²⁴
- Aromatici: mediante idrodeossigenazione catalitica acquosa del sorbitolo, è possibile produrre un olio con una resa del 40% in peso contenente composti aromatici all'80%.²⁵

Ad oggi, i processi industriali per la produzione di sorbitolo utilizzano il D-glucosio ottenuto per idrolisi dell'amido. Tuttavia, l'amido è considerato principalmente come fonte di cibo ed è proprio per questo motivo che la ricerca scientifica si è spinta ad utilizzare materie prime alternative non alimentari contenenti D-glucosio come la cellulosa, che rappresenta una valida alternativa anche per via dell'ampia disponibilità di biomassa lignocellulosica in cui è contenuta.¹⁴

1.4 Cellulosa

La cellulosa è il polimero naturale più abbondante nella biosfera con una produzione globale di circa 1.5×10^{12} tonnellate all'anno, paragonabile alle riserve planetarie delle principali risorse fossili e minerali.²⁶

Le diverse modifiche che può subire la cellulosa attraverso varie vie di lavorazione, inclusi metodi sia fisici che chimici, ne ha consentito l'uso in una vasta varietà di applicazioni: materiali da costruzione e rivestimento, riempitivi, laminati, carta, tessuti, pellicole ottiche, mezzi di assorbimento, regolatori di viscosità fino ad avanzati materiali funzionali²⁷. Ad oggi, esistono vari processi utilizzati per isolare la cellulosa, ad esempio i processi alcalini, bisolfiti e solfati (conosciuti come "Kraft"), in combinazione con trattamenti termici e meccanici. I vari processi determinano le diverse resistenze delle fibre della polpa cellulosica.^{28,29}

La cellulosa si trova in natura in piante, animali, alghe, funghi e minerali ma la principale fonte di cellulosa è la fibra vegetale: nelle piante, il 40% della frazione di carbonio è costituito da cellulosa che funge da elemento strutturale all'interno della complessa architettura delle pareti cellulari di questi organismi. La cellulosa può presentarsi in forma pura nei vegetali, ma di solito è accompagnata da emicellulose, lignine e quantità relativamente piccole di altre sostanze. Il legno contiene circa il 40-50% in peso di cellulosa. Quantità comparabili si possono trovare nella bagassa (35-45%), nel bambù (40-55%), nella paglia (40-50%) e ancora maggiore nel lino (70-80%), nella canapa (75-80%), juta (60-65%), kapok (70-75%) e ramiè (70-75%). Il cotone è una fonte di cellulosa abbastanza pura, contenente più del 90% in peso.³⁰ Ogni anno viene prodotta una quantità enorme di cellulosa, ottenuta non solo dalla fibra del legno degli alberi (circa 1,750,000 kt di produzione mondiale) ma anche da piante annuali come bambù (10,000 kt), cotone (18,450 kt), juta (2,300 kt), lino (830 kt), sisal (378 kt), canapa (214 kt) e ramiè (100 kt).³¹ Inoltre, diversi funghi e alghe verdi

producono cellulosa (ad esempio la *Valonia ventricosa*, *Chaetamorpha melagonicum* e *Glaucocystis*) e alcuni animali (marini) come le ascidie che contengono cellulosa nella loro membrana esterna. Anche i batteri del genere *Gluconacetobacter*, *Agrobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* e *Sarcina* possono sintetizzare la cellulosa batterica dal glucosio e da varie altre fonti di carbonio.^{32,33} La cellulosa batterica, prodotta direttamente come rete fibrosa, non contiene lignina, pectina, emicellulosa o altri prodotti biogenici: è altamente cristallina e possiede un alto grado di polimerizzazione (DP).

Per quanto concerne la struttura della cellulosa, questa, a prescindere dalla matrice da cui proviene, è sempre costituita da unità ad anello di D-glucopiranosio nella configurazione a sedia, che presenta la conformazione a più bassa energia.³⁴ Queste unità sono legate tra loro da legami β -1,4-glicosidici che si traducono in una rotazione alternata dell'asse della catena di cellulosa di 180° . Il cellobiosio, con una lunghezza di 1.3 nm, può essere considerato l'unità ripetitiva della cellulosa.³⁵ Esistono tre gruppi idrossilici reattivi in ciascuna unità di glucosio all'interno della catena di cellulosa, un gruppo primario in C6 e due gruppi secondari in C2 e C3 che sono posizionati nel piano dell'anello (**Figura 5**).

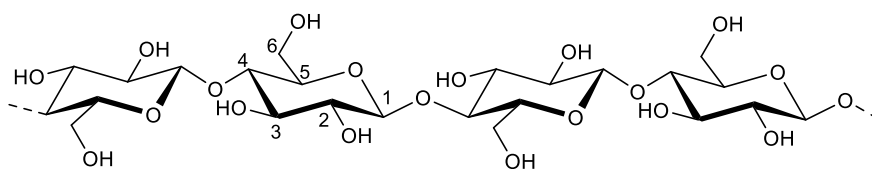


Figura 5. Molecola di cellulosa

Come mostrato in **Figura 6**, la cellulosa può formare una rete di legami idrogeno. Questi possono essere sia intramolecolari (tra gli O all'interno della singola catena di cellulosa) che intermolecolari (tra gli O di catene diverse) e danno una significativa influenza alle sue caratteristiche: queste interazioni comportano infatti una limitata solubilità della cellulosa nella maggior parte dei solventi, influenzano la reattività dei suoi gruppi idrossilici e sono i diretti responsabili della cristallinità della cellulosa. Inoltre, all'interno della struttura sono presenti anche aree idrofobiche (intorno agli atomi di C) che hanno una certa influenza sulle proprietà complessive, compresa la solubilità.³⁶ Dalla spettroscopia a infrarossi (IR)^{37,38} e dalle analisi ^{13}C -NMR in stato solido³⁹ è stato confermato che sono i legami idrogeno intramolecolari a dare rigidità alla struttura. Proprio per questo motivo, dalla

cellulosa vengono prodotte soluzioni altamente viscosi rispetto a quelle ottenute da polisaccaridi equivalenti legati da legami α -glicosidici. Ciò comporta anche un'elevata tendenza alla cristallizzazione o alla formazione di strutture fibrillari.⁴⁰ I legami idrogeno intermolecolari invece, insieme ai legami deboli C-H-O e alle interazioni idrofobiche, sono responsabili dell'assemblaggio della cellulosa in strati, come chiarito dai raggi X al sincrotrone e dagli esperimenti di diffrazione di neutroni.⁴¹

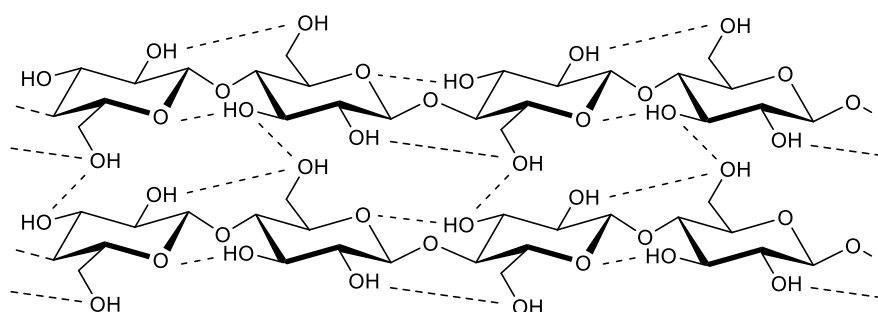


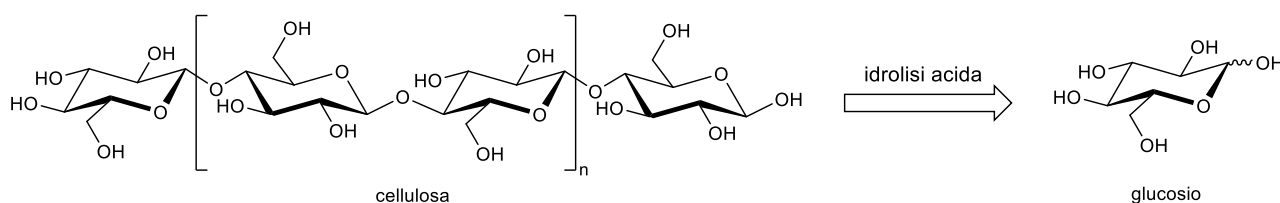
Figura 6. Legami idrogeno intramolecolari e intermolecolari della cellulosa⁴²

Le reazioni di idrolisi o ossidazione della catena della cellulosa, portano a cambiamenti nella struttura molecolare. Tali reazioni si verificano principalmente sulla superficie delle fibrille o nelle regioni amorfe.⁴³

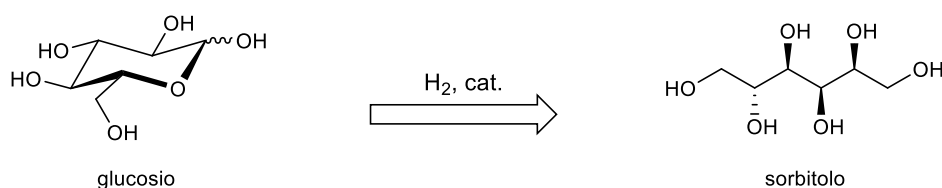
1.5 Sorbitolo da cellulosa

L'impiego della biomassa cellulosa rinnovabile per la produzione di biocarburanti e prodotti chimici a base biologica ha ricevuto grande attenzione a causa della crescente domanda di energia e dell'esaurimento delle riserve di combustibili fossili. Il glucosio ottenuto dalla cellulosa potrebbe diventare una delle principali materie prime per la produzione di vari prodotti chimici e combustibili.⁴⁴⁻⁴⁶ Anche la conversione della cellulosa in polioli (o polialcoli) è degna di nota e molto interessante in quanto può essere così utilizzata come precursore per la sintesi di combustibili e composti a valore aggiunto.⁴⁷ I polioli degli zuccheri hanno infatti alcune applicazioni in diversi campi e fungono da materiali di partenza per la preparazione di diversi prodotti.⁴⁸ In particolare, il

sorbitolo, un poliolo noto per le sue molteplici applicazioni, viene prodotto dalla cellulosa in due passaggi sequenziali: **1) idrolisi acida della cellulosa** a glucosio (**Schema 1**) e **2) idrogenazione del glucosio** (**Schema 2**) ottenuto in sorbitolo utilizzando idrogeno e catalizzatori metallici.⁴⁹⁻⁵² Di conseguenza, sono i siti acidi e i siti metallici ad effettuare l'idrogenazione idrolitica della cellulosa in sorbitolo, rispettivamente.



Schema 1. Glucosio da idrolisi acida della cellulosa



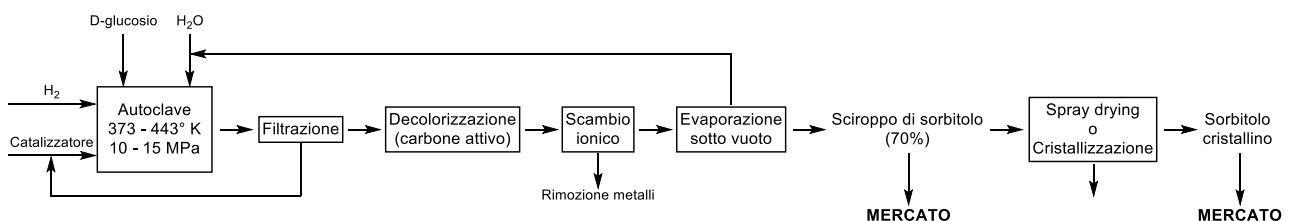
Schema 2. Sorbitolo da idrogenazione con catalizzatori del glucosio

1) Idrolisi della cellulosa: Sono stati fatti molti studi per sviluppare un processo “green” ed efficace per produrre glucosio attraverso l'idrolisi della cellulosa. Tuttavia, il problema principale è dato dai forti legami a idrogeno che si instaurano tra le catene della cellulosa, che la rendono quindi molto compatta. Studi condotti da Zhao et al. (2009)⁵³ e da Ehara e Saka (2005)⁵⁴ hanno mostrato l'idrolisi della cellulosa in acqua supercritica (temperatura superiore a 374°C e pressione superiore a 22 MPa) ma con scarsa selettività verso il glucosio e bassa resa complessiva a causa delle drastiche condizioni di reazione. Per lavorare a temperature più controllate ed evitare così la decomposizione del glucosio, sono stati studiati anche gli acidi concentrati. In uno studio, ad esempio, è stata effettuata l'idrolisi della cellulosa tramite acidi in 2 steps: nella prima fase avviene la pre-depolimerizzazione della cellulosa con acido fosforico per ottenerne gli oligomeri e nella seconda fase un'idrolisi più spinta utilizzando acido solforico diluito. Grazie al maggior controllo, ne è stata quindi migliorata la resa e la selettività del glucosio.⁵⁵ Ciononostante, quando si utilizzano gli acidi,

diventa molto difficile recuperare il prodotto e riuscire a separarlo da questi.⁵⁶ Per limitare quindi la decomposizione del glucosio per via della temperatura e ridurre la difficoltà di separazione, è stato valutato l'utilizzo di acidi solidi come catalizzatori, a base di carbonio e carbonio/silice solfonati. Grazie alla natura eterogenea del sistema, è stata anche possibile una facile separazione dai prodotti e un buon riutilizzo del catalizzatore. Tuttavia, l'idrolisi ha richiesto tempi molto lunghi (24 h) e un complicato pretrattamento mediante "ball milling", utile a ridurre la cristallinità della cellulosa permettendo una più facile idrolisi.⁵⁷⁻⁵⁹ Dai diversi studi condotti sull'idrolisi della cellulosa, è stato notato che a causa della struttura compatta della cellulosa, è necessaria un'elevata temperatura di reazione – superiore a 180 °C – che può portare a decomposizione del glucosio.^{60,61}

2) Idrogenazione del glucosio: Il sorbitolo è prodotto industrialmente dall'idrogenazione catalitica di soluzioni acquose contenenti glucosio fino al 65% in peso, in reattori discontinui (autoclavi) o continui (reattori a gocciolamento) ad alta pressione. In un tipico processo industriale, si utilizza una soluzione di glucosio che viene fatta reagire all'interno di un reattore batch a pH compreso tra 7 e 9, ad alte temperature (373-443 K) e ad alte pressioni di idrogeno (10-15 MPa) utilizzando come catalizzatore Nichel Raney.⁶² Nello **Schema 3** viene mostrato schematicamente questo processo. Ad oggi, la maggior parte dei catalizzatori utilizzati per l'idrogenazione del sorbitolo utilizzano Nichel come metallo attivo. Storicamente, il Nichel Raney veniva molto utilizzato per via del basso prezzo e fu per questo motivo che in seguito i catalizzatori di nichel supportati furono maggiormente utilizzati per la loro migliore efficienza.⁶³ Per aumentare quest'attività, alcuni ricercatori hanno anche utilizzato catalizzatori di nichel dopati, come i catalizzatori in lega di nichel-boro con struttura amorfa dopati con cromo, molibdeno e tungsteno, dove è stata riscontrata un'attività più elevata per i catalizzatori dopati con quest'ultimo.⁶⁴ Un altro studio è stato condotto utilizzando il catalizzatore di Nichel Raney dopato con fosforo e anche in questo caso, è stata mostrata una maggiore attività catalitica per quest'ultimo rispetto al catalizzatore non dopato. La migliore efficienza era dovuta al fatto che il catalizzatore dopato presentava una maggiore dispersione di siti attivi di Ni sulla superficie rispetto al Nichel Raney non trattato.⁶⁵ In seguito, è stata così studiata da Déchamp et al. l'idrogenazione continua del glucosio in un reattore a gocciolamento con un catalizzatore di Ni supportato.⁶⁶ Il nichel presentava però un grosso svantaggio: liscivia e ciò rappresenta un grosso problema

non solo per la perdita di attività che subisce il catalizzatore stesso ma anche per l'alto contenuto di nichel che si presenta nella soluzione finale di sorbitolo. Dato che quest'ultimo ha applicazioni in ambiti alimentari, medici e cosmetici, il nichel deve essere rimosso completamente dal sorbitolo, comportando il conseguente aumento dei costi di produzione. Proprio per questi motivi, sono stati valutati catalizzatori basati su altri metalli attivi, inclusi cobalto, platino, palladio, rodio e rutenio, trovando la migliore attività per i catalizzatori di rutenio supportato.^{67,68} Inoltre, sono stati effettuati diversi studi sui supporti stessi del rutenio: sono stati studiati supporti di carbone per l'idrogenazione discontinua del glucosio⁶⁹ e per l'idrogenazione del fruttosio a mannitolo⁷⁰ ottenendo ottimi risultati. Arena⁷¹ e Gallezot et al.⁷² hanno invece effettuato studi sull'idrogenazione continua del glucosio con un reattore a gocciolamento utilizzando rutenio come catalizzatore: Arena ha focalizzato il suo interesse sui meccanismi di disattivazione dei catalizzatori composti da rutenio su supporti di allumina mentre Gallezot ha utilizzato il rutenio supportato su carbone attivo ottenendo una conversione del 98,6% dopo 52-69 ore di tempo di flusso (TOS) utilizzando un catalizzatore all'1,6% in peso di rutenio. Il tasso di conversione di quest'ultimo scendeva al 94,4% dopo 312 ore di TOS, indicando una notevole disattivazione del catalizzatore.



Schema 3. Schema della produzione industriale di sorbitolo per idrogenazione del glucosio

L'obiettivo ultimo della ricerca per la produzione di sorbitolo da biomassa è stato quello di ottenere una conversione "one-pot" della cellulosa in sorbitolo poiché questa può essere idrolizzata in glucosio e successivamente idrogenata in sorbitolo direttamente.

Il primo importante studio sulla conversione della cellulosa in polioli tramite catalizzatori solidi fu condotto da Fukuoka e Dhepe i quali focalizzarono l'attenzione su catalizzatori di Pt, Pd, Ir e Ni: trovarono le migliori rese utilizzando un catalizzatore di Pt/ γ -Al₂O₃, ottenendo una resa di sorbitolo e mannitolo rispettivamente al 25% e 6% a 463 K e 5 MPa di idrogeno.⁷³ Si notò come la fase di idrolisi della cellulosa, fosse il "rate determining step" dell'intero processo e che i catalizzatori di Pt,

riuscivano a promuovere sia la fase di idrolisi che la fase di idrogenazione.⁷⁴ È stato suggerito quindi che l'accoppiamento metallo-supporto, facesse fuoriuscire l'idrogeno dal supporto del metallo, generando così siti protici sulla superficie del supporto con conseguente aumento della disponibilità di H⁺ e quindi aumento dell'acidità del sistema stesso.⁷⁵ Successivamente, Essayem e collaboratori hanno eseguito una serie di reazioni di controllo per chiarire i dettagli funzionali del catalizzatore di Pt/ γ -Al₂O₃ nella degradazione della cellulosa dimostrando che la presenza di Pt/ γ -Al₂O₃, aumentava difatti significativamente il processo di idrolisi: è stato proposto che il Pt associato all'idrogeno interveniva non solo nell'idrogenazione del glucosio ma anche nell'aumento di acidità del sistema per via della generazione di H⁺ ottenuti dalla dissociazione eterolitica di H₂ e/o passaggi di trasferimento di idruro.⁷⁶

In seguito, sono stati studiati i catalizzatori a base di rutenio supportati per via delle prestazioni eccellenti mostrate dal Ru nell'idrogenazione del glucosio.⁷⁷ Sono stati fatti molti studi sui diversi supporti e su come questi influiscano nell'idrolisi della cellulosa. Per l'importanza dei catalizzatori di Ru nella conversione della cellulosa in sorbitolo, la loro trattazione sarà affrontata in modo più dettagliato nei capitoli seguenti.

Negli ultimi anni invece, i liquidi ionici (IL) hanno ricevuto un crescente interesse come solventi alternativi in quanto consentono la completa dissoluzione della cellulosa facilitando la depolimerizzazione idrolitica (**Figura 7**).⁷⁸ I liquidi ionici sono stati dunque studiati per la reazione di idrogenazione idrolitica in polioli. Ad esempio, con la combinazione di un catalizzatore eterogeneo di Pt o Rh con un complesso omogeneo di Ru in 1-butil-3-metilimidazolio cloruro in atmosfera di idrogeno, è stata raggiunta la totale conversione della cellulosa con una selettività del 51%-74% verso il sorbitolo: Il complesso di Ru forma con H₂ un idruro complesso che agisce come vettore di H₂ nel liquido ionico, aumentando così la solubilità dell'idrogeno nel sistema.⁷⁹ Zhu et al.⁸⁰ hanno dimostrato che un IL legato ad un ulteriore molecola contenente un gruppo funzionale di acido boronico, potrebbe essere utilizzato per la stabilizzazione delle nanoparticelle di Ru ottenendo così una conversione fino al 98% e una resa in sorbitolo dell'89%. Utilizzando nanoparticelle metalliche come catalizzatori, gli IL usati come solventi, presentano il vantaggio di stabilizzare le nanoparticelle evitandone l'aggregazione e mantenendo quindi un'elevata area superficiale e attività catalitica del catalizzatore.⁸¹

Tuttavia, l'uso di IL come solventi pone altri problemi, come la difficile separazione dei prodotti. Anche le separazioni per distillazione possono rappresentare un problema per via degli elevati punti

di ebollizione delle sostanze utilizzate ed è proprio per questo motivo che sono stati studiati sistemi bifasici per facilitare le estrazioni dei prodotti dal sistema. Ciononostante, anche con l'utilizzo della maggior parte dei solventi utilizzati per l'estrazione si ottiene un'estrazione pressoché inefficiente per via dei bassi coefficienti di separazione. Inoltre, deve essere anche evitata la corrosione da parte degli IL sulle apparecchiature in acciaio comunemente utilizzate. Le domande sull'utilizzo dei liquidi ionici sono quindi ancora molte e la ricerca in tale direzione è in continua evoluzione.⁷⁷

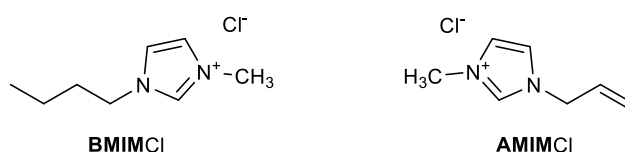


Figura 7. Liquidi ionici utilizzati per la dissoluzione della cellulosa

Gli studi successivi si concentrano sull'esplorazione di catalizzatori multifunzionali per sostituire gli acidi inorganici, affrontando così le questioni del riutilizzo del catalizzatore e permettendo un approccio più "green" all'intero processo. Le attività di idrolisi dei catalizzatori funzionali risultano essere molto dipendenti dai gruppi funzionali acidi sulla superficie dei supporti. Con l'introduzione dei supporti acidi infatti, è possibile ottenere la conversione in una singola fase della cellulosa in sorbitolo tramite l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli nobili supportati.¹⁴ L'utilizzo degli acidi inorganici per l'idrolisi può rappresentare un serio problema in quanto può portare alla corrosione delle apparecchiature e all'aumento dei costi per il trattamento degli acidi nei reflui finali⁸² ed è proprio per questo motivo che l'acidità data dall'acido carbonico generato in situ dalla CO₂ in acqua, può rappresentare una possibile soluzione a questo problema.

1.6 Idrolisi con CO₂

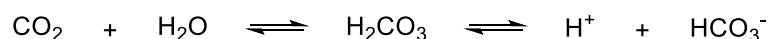
La scoperta della CO₂ avvenne nel 1638 da parte del chimico belga Jean Baptiste van Helmont mentre bruciava del carbone in un recipiente: vedendo che la massa finale era di peso inferiore rispetto alla massa iniziale, ipotizzò che nella combustione, si fosse formata una sostanza invisibile che chiamò "gas silvestre".⁸³ La composizione chimica dell'anidride carbonica fu poi proposta solo nel 1781 da Antoine-Laurent de Lavoisier, che ne capì la sua struttura attraverso la combustione del

carbonio con l'ossigeno.⁸⁴ A temperatura e pressione standard, la CO₂ si presenta come un gas inerte, inodore e incolore e si trova naturalmente nell'atmosfera con una concentrazione dello 0,04%. La sua concentrazione è aumentata rispetto al periodo pre-industriale, dove la sua concentrazione si manteneva stabile intorno allo 0,03% e ciò è dovuto principalmente alle emissioni causate dall'attività umana (consumo di combustibili fossili, allevamenti intensivi, etc.).⁸⁵ Inoltre, ben noti sono gli effetti negativi che imprime sulla temperatura globale: la CO₂ infatti, insieme agli altri gas serra, contribuisce all'innalzamento della temperatura diventando una dei principali protagonisti del cambiamento climatico.⁸⁶

Dato che la CO₂ viene spesso prodotta come sottoprodotto in molti processi industriali, riuscire a recuperarla da quei processi e riutilizzarla altrove senza immetterla in atmosfera, potrebbe rappresentare un grande vantaggio sia in termini economici che ambientali. Inoltre, compressa ed usata come solvente presenta numerosi vantaggi rispetto ai tradizionali solventi a base di idrocarburi: è versatile, ha una bassa tossicità, non è infiammabile ed è accessibile a basso costo. Può essere infatti definita come un solvente "green". La CO₂ rientra quindi nei parametri della "green chemistry" rispecchiando diversi tra i suoi 12 principi⁸⁷.

Sono stati quindi fatti molti studi per poterla sfruttare in ambito industriale. Usando CO₂ supercritica, Poliakoff e collaboratori dell'Università di Nottingham, hanno studiato una varietà di reazioni organiche in CO₂ supercritica gettando le basi per il primo impianto chimico commerciale che utilizzava anidride carbonica. Questa struttura, gestita da Thomas Swan & Company, è stata aperta nel 2001 e impiega anidride carbonica supercritica per eseguire una varietà di reazioni, comprese le idrogenazioni, le alchilazioni di Friedel Crafts e le eterificazioni.⁸⁸ Un'altra importante caratteristica della CO₂ è quella di convertirsi in acido carbonico quando viene disciolta in acqua ed è proprio per questo motivo che Van Walsum focalizzò la sua ricerca sull'idrolisi della biomassa per mezzo della CO₂ disciolta in acqua ad alte temperature (120-270 °C): utilizzò lo xilano ricavato dal legno del faggio per studiare la reazione di idrolisi nei suoi monomeri di xilosio. Questa reazione fu condotta sia in sola acqua che con l'aggiunta di CO₂ disciolta e i risultati che ottenne paragonando le due reazioni furono sorprendenti: ottenne una resa maggiore di xilosio per l'idrolisi condotta con l'aggiunta di CO₂ ma soprattutto, dimostrò che il sistema con la CO₂ disciolta (migliori condizioni a 190 °C e 50 bar di CO₂) e quindi contenente acido carbonico, poteva essere comparato ad un sistema contenente acido solforico molto diluito in quanto a quelle condizioni di reazione, si otteneva la stessa concentrazione di xilosio. Dimostrò quindi che l'acido carbonico poteva essere un valido

reagente per promuovere l'idrolisi senza acidi minerali.⁸⁹ Inoltre, al termine della reazione ovvero nel momento in cui il sistema torna ai valori di pressioni atmosferica, l'acido carbonico presenta il grande vantaggio di decomporsi nuovamente in CO₂ e acqua, come mostrato in **Schema 4**,⁹⁰ eliminando il problema della separazione dei prodotti dagli acidi e la possibile corrosione delle apparecchiature.⁸²



Schema 4. Reazione d'equilibrio della CO₂ disciolta in acqua con formazione di acido carbonico

Uno studio per mostrare l'effettiva acidità data della CO₂ disciolta in acqua a diverse condizioni di temperatura e pressione è stato condotto da Karen L. Toews et al. Sono state dunque fatte misurazioni di pH del sistema CO₂/H₂O nell'intervallo di temperatura compreso tra 25-70 °C e nell'intervallo di pressione tra 70-200 atm. I valori di pH trovati variavano da 2.80 a 2.95 mostrando quindi poche variazioni nei range di temperatura e pressione considerati. Ciò è dovuto al fatto che la solubilità della CO₂ gassosa in acqua è proporzionale alla pressione parziale del gas in base alla legge di Henry ma nella regione liquida (diagramma di fase dell'anidride carbonica in **Figura 8a**)⁹¹, la solubilità della CO₂ in acqua è piuttosto indipendente dalla pressione in quanto il volume molare parziale della CO₂ liquida varia poco con la pressione ed è proprio per questo motivo che il pH dell'acqua all'equilibrio è quasi costante negli intervalli di temperatura e pressione analizzati. Il pH diminuisce infatti soltanto di un valore inferiore a 0.1 unità nel range di pressione che va da 70 a 200 atm, come mostrato in **Figura 8b**. Per quanto concerne la variazione di temperatura, è possibile notare che per valori di temperatura maggiori, l'acidità diminuisce. Ciò è dovuto al fatto che l'aumento di temperatura tende ad abbassare la solubilità della CO₂ in acqua ottenendo quindi un pH leggermente maggiore.⁹⁰

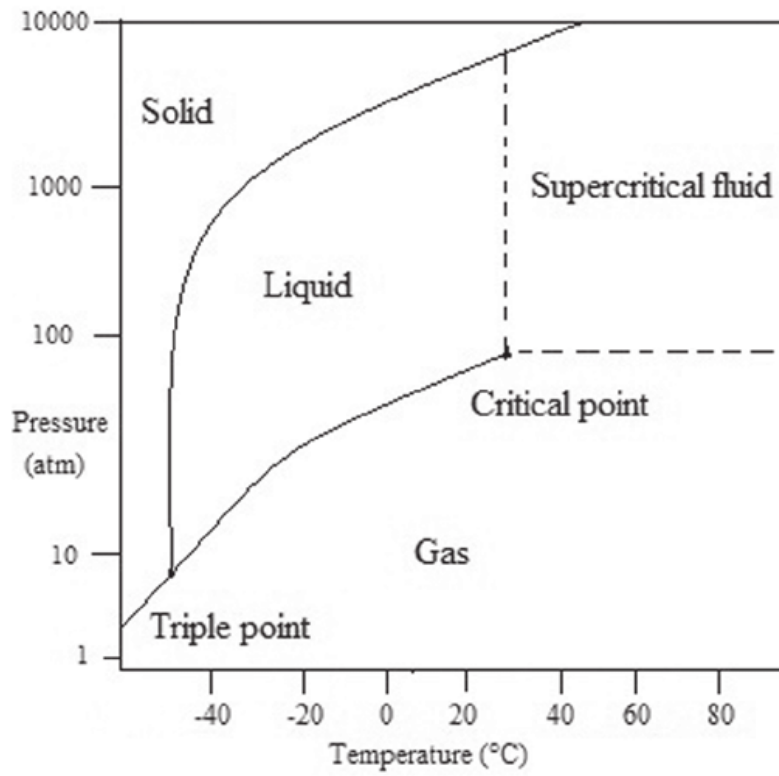


Figura 8a. Diagramma di fase della CO₂

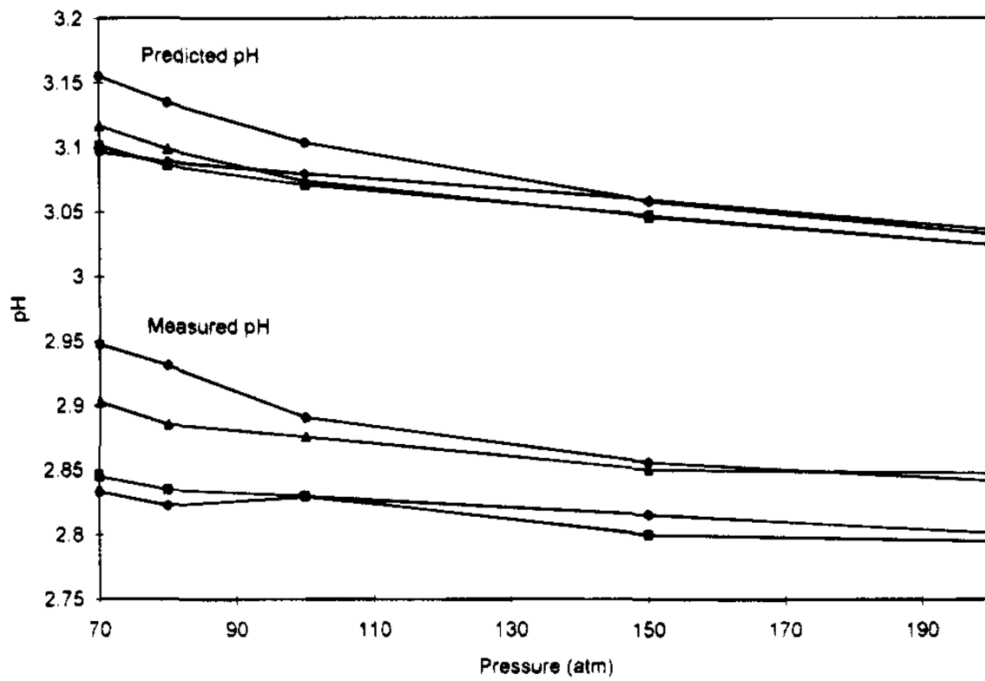


Figura 8b. Variazione del pH del sistema H₂O/CO₂ a temperature di 25 (◆), 40 (■), 50 (▲) e 75 °C (●) e pressioni da 70 a 200 atm

Proprio per l'acidità data dalla CO₂ nei sistemi acquosi e per i motivi precedentemente suggeriti, l'utilizzo dell'anidride carbonica per l'idrolisi della cellulosa è stato valutato al fine di ottenere un processo sempre più green ed ecosostenibile.

1.7 Catalizzatori a base di Ru

È noto che per l'idrogenazione del glucosio, i catalizzatori di rutenio abbiano un'attività catalitica circa 50 volte superiore a quella dei catalizzatori di nichel e che inoltre, presentino il grande vantaggio di non andare in contro a lisciviazione come avviene invece per quest'ultimo.⁹² Ma un altro importante vantaggio che presentano i catalizzatori di Ru supportati e che li rende degli ottimi candidati per il trattamento della cellulosa in sorbitolo in un singolo step è dato dal fatto che danno un'idrogenazione più efficiente in sistemi acquosi, come appunto lo sono i sistemi in cui viene trattata la cellulosa. Questa caratteristica è stata mostrata da Michel e Gallezot⁹³ i quali sono arrivati alla conclusione che la migliore efficienza è data sostanzialmente da due fattori riferiti all'acqua: Il primo fattore riguarda l'abbassamento della barriera energetica della reazione per via del legame idrogeno che si instaura tra il gruppo carbonilico adsorbito sulla superficie del Ru e le molecole d'acqua adiacenti e adsorbite anch'esse permettendo così una più facile idrogenazione dei gruppi carbonilici da parte dell'idrogeno dissociato; mentre il secondo fattore è relativo alla maggiore concentrazione superficiale degli atomi di idrogeno dati dalla dissociazione dell'acqua adsorbita sulla superficie del rutenio che porta anch'esso ad una maggiore efficienza dell'idrogenazione. Questi risultati sono stati ottenuti prendendo in esame la reazione di idrogenazione dell'acetone in isopropanolo tramite Ru⁹⁴ (**Figura 9**): utilizzando calcoli DFT (calcoli quantistici della teoria del funzionale di densità), è stato possibile mettere a confronto le energie (misurate in eV) della reazione di idrogenazione in presenza di una molecola d'acqua (percorso che va dal centro verso destra) e in assenza (percorso che va dal centro verso sinistra). Ciò ha mostrato come la barriera d'attivazione effettiva diminuisce del 35% quando è presente una molecola d'acqua co-adsorbita sulla superficie del Ru(0001).

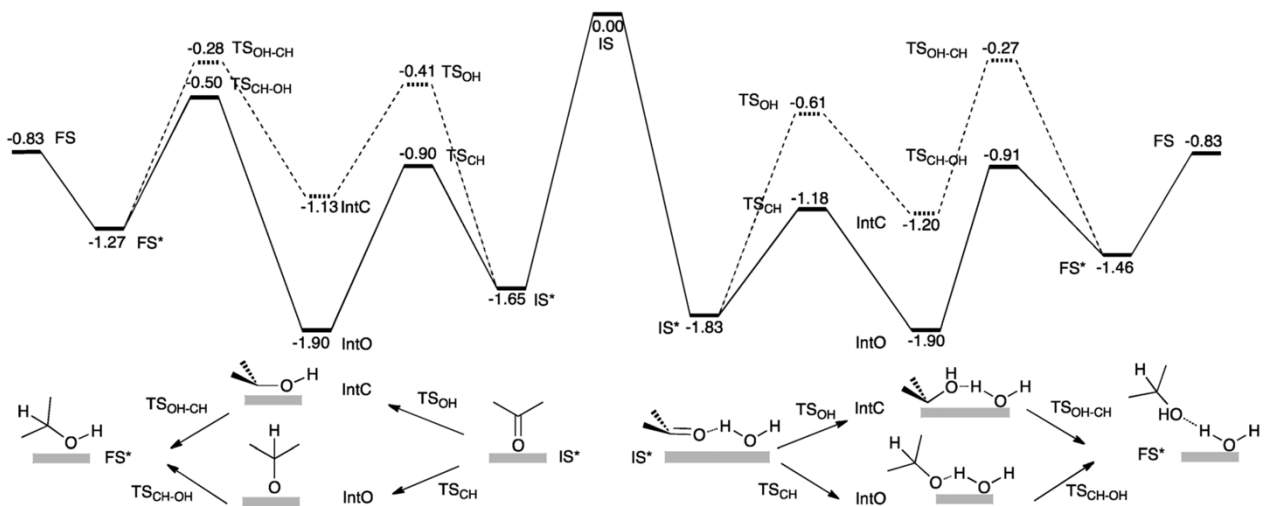


Figura 9. Energie (in eV) nella reazione di idrogenazione dell'acetone con H_2 su Ru(0001): dal centro verso sinistra in assenza di molecole d'acqua e dal centro verso destra in presenza di una molecola d'acqua. L'idrogenazione avviene secondo due possibili percorsi: Il percorso alchilico (TS_{OH}) è rappresentato in linea tratteggiata e il percorso alcoxidico (TS_{CH}), più favorito in energia, in linea continua⁹⁴

L'effettivo abbassamento della barriera energetica per via dell'interazione con l'acqua è stato mostrato in un precedente lavoro condotto da Michel et al.⁹⁴ dove è stato possibile creare modelli tramite calcoli DFT per lo studio dell'idrogenazione di chetoni, come per esempio appunto l'idrogenazione dell'acetone a isopropanolo (**Figura 10**), mostrando come questa interazione del gruppo carbonilico con l'acqua aumentasse l'efficienza della reazione.

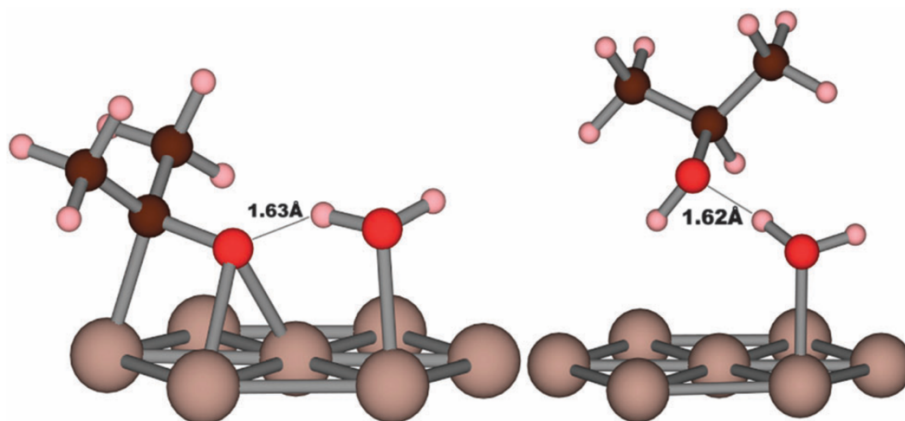


Figura 10. Strutture co-adsorbite su superficie di Ru (0001) di acetone e acqua (sinistra) e isopropanolo e acqua (destra) dopo l'idrogenazione

Un primo studio sulla conversione della cellulosa in sorbitolo in sistemi acquosi utilizzando come catalizzatore Ru/C, è stata riportata da Luo et al. dove è stata ottenuta una conversione della cellulosa dell'86% e una resa in sorbitolo del 30%.⁹⁵ I risultati derivano dal fatto che l'acqua liquida a temperature elevate (maggiori di 200 °C) può generare reversibilmente ioni H⁺ in situ dando così acidità al sistema e permettendo di eseguire reazioni acido-catalizzate. Nel momento in cui il sistema ritorna infatti a temperatura ambiente, l'acidità scompare.⁹⁶

Per quanto riguarda i supporti del rutenio, ne sono stati studiati diversi tipi in quanto nella conversione diretta della cellulosa in sorbitolo, il catalizzatore deve essere efficiente per l'intero processo: ciò significa che oltre ad essere di fondamentale importanza per la fase di idrogenazione del glucosio, deve anche contribuire alla fase di idrolisi della cellulosa, il tutto in un singolo step.

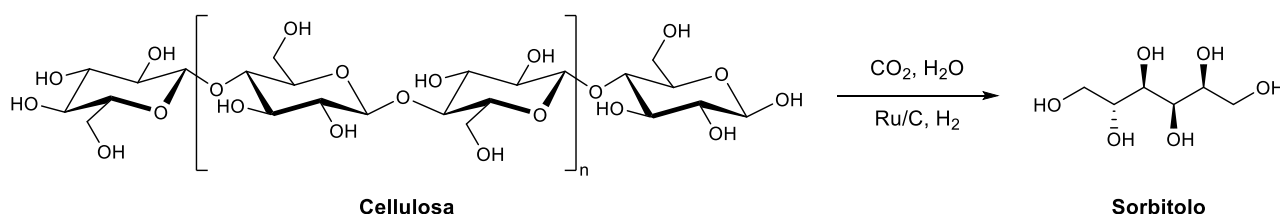
Proprio per questo motivo sono stati ideati catalizzatori bifunzionali che permettessero sia l'idrolisi della cellulosa tramite funzionalità acide presenti sul supporto, sia l'idrogenazione tramite le nanoparticelle metalliche di Rutenio. Ad esempio sono stati descritti catalizzatori di Ru supportati su Silice e funzionalizzati con acido solfonico (Ru/SiO₂ – SO₃H) ottenendo così rese del 61% in sorbitolo a 150 °C in 10 h.⁹⁷ Altri supporti acidi sono stati valutati per i catalizzatori di Ru, come i carboni solfonati⁹⁸ e i fosfati di Niobio (Ru/NbOPO₄),⁹⁹ promuovendo la conversione della cellulosa in sorbitolo a temperature più basse (sempre minore di 200 °C) e raggiungendo una resa massima del 71% con l'utilizzo dei carboni solfonati.⁹⁸ I lunghi tempi di reazione però sono stati uno dei problemi principali riscontrati con l'utilizzo di questi catalizzatori e ciò a causa della bassa acidità del sistema. Una soluzione a questo problema è stata proposta nello studio di Geboers et al. dove è stato scoperto che gli eteropoliacidi accoppiati con Ru/C possono effettivamente migliorare la conversione della cellulosa, dando una miscela di sorbitolo e mannitolo con una resa del 68% in solo 1 h utilizzando H₄SiW₁₂O₄₀.¹⁰⁰ Un altro studio che prevede l'utilizzo di catalizzatori combinati con Ru/C è quello condotto da Liao et al. dove viene utilizzato fosfato di zirconio amorfo (ZPA) in condizioni idrotermali, ottenendo rese del 63% in alditoli (sorbitolo e mannitolo). Ciò è dato dal fatto che il fosfato di zirconio favorisce l'adsorbimento della cellulosa e ne promuove l'idrolisi producendo glucosio che viene immediatamente idrogenato dal Ru/C. Inoltre, è stata ottenuta una resa maggiore (85%) con la cellulosa pretrattata con "ball-milling" in quanto questo pretrattamento aiuta a diminuirne la sua cristallinità favorendone l'idrolisi.¹⁰¹

Dato che il "rate determining step" nella conversione della cellulosa in sorbitolo è l'idrolisi e non l'idrogenazione,⁷⁴ il pretrattamento (che facilita l'idrolisi) diventa allora una parte molto importante

dell'intero processo. Oltre all'utilizzo del "ball-milling" infatti, sono stati studiati pretrattamenti chimici con acido fosforico, come riportato da Deng et al: in questo studio è stata inoltre dimostrata la particolare efficienza dei catalizzatori di Ru supportati su nanotubi di carbonio (Ru/CNT) ottenendo rese in sorbitolo del 69% a 185 °C.¹⁰² Ciononostante, l'utilizzo di acidi per pretrattare la cellulosa porta ai problemi visti in precedenza (corrosione delle apparecchiature e difficile separazione dei prodotti dagli acidi)⁸² ed è proprio per questo motivo che è stato valutato l'utilizzo della CO₂ per questo lavoro di tesi.

2 SCOPO DELLA TESI

Lo scopo del presente lavoro di tesi è stato quello di sviluppare una procedura “one-pot” per l'idrolisi-idrogenazione della cellulosa in sorbitolo: l'idrolisi catalizzata da acido carbonico e l'idrogenazione da Ru/C commerciale, impiegando $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ come fonte di acidità e idrogeno molecolare come agente riducente (**Schema 5**). Inizialmente è stato effettuato uno studio preliminare utilizzando il disaccaride maltosio come molecola modello e sono stati quindi studiati i vari parametri di reazione come la temperatura, il tempo e le pressioni relative di CO_2 e idrogeno gassoso al fine di trovare le migliori condizioni di reazione. Partendo dai parametri ottimizzati dello studio modello, si è passati successivamente allo studio sulla cellulosa, ottimizzando nuovamente i parametri di reazione. In seguito, sono state effettuate analisi XRD per valutare la struttura della cellulosa microcristallina dopo il trattamento con CO_2 ed è stata valutata la stabilità del catalizzatore di Ru/C sottoponendolo a diversi ricicli. Infine, questa procedura per la conversione diretta della cellulosa in sorbitolo è stata testata e ottimizzata su diverse matrici di cellulosa quali filtro di carta, cotone idrofilo, fibra di cotone e scatola di cartone per la pizza. Tutti i prodotti ottenuti al termine delle reazioni sono stati analizzati e quantificati tramite cromatografia a scambio ionico ad alte prestazioni accoppiata a spettrometria di massa (HPAEC-MS) utilizzando $^{13}\text{C}_6$ -levoglucosano marcato come standard.

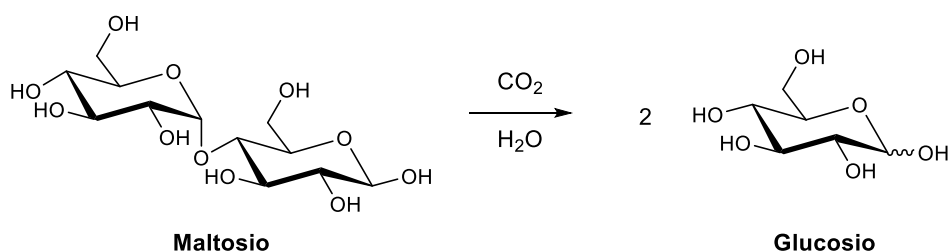


Schema 5. Idrogenazione idrolitica “one-pot” della cellulosa in sorbitolo

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Idrolisi assistita da CO₂ del D-maltosio in glucosio

Per iniziare questa indagine, è stata inizialmente studiata l'idrolisi assistita da CO₂ del maltosio (molecola modello) in glucosio (**Schema 6**).



Schema 6. Idrolisi assistita da CO₂ del D-maltosio in glucosio

Gli esperimenti sono stati condotti in un'autoclave in acciaio inossidabile in cui è stata fatta reagire una soluzione di maltosio (maltosio: 100 mg; H₂O: 5 mL) con CO₂ in assenza di catalizzatore. Sono stati così studiati gli effetti dei principali parametri di reazione, quali la temperatura (T), il tempo (t) e la pressione di CO₂ (p) in tre serie di prove relative ad ogni parametro: **a)** T da 25 a 150 °C, mantenendo gli stessi valori di p (40 bar) e di t (2 h); **b)** t da 2 a 15 h, mantenendo lo stesso valore di T (150 °C, la migliore T delle prove effettuate nella serie a) e di p (40 bar) e **c)** p da 5 a 40 bar, mantenendo lo stesso valore di T (150 °C) e di t (12 h, il migliore t delle prove effettuate nella serie b). La conversione del maltosio e la selettività del glucosio sono state determinate mediante analisi quantitative in HPAEC-MS. Tutte le reazioni riportate sono state eseguite in duplicato per garantirne la riproducibilità: se non diversamente specificato, le conversioni e la selettività differivano di meno del 5% da un test all'altro. I risultati di ogni serie sono riportati in **Figura 11a**, **11b** e **11c** rispettivamente.

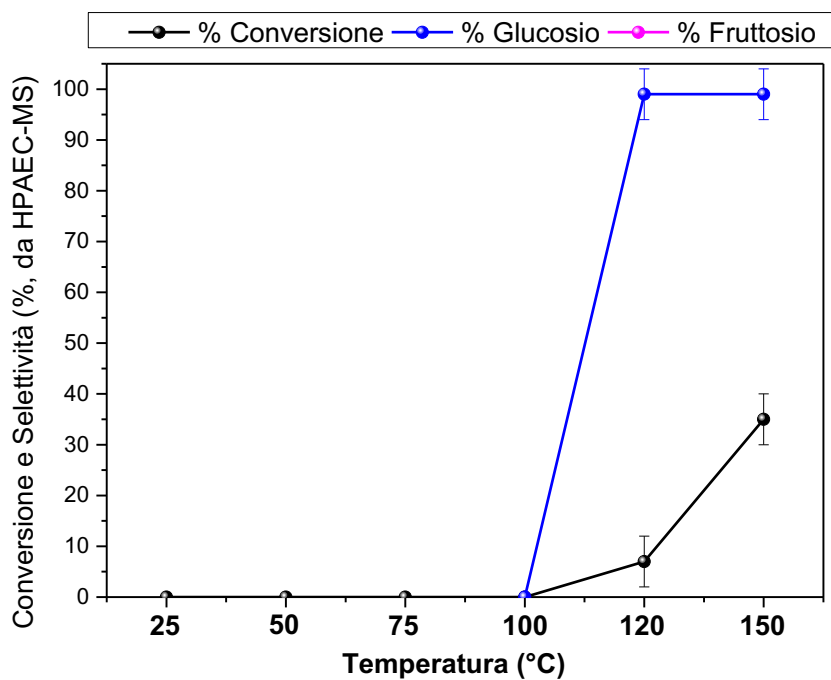


Figura 11a. Effetto della temperatura nell'idrolisi del D-maltosio. Condizioni di reazione: maltosio (100 mg), H₂O (5 mL), 40 bar CO₂, 2 h. Conversione e selettività sono state determinate mediante HPAEC-MS

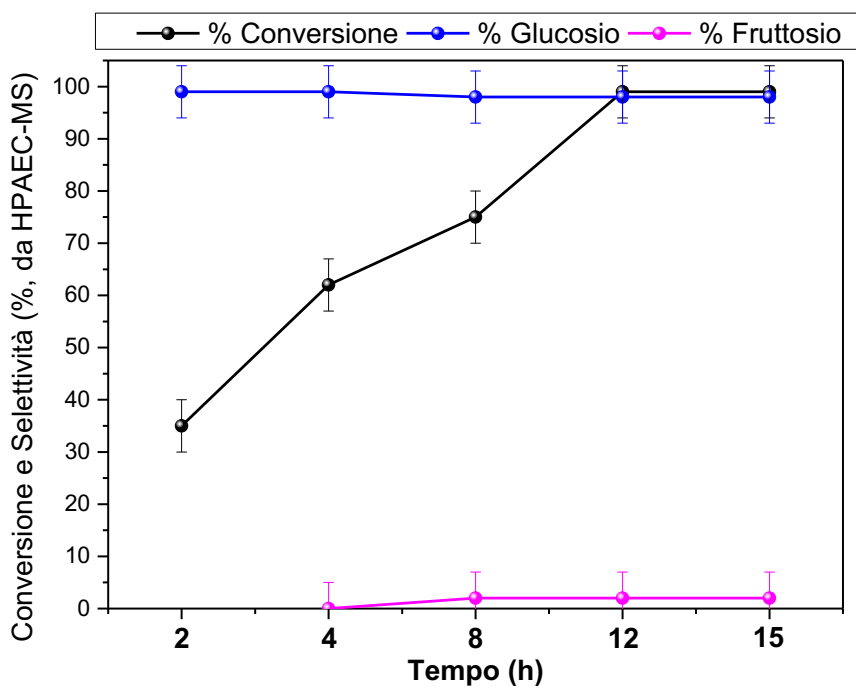


Figura 11b. Effetto del tempo nell'idrolisi del D-maltosio. Condizioni di reazione: maltosio (100 mg), H₂O (5 mL), 150 °C, 40 bar CO₂. Conversione e selettività sono state determinate mediante HPAEC-MS

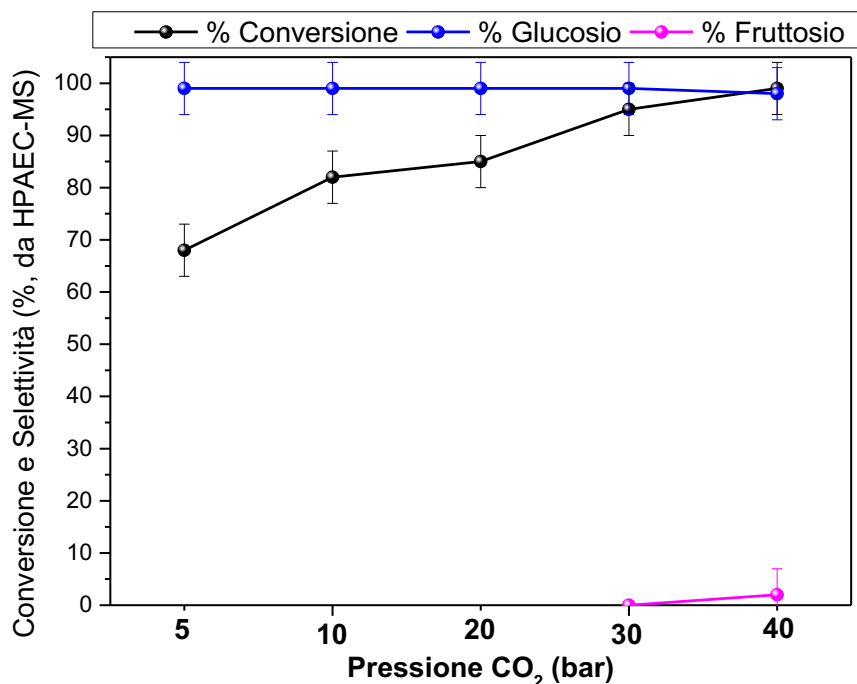


Figura 11c. Effetto della pressione di CO₂ nell'idrolisi del D-maltosio. Condizioni di reazione: maltosio (100 mg), H₂O (5 mL), 150 °C, 12h. Conversione e selettività sono state determinate mediante HPAEC-MS

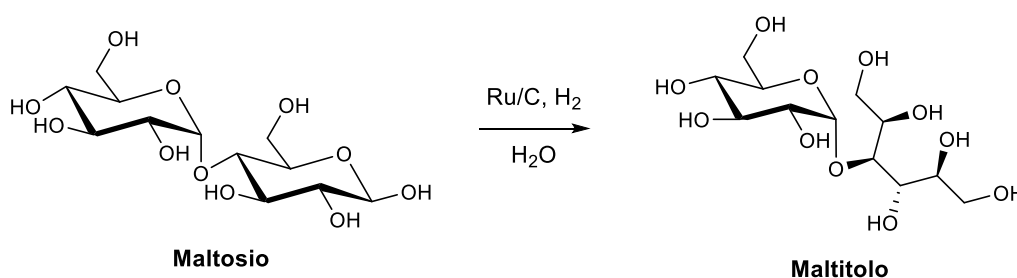
È interessante notare come non sia stata osservata alcuna conversione del maltosio eseguendo reazioni nell'intervallo di temperatura tra 25 e 100 °C con 40 bar di CO₂ e per 2 ore di reazione. (**Figura 11a**). È stato notato un comportamento diverso aumentando la T da 120 a 150 °C, dove si è osservato il graduale aumento della conversione del maltosio dal 7% al 35%, rispettivamente. In queste condizioni non sono stati osservati prodotti diversi dal glucosio, il quale è stato ottenuto con una selettività >99%. Selezionati quindi 150 °C come temperatura migliore per continuare questa indagine, l'effetto del tempo è stato ulteriormente esplorato (**Figura 11b**). In questo contesto, un graduale aumento del tempo di reazione ha provocato un notevole aumento della conversione del maltosio, che è diventata quantitativa prolungando il tempo di reazione fino a 12 ore. Inoltre, è stata rilevata una piccola, ma non trascurabile, quantità di fruttosio (1-2%) dovuta all'isomerizzazione del glucosio.¹⁰³ Non sono stati osservati cambiamenti significativi nella conversione e nella selettività estendendo il tempo di reazione fino a 15 ore. Questo ci ha portato a individuare una temperatura di 150 °C e un tempo di 12 ore, come migliori condizioni per studiare ulteriormente l'effetto della pressione di CO₂ (**Figura 11c**). Inaspettatamente, è stata raggiunta un'elevata conversione del maltosio (circa 68-70%) anche con la più bassa pressione di CO₂ (5 bar). Un ulteriore aumento della

pressione di reazione, fino a 40 bar, ha consentito la completa conversione del maltosio con una selettività verso il glucosio intorno al 98-99%. Per studiare meglio il ruolo dell'acidità data dall'aggiunta di CO₂ nell'avanzamento della reazione, sono state eseguite anche reazioni in bianco sul maltosio a 150 °C per 12 ore in assenza di qualsiasi ulteriore pressione di gas: tale analisi ha rivelato che in assenza di CO₂, la reazione mostrava una minore conversione del maltosio del 27%, confermando il ruolo cruciale dell'aggiunta di CO₂ per fornire l'acidità.

In sintesi, le analisi parametriche hanno mostrato che l'idrolisi assistita da CO₂ del maltosio è strettamente dipendente dalle condizioni di reazione. Pertanto, regolando i parametri di reazione, è stato possibile ottenere una selettività del glucosio del 98-99% con una conversione quantitativa del maltosio a 150 °C, con 40 bar di CO₂ e per 12 ore. Dopo questi risultati, è stata indagata la reazione di idrogenazione del maltosio in maltitolo.

3.2 Idrogenazione del D-maltosio in maltitolo

Con l'obiettivo di ottenere sorbitolo da maltosio utilizzando CO₂ e H₂ "one-pot", è stata valutata la reazione competitiva di idrogenazione del maltosio in maltitolo (**Schema 7**) che può avvenire nelle condizioni di reazione appena citate.



Schema 7. Idrogenazione del D-maltosio in maltitolo

Gli esperimenti sono stati condotti in un'autoclave in acciaio inossidabile in cui è stata fatta reagire una soluzione di maltosio (maltosio: 100 mg; H₂O: 5 mL) con l'aggiunta del catalizzatore di Ru/C (50 mg). Anche in questo caso sono stati dunque studiati gli effetti dei principali parametri di reazione ovvero temperatura (T), tempo (t) e pressione di H₂ (p) in tre serie di prove relative ad ogni parametro: **a)** T da 25 a 120 °C, mantenendo gli stessi valori di p (40 bar) e di t (4 h); **b)** t da 0,5 a 3 h, mantenendo lo stesso valore di T (100 °C, la migliore T delle prove effettuate nella serie a) e di p

(40 bar) e **c**) p da 5 a 30 bar, mantenendo lo stesso valore di T (100 °C) e di t (1 h, il migliore t delle prove effettuate nella serie b). La conversione del maltosio e la selettività del maltitolo sono state determinate mediante HPAEC-MS. Tutte le reazioni riportate sono state eseguite in duplicato per garantirne la riproducibilità: se non diversamente specificato, le conversioni e la selettività differivano di meno del 5% da un test all'altro. I risultati di ogni serie sono riportati In **Figura 12a**, **12b** e **12c** rispettivamente.

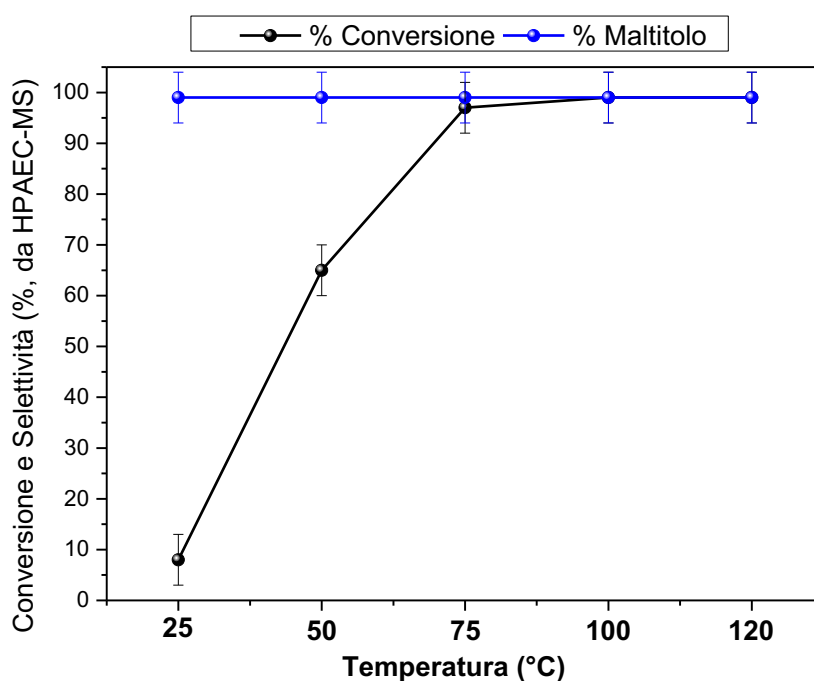


Figura 12a. Effetto della temperatura nell'idrogenazione del D-maltosio in maltitolo. Condizioni di reazione: maltosio (100 mg), H₂O (5 mL), 40 bar H₂, 4 h. Conversione e selettività sono state determinate mediante HPAEC-MS

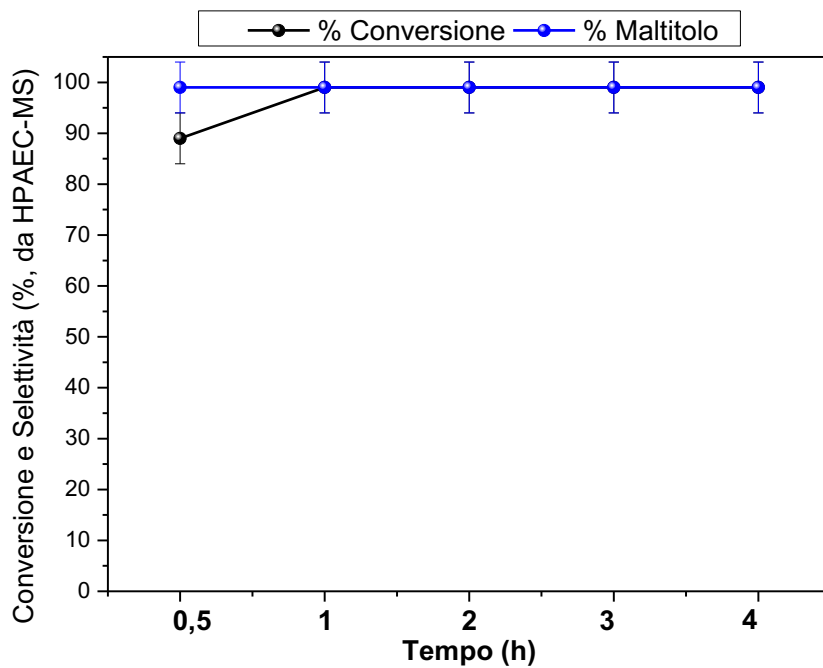


Figura 12b. Effetto del tempo nell'idrogenazione del D-maltosio in maltitolo. Condizioni di reazione: maltosio (100 mg), H₂O (5 mL), 100 °C, 40 bar H₂. Conversione e selettività sono state determinate mediante HPAEC-MS

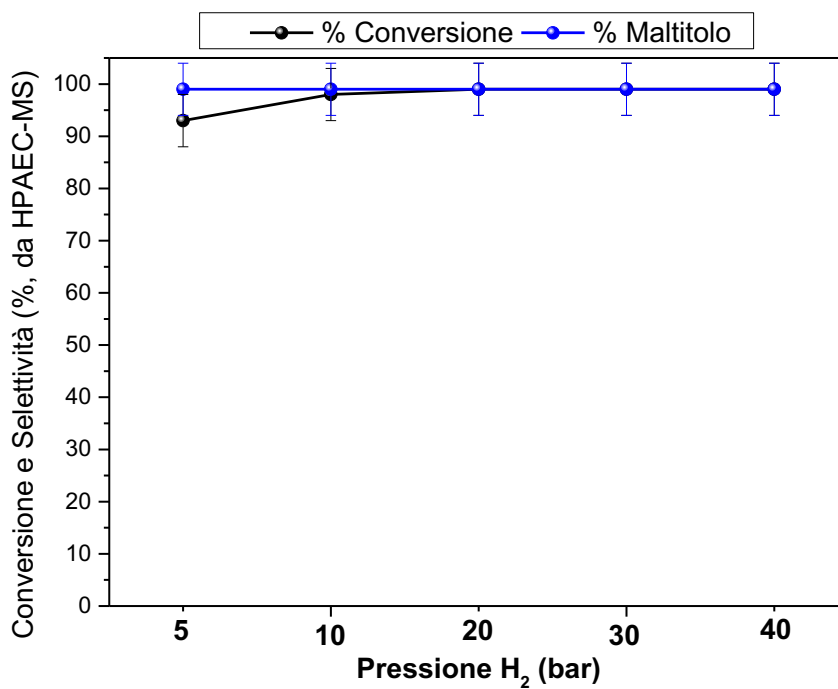
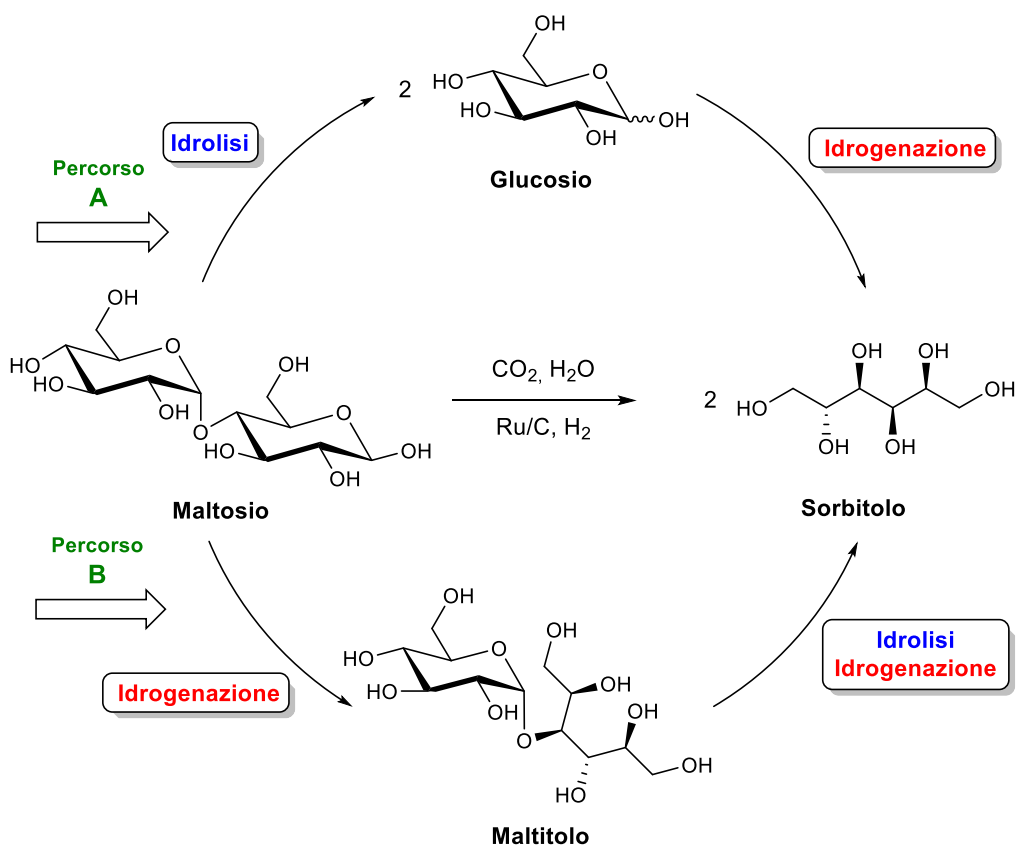


Figura 12c. Effetto della pressione di H₂ nell'idrogenazione del D-maltosio in maltitolo. Condizioni di reazione: maltosio (100 mg), H₂O (5 mL), 100 °C, 1 h. Conversione e selettività sono state determinate mediante HPAEC-MS

Dallo studio sulla temperatura (**Figura 12a**) è possibile notare come la conversione quantitativa del maltosio in maltitolo avvenga a 100° C, temperatura inferiore rispetto alla temperatura di idrolisi del maltosio in glucosio. Anche aumentando la temperatura, la conversione è rimasta pressoché invariata ed essendo il maltitolo l'unico prodotto rilevato dalle analisi, è stata ottenuta una selettività >99%. Fissando dunque il valore di temperatura a 100 °C è stata continuata l'indagine con lo studio sul tempo (**Figura 12b**): la conversione è risultata essere quantitativa e selettiva al maltitolo dopo soltanto 1 ora di reazione. L'analisi fatta su tempi maggiori ha mostrato infatti gli stessi risultati. Infine è stata studiata la pressione di H₂ (**Figura 12c**), mostrando come con una pressione di 5 bar, sia stato possibile ottenere già una conversione di circa il 90% e una selettività totale verso il maltitolo. Tale pressione è stata successivamente studiata aumentandola fino a 40 bar, mostrando una pressione ottimale per la conversione quantitativa del maltosio in maltitolo di 20 bar di H₂. In sintesi, da questi studi risulta evidente che la reazione di idrogenazione del maltosio è ottimizzata a valori di temperatura, tempo e pressione inferiori rispetto all'idrolisi in glucosio (100 °C, 1 ora e 20 bar di H₂ per l'idrogenazione del maltosio in maltitolo (**Figura 12**) rispetto a 150 °C, 12 ore e 40 bar di CO₂ per l'idrolisi del maltosio in glucosio (**Figura 11**). Ciò denota che la reazione di idrogenazione è più veloce rispetto alla reazione di idrolisi del maltosio. Dopo questi risultati, è stato possibile esplorare la conversione diretta del maltosio in sorbitolo.

3.3 Idrogenazione assistita da CO₂ del D-maltosio in sorbitolo

Rispetto alla reazione di idrolisi del maltosio (riportata nello **Schema 6**), si potrebbero ipotizzare percorsi di reazione diversi quando l'idrolisi del maltosio è accoppiata alla sua idrogenazione. Come riportato nello **Schema 8**, percorso A, il maltosio potrebbe essere idrolizzato fornendo glucosio come prodotto primario, che potrebbe poi essere ulteriormente idrogenato in sorbitolo. Al contrario, l'idrogenazione diretta del maltosio potrebbe fornire il maltitolo (**Schema 8**, percorso B) come prodotto primario. La successiva idrolisi del maltitolo (non mostrata in figura) potrebbe fornire sorbitolo e glucosio in pari quantità e successivamente, quest'ultimo, potrebbe ancora essere idrogenato generando nuovamente altro sorbitolo.



Schema 8. Possibili percorsi di reazione nell'idrogenazione assistita da CO_2 del D-maltosio in sorbitolo

Come riportato in **Figura 13**, l'idrogenazione assistita da CO_2 del maltosio in sorbitolo, è stata inizialmente effettuata nelle migliori condizioni osservate per l'idrolisi del maltosio (maltosio: 100 mg, H_2O : 5 mL, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 40 bar CO_2 , 12 ore) con l'aggiunta del catalizzatore (Ru/C: 50 mg) e 30 bar di idrogeno (parte a sinistra del grafico in **verde**). La pressione complessiva iniziale è data da $p_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}_2}$ a temperatura ambiente, ovvero 70 bar. In queste condizioni è stata ottenuta una miscela di maltitolo (24%) e sorbitolo (76%) con una conversione quantitativa del maltosio. A tal proposito, un aumento del tempo di reazione fino a 24 ore ha permesso di aumentare gradualmente la selettività del sorbitolo fino all'83%. Un risultato di gran lunga migliore è stato osservato aumentando leggermente la temperatura di reazione, da 150 a $170\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 13**, parte a destra del grafico in **rosso**). In queste condizioni è stato ottenuto il sorbitolo quasi come prodotto esclusivo con una selettività del 96%.

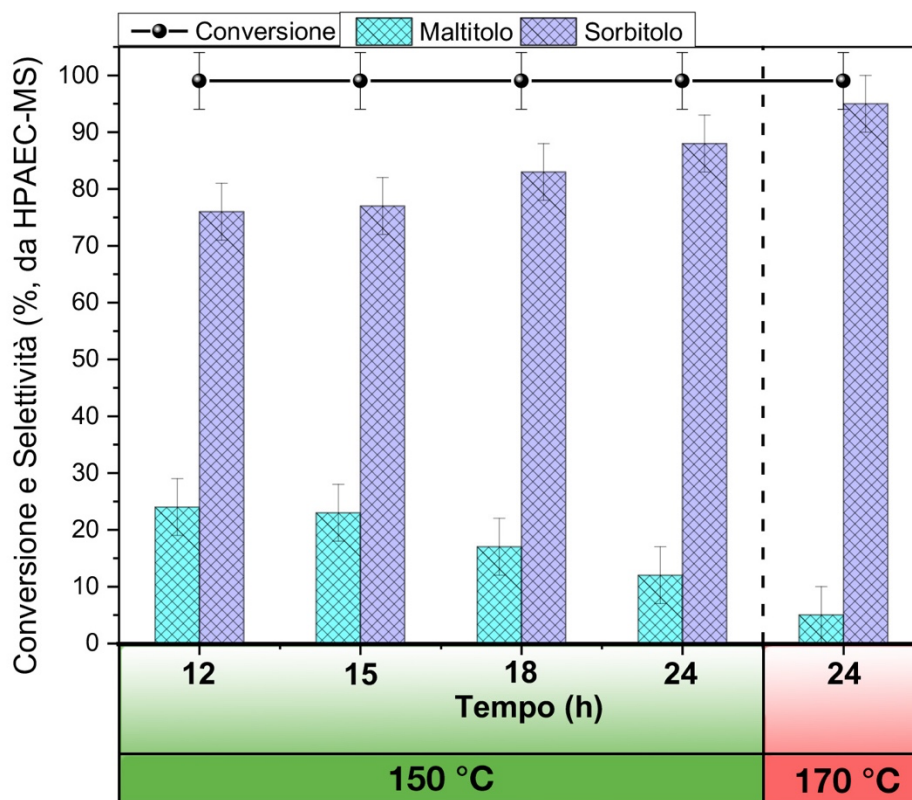


Figura 13. Effetto del tempo (verde) e della temperatura (rosso) nell'idrogenazione assistita da CO₂ del D-maltosio in sorbitolo. Condizioni di reazione: maltosio (100 mg), H₂O (5 mL), 40 bar CO₂, 30 bar H₂. Conversione e selettività sono state determinate mediante HPAEC-MS

Un esame di questi risultati evidenzia chiaramente come l'idrogenazione del maltosio a maltitolo sia la reazione cineticamente favorita, evidenziando che la conversione diretta del maltosio in sorbitolo proceda attraverso il percorso B. Nelle indagini condotte precedentemente è stato mostrato infatti come l'idrogenazione fosse la reazione più veloce, dimostrato anche in questo caso dal fatto che dopo 12 ore è stato osservato, oltre al sorbitolo, anche il maltitolo. Inoltre, rispetto all'idrolisi del maltosio, l'idrolisi del maltitolo richiede tempi e temperature di reazione molto più elevati (da 12 ore e 150 °C per l'idrolisi del maltosio con solo CO₂ (Figura 11b e Figura 11a) a 24 ore e 170 °C aggiungendo H₂). Questo comportamento può essere spiegato considerando che, in queste condizioni, la CO₂ presente nel sistema viene diluita dall'idrogeno, che causa una drastica diminuzione della velocità di idrolisi. Per confermare questa ipotesi, il maltitolo è stato posto a reagire nelle migliori condizioni osservate per l'idrolisi del maltosio (150 °C, 40 bar CO₂, 12 ore). Tale analisi ha rivelato che in assenza di pressione di H₂, la reazione mostrava una conversione del maltitolo del 97% circa, con una selettività quasi uguale in glucosio e sorbitolo (rispettivamente 48%

e 52%). Pertanto, è stato condotto un ulteriore test nelle condizioni della **Figura 13 (rosso)** (170 °C, 40 bar CO₂, 24 ore) diminuendo la pressione dell'idrogeno da 30 a 10 bar per migliorare la velocità di idrolisi. Sfortunatamente, questo ha comportato un cambiamento nella distribuzione dei prodotti a causa della contemporanea formazione di glucosio, maltitolo e sorbitolo con selettività rispettivamente del 4%, 20% e 76%. Terminato dunque questo studio preliminare sull'idrogenazione assistita da CO₂ del maltosio in sorbitolo, la cellulosa microcristallina è stata selezionata per dimostrare l'efficienza e la scalabilità del protocollo sviluppato.

3.4 Idrogenazione assistita da CO₂ della cellulosa in sorbitolo

Sulla base dei precedenti risultati ottenuti per l'idrogenazione assistita da CO₂ del maltosio, una miscela di cellulosa microcristallina (100 mg) e Ru/C (50 mg) è stata fatta reagire a 40 bar di CO₂ e 30 bar di H₂ per 24 ore in 5 mL di H₂O, ed è stato valutato l'effetto della temperatura nell'intervallo da 150 a 250°C. La conversione della cellulosa è stata determinata gravimetricamente per differenza in base al peso della cellulosa impiegata nella reazione e del solido recuperato dopo la reazione, considerando la frazione del catalizzatore solido. Le rese di sorbitolo, mannitolo (prodotto di isomerizzazione) e polioli C₄-C₅ (prodotti di idrogenolisi, comprendenti eritritolo, xilitolo e arabitolo) sono state determinate mediante HPAEC-MS. I risultati sono riportati nella **Tabella 2**.

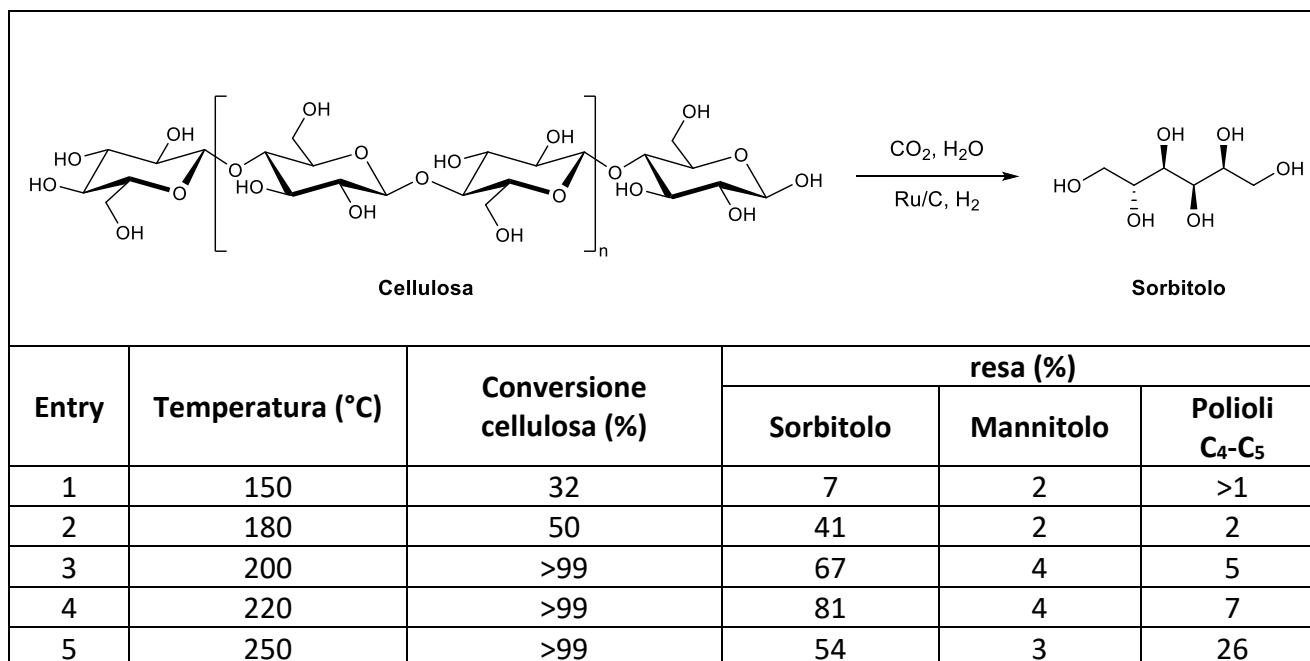


Tabella 2. Idrogenazione assistita da CO₂ della cellulosa in sorbitolo. Condizioni di reazione: Cellulosa (100 mg), Ru/C (50 mg), H₂O (5 mL), 40 bar CO₂, 30 bar H₂, 24h. La resa è stata determinata mediante HPAEC-MS

I risultati hanno evidenziato che, effettuando la reazione a 150 °C (Entry 1) la conversione della cellulosa ha raggiunto solo il 32%. Sorbitolo, mannitolo e una miscela di polioli C₄-C₅ sono stati ottenuti con una resa del 7%, 2% e >1% rispettivamente.

Come previsto, un aumento della temperatura di reazione ha influenzato sia la conversione che le distribuzioni dei prodotti. Infatti, aumentando la temperatura di reazione da 150 a 180 °C (Entry 2), la conversione è aumentata fino al 50%, con una resa relativa in sorbitolo del 41%. Una prestazione di gran lunga migliore è stata osservata a 200 °C (Entry 3) dove la cellulosa è stata convertita quantitativamente e il sorbitolo è stato ottenuto con una resa del 67% con la contemporanea formazione di piccole quantità di mannitolo (4%) e polioli C₄-C₅ (5%). A 220 °C, a conversione stabile e quantitativa (Entry 4), il sorbitolo è stato ottenuto con una resa dell'81%, uno dei migliori risultati finora riportati per questa sintesi. D'altra parte, è stato osservato un drastico cambiamento nelle distribuzioni dei prodotti quando la temperatura è stata aumentata fino a 250 °C (Entry 5). La resa in sorbitolo è diminuita fino al 54% favorendo la formazione di polioli C₄-C₅ con una resa del 26%.

In sintesi, il protocollo sviluppato si è rivelato altamente efficiente nella conversione della cellulosa in sorbitolo, utilizzando CO₂ + H₂O come fonte di acidità e idrogeno molecolare come riducente. Il sorbitolo è stato ottenuto con la massima resa dell'81% a 220 °C, con 40 bar di CO₂ e 30 bar di H₂ per 24 ore. Tuttavia, come effetto collaterale dell'alta temperatura e del lungo tempo di reazione,

è stata osservata la formazione di un 7% di prodotti di idrogenolisi come eritritolo, xilitolo e arabitolo.

Considerando che i trattamenti acidi sono spesso impiegati per ridurre la cristallinità della cellulosa e facilitarne la conversione¹⁰² e considerando il ruolo del sistema CO₂ + H₂O come catalizzatore acido in questa reazione, si è cercato di indagare se ci fosse una correlazione fra l'acidità data dalla CO₂ sulla struttura cristallina della cellulosa e l'idrolisi. Sono stati quindi eseguite analisi XRD per valutare la variazione dell'indice di cristallinità nelle condizioni di reazione impiegate per l'idrogenazione della cellulosa in sorbitolo assistita da CO₂ + H₂O. In particolare, la **Figura 14** mostra i profili XRD di **a)** cellulosa microcristallina, **b)** cellulosa microcristallina dopo 18h a 220°C, **c)** cellulosa microcristallina dopo 18h a 220°C con 40 bar di CO₂, **d)** cellulosa microcristallina dopo 18h a 220° C con 30 bar di H₂ ed infine **e)** cellulosa microcristallina dopo 18 ore a 220 °C con 40 bar di CO₂ e 30 bar di H₂. Tutte le reazioni sono state effettuate in assenza del catalizzatore Ru/C.

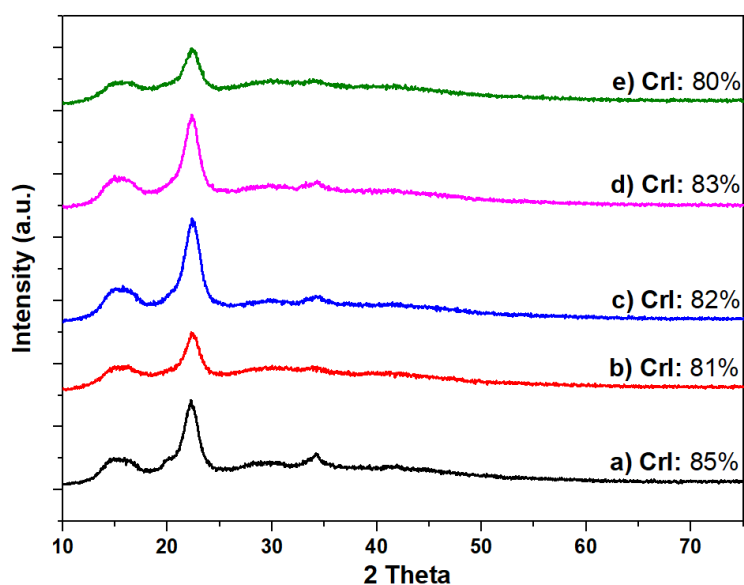


Figura 14. Profili XRD di a) cellulosa microcristallina, b) cellulosa microcristallina dopo 18 ore a 200 °C, c) cellulosa microcristallina dopo 18h a 220°C con 40 bar di CO₂, d) cellulosa microcristallina dopo 18h a 220° C con 30 bar di H₂, e) cellulosa microcristallina dopo 18 ore a 220 °C con 40 bar di CO₂ e 30 bar di H₂

Per il calcolo dell'indice di cristallinità (Crl), il metodo XRD “peak height” è il metodo più utilizzato per determinare l'indice di cristallinità della cellulosa in quanto consente un rapido confronto dei campioni.¹⁰⁴ L'indice di cristallinità (Crl) è stato calcolato utilizzando la seguente equazione:

$$\text{Crl}\% = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100$$

dove I_{002} è l'intensità massima della diffrazione del reticolo (002) (2θ : $22,6^\circ$) e I_{AM} è l'intensità di diffrazione a 2θ : 18° . I_{002} rappresenta sia la cellulosa cristallina che quella amorfa mentre I_{AM} rappresenta solo la cellulosa amorfa. Sorprendentemente, tutti i profili XRD differivano di meno del 10% da un test all'altro rispetto alla cellulosa microcristallina (indice di cristallinità dell'85% circa). Infatti, in tutti i profili mostrati in **Figura 14 (a-e)**, è possibile osservare il picco più intenso a 2θ : $22,6^\circ$, corrispondente a uno dei picchi della cellulosa cristallina (002), pertanto, il grado di cristallinità della cellulosa microcristallina è apparso sostanzialmente preservato dopo il trattamento acido con $CO_2 + H_2O$. Inoltre, non è stata osservata alcuna conversione della cellulosa (<5%) quando le reazioni sono state condotte in assenza di CO_2 (**b-c**). Al contrario, in presenza di CO_2 , con o senza idrogeno aggiuntivo (**d-e**), le misurazioni hanno rivelato una conversione della cellulosa di circa il 67-70% e glucosio come unico prodotto rilevato dalle analisi in HPAEC-MS. Dalle analisi è emerso dunque che il trattamento $CO_2 + H_2O$ non influenza la cristallinità una volta terminato il processo. Ciononostante, potrebbe comunque esserci una perdita di cristallinità reversibile: la cellulosa infatti potrebbe perdere la sua cristallinità durante il trattamento con $CO_2 + H_2O$ per poi riacquistarla nuovamente una volta eliminata l'acidità del sistema, sfiatando l'autoclave e allontanando quindi la CO_2 presente. Ulteriori studi saranno condotti per comprovare questa ipotesi.

3.5 Riciclo del catalizzatore

Il costo del catalizzatore in una reazione in fase liquida può rappresentare fino a un terzo del costo totale del processo. Ciò implica che la sua perdita per lisciviazione o altri motivi possa avere un forte impatto sull'intero processo e che il suo recupero e riutilizzo siano cruciali.¹⁰⁵ La stabilità e la riutilizzabilità del catalizzatore di Ru/C sono stati quindi studiati progettando reazioni di riciclo nelle condizioni della **Tabella 2**, Entry 4 (cellulosa: 100 mg, Ru/C: 50 mg, H_2O : 5 mL, $220^\circ C$, CO_2 : 40 bar, H_2 : 30 bar, 24 ore). Completata la prima reazione, il catalizzatore è stato centrifugato e separato, lavato con acqua distillata (30 mL) ed essiccato per una notte. Al catalizzatore recuperato è stata aggiunta cellulosa microcristallina fresca (100 mg) e acqua (5 mL) ed è stata eseguita una nuova reazione. La procedura di riciclo è stata ripetuta sei volte e l'intera serie di reazioni è stata eseguita due volte per garantirne la riproducibilità. I risultati sono illustrati in **Figura 15** ed è possibile notare che sia la conversione della cellulosa che la resa del sorbitolo rimangono stabili rispettivamente al

97-99% e al 77-81%, durante le sei prove, dimostrando così che le prestazioni complessive del catalizzatore di Ru/C non vengono alterate nel tempo dall'ambiente di reazione durante le prove di riciclo e nelle procedure di lavaggio/ripristino.

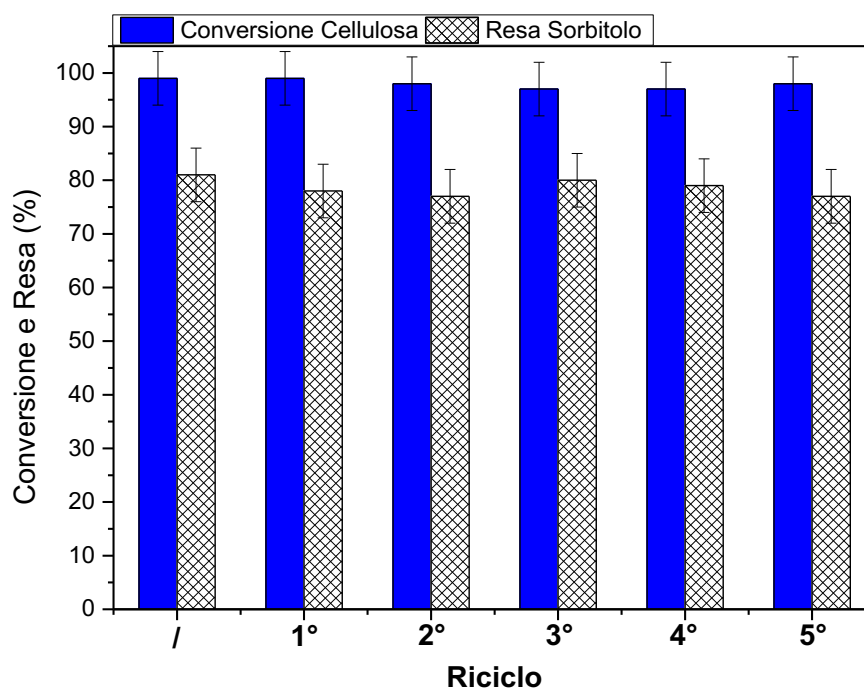


Figura 15. Riciclo di Ru/C nell'idrogenazione assistita da CO₂ della cellulosa in sorbitolo. Condizioni di reazione: cellulosa (100 mg), Ru/C (50 mg), H₂O (5 mL), 220 °C, CO₂: 40 bar, H₂: 30 bar, 24h. La resa è stata determinata mediante HPAEC-MS

3.6 Idrogenazione assistita da CO₂ di materiali cellulosici in sorbitolo

Per studiare l'efficienza, la generalità e la scalabilità del protocollo sviluppato per l'idrogenazione assistita da CO₂ della cellulosa, è stato essenziale esplorare più fonti di cellulosa, diverse dalla cellulosa microcristallina commerciale. Per questa indagine, sono stati quindi selezionate diversi materiali a base di cellulosa economici e ampiamente disponibili, tra cui la carta da filtro, il cotone idrofilo, la fibra di cotone e una scatola di cartone per la pizza. Una miscela contenente 100 mg di ciascun materiale cellulosico macinato, 50 mg di Ru/C e 5 mL di H₂O, è stata fatta reagire a 220 °C per 24 ore, con 40 bar di CO₂ e 30 bar di H₂. La conversione e la resa sono state determinate secondo il metodo precedentemente descritto. I risultati di questa indagine sono riassunti nella **Tabella 3**.

Entry	Materiali Cellulosici	Conversione (%)	Resa (%)		
			Sorbitolo	Mannitolo	Polioli C ₄ -C ₅
1	Carta da filtro	>99	62	3	21
2	Cotone idrofilo	>99	71	5	7
3	Fibra di cotone	>99	72	4	6
4	Scatola di cartone	>99	39	5	48

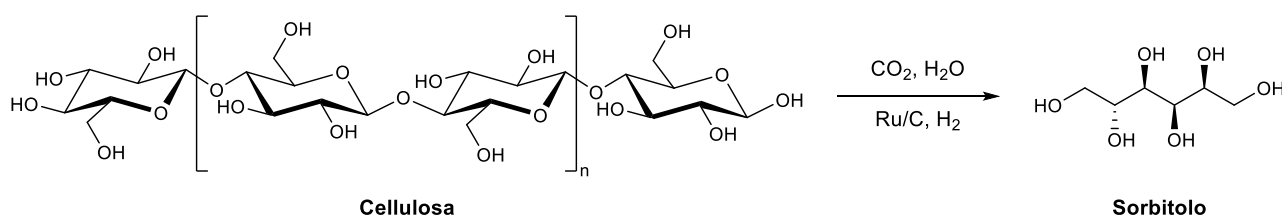
Tabella 3. Idrogenazione assistita da CO₂ di materiali cellulosici in sorbitolo. Condizioni di reazione: Materiali cellulosici (100 mg), Ru/C (50 mg), H₂O (5 mL), 40 bar CO₂, 30 bar H₂, 24h. La resa è stata determinata mediante HPAEC-MS

In primo luogo, è stata testata la carta da filtro comunemente utilizzata in laboratorio. Il materiale di partenza è stato completamente convertito, consentendo la formazione di sorbitolo con una resa del 62% con la contemporanea formazione di mannitolo (3%). Confrontando questi risultati con i risultati ottenuti dalla cellulosa microcristallina, è stata notata una maggiore quantità di polioli C₄-C₅ (21%). È stato osservato un notevole miglioramento della resa in sorbitolo nei test condotti sul cotone idrofilo e sulla fibra di cotone. In questo caso il sorbitolo è stato ottenuto con una resa del 71% e del 72% rispettivamente e con una quantità simile di mannitolo (5% e 4%, rispettivamente) e polioli C₄-C₅ (7% e 6%, rispettivamente), mentre la conversione è rimasta invariata e quantitativa in entrambi i casi. Un comportamento diverso è stato invece osservato quando è stata testata la scatola di cartone per la pizza. Anche se il materiale di partenza era stato completamente convertito, la resa del sorbitolo è diminuita fino al 39%, mentre il mannitolo e i polioli C₄-C₅ (principalmente xilitolo) sono stati osservati rispettivamente con una resa del 5% e del 48%.

Pertanto, questi risultati non solo hanno confermato che attraverso questo processo viene favorita la conversione diretta della cellulosa in sorbitolo, ma hanno anche rivelato che il protocollo riduttivo potrebbe essere applicato con successo ad un'ampia gamma di materiali a base di cellulosa, compresi materiali di scarto.

4 CONCLUSIONI

In sintesi, questo studio ha contribuito a mettere a punto un protocollo efficiente e robusto per l'idrolisi-idrogenazione one-pot assistita da $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ per convertire la cellulosa direttamente in sorbitolo (**Schema 9**). Test preliminari con maltosio come substrato modello, hanno dimostrato l'effettivo ruolo del sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ come catalizzatore acido, consentendo l'idrolisi del maltosio in glucosio con rese quasi quantitative. Quando nel sistema di reazione sono stati aggiunti Ru/C e idrogeno, una selettività verso il sorbitolo fino al 96% con conversione quantitativa del maltosio è stata ottenuta. Regolando i parametri di reazione, il protocollo si è rivelato efficace anche nella conversione della cellulosa microcristallina in sorbitolo: a 220 °C, con 40 bar di CO_2 e 30 bar di H_2 per 24 ore, la cellulosa è stata completamente convertita, con una resa relativa in sorbitolo dell'81%, uno dei migliori risultati finora riportati per questa sintesi. Per estendere l'ambito, sono stati testati anche diversi materiali cellulosici, economici e ampiamente disponibili, tra cui filtro di carta, cotone idrofilo, fibra di cotone e scatola di cartone per la pizza ed è stato ottenuto sorbitolo con ottime rese tra il 56% e il 72%. Sei test consecutivi di riciclo nell'idrogenazione assistita da CO_2 della cellulosa hanno dimostrato l'eccellente stabilità del Ru/C che può essere facilmente recuperato per centrifugazione dal mezzo di reazione. Nel complesso, queste indagini, non solo hanno confermato che attraverso questo processo, la conversione diretta della cellulosa in sorbitolo può avvenire con rese elevate, ma hanno anche rivelato che il protocollo riduttivo potrebbe essere applicato con successo ad un'ampia gamma di materiali a base di cellulosa, anche di scarto.



Schema 9. Idrogenazione idrolitica "one-pot" della cellulosa in sorbitolo

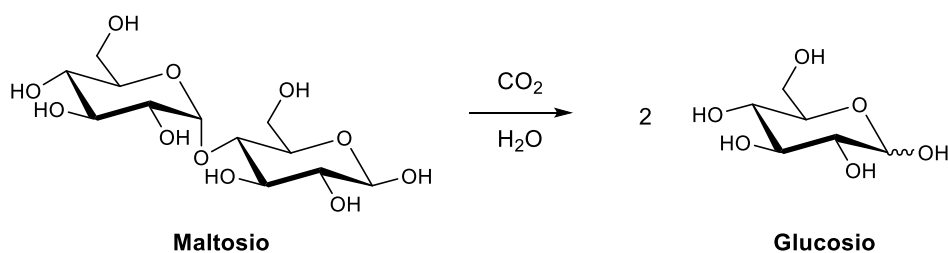
5 PARTE SPERIMENTALE

5.1 Materiali e strumentazione

Sono stati utilizzati D-(+)-maltosio (>99%), cellulosa microcristallina e 5% Ru/C (lotto #MKBW5890V), composti disponibili in commercio e prodotti da Sigma-Aldrich. Se non diversamente specificato, i reagenti sono stati impiegati senza ulteriore purificazione. La carta da filtro utilizzata è la carta da filtro presente in laboratorio (Whatman), il cotone idrofilo è stato recuperato da un kit medico (cotone idrofilo sanitario), la fibra di cotone da un gomito di cotone e per la scatola di cartone per la pizza sono stati prelevati solo campioni di cartone bianco privi di inchiostro. Tutti i materiali ad eccezione del cotone idrofilo sono stati macinati ed essiccati tutti per una notte.

L'acqua utilizzata era di grado Milli-Q. Il gas H_2 è stato acquistato da SIAD, Italia. Le analisi quantitative sono state eseguite mediante cromatografia a scambio anionico ad alte prestazioni utilizzando un cromatografo ionico (Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000) accoppiato ad uno spettrometro di massa a singolo quadrupolo (Thermo Scientific™ MSQ Plus™) (HPAEC-MS). L'indice di cristallinità dei campioni di cellulosa è stato studiato mediante diffrazione dei raggi X (XRD) nel diffrattometro D8 Advance (Bruker® AXS), utilizzando la sorgente a raggi X della radiazione $Cu\ K\alpha$, accoppiata ad un rivelatore Lynxeye e monitorando il 2θ nel range tra $10-80^\circ$ ad una velocità di $0,08^\circ\text{min}^{-1}$. Tutte le reazioni sono state eseguite in duplicato per verificarne la riproducibilità.

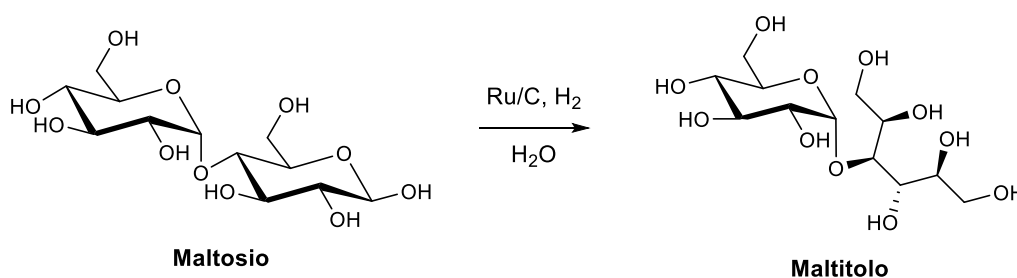
5.2 Esperimenti per l'idrolisi assistita da CO_2 del D-maltosio in glucosio



Schema 10. Idrolisi assistita da CO_2 del D-maltosio in glucosio

Gli esperimenti sono stati eseguiti in un reattore tubolare da 25 mL di vetro borosilicato (Pyrex) con tappo paraspruzzi forato, caricato con una miscela di maltosio (100 mg) e acqua (5 mL) e un'ancoretta magnetica. Il reattore è stato posto all'interno di un'autoclave incamiciata in acciaio inossidabile dotata di manometro e due valvole a spillo e pressurizzata con CO₂ a pressioni comprese tra 5 e 40 bar. L'autoclave è stata quindi riscaldata mediante termostato con circolazione a olio a temperature comprese tra 25 e 150 °C e la miscela è stata mantenuta sotto agitazione alla velocità di 1500 rpm tramite piastra magnetica. Al termine della reazione (tempi analizzati tra 2 e 15 ore), l'autoclave è stata raffreddata a temperatura ambiente e spurgata delicatamente. Le soluzioni dei prodotti sono state pipettate in vial e analizzate mediante HPAEC-MS.

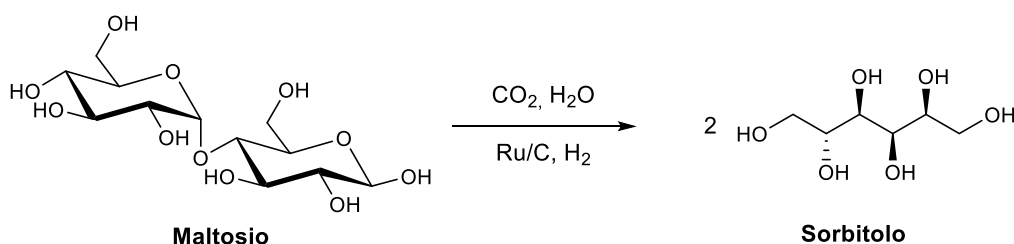
5.3 Esperimenti per l'idrogenazione del D-maltosio in maltitolo



Schema 11. Idrogenazione del D-maltosio in maltitolo

Gli esperimenti sono stati eseguiti in un reattore tubolare da 25 mL di vetro borosilicato (Pyrex) con tappo paraspruzzi forato, caricato con una miscela di maltosio (100 mg), acqua (5 mL) e il catalizzatore 5% Ru/C (50 mg) e un'ancoretta magnetica. Il reattore è stato posto all'interno di un'autoclave incamiciata in acciaio inossidabile dotata di manometro e due valvole a spillo e pressurizzata con H₂ a pressioni comprese tra 5 e 40 bar. L'autoclave è stata quindi riscaldata mediante termostato con circolazione a olio a temperature comprese tra 25 e 120 °C e la miscela è stata mantenuta sotto agitazione alla velocità di 1500 rpm tramite piastra magnetica. Al termine della reazione (tempi analizzati tra 0,5 e 4 ore), l'autoclave è stata raffreddata a temperatura ambiente e spurgata delicatamente. Le soluzioni dei prodotti sono state pipettate in vial e analizzate mediante HPAEC-MS.

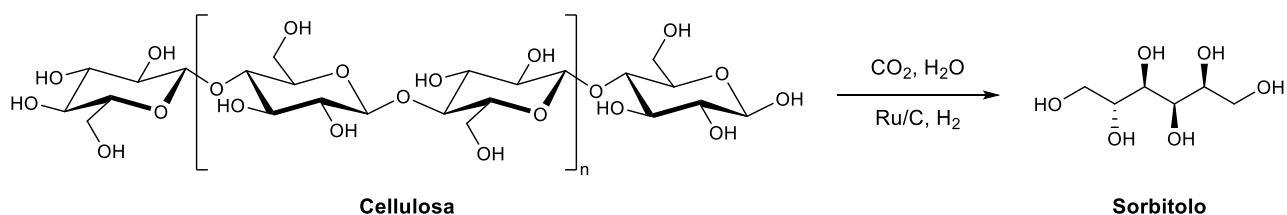
5.4 Esperimenti per l'idrogenazione assistita da CO₂ del D-maltosio in sorbitolo



Schema 12. Idrogenazione assistita da CO₂ del D-maltosio in sorbitolo

Gli esperimenti sono stati eseguiti in un reattore tubolare da 25 mL di vetro borosilicato (Pyrex) con tappo paraspruzzi forato, caricato con una miscela di maltosio (100 mg), acqua (5 mL) e il catalizzatore 5% Ru/C (50 mg) e un'ancoretta magnetica. Il reattore è stato posto all'interno di un'autoclave incamiciata in acciaio inossidabile dotata di manometro e due valvole a spillo e pressurizzata con H₂ e CO₂ a 30 e 40 bar rispettivamente. La pressione finale risultante è data da p_{H₂} + p_{CO₂} a temperatura ambiente (ovvero 70 bar). L'autoclave è stata quindi riscaldata mediante termostato con circolazione a olio ad una temperatura di 150 °C e successivamente a 170 °C. La miscela è stata mantenuta sotto agitazione alla velocità di 1500 rpm tramite piastra magnetica. Al termine della reazione (tempi analizzati tra 12 e 24 ore), l'autoclave è stata raffreddata a temperatura ambiente e spurgata delicatamente. Le soluzioni dei prodotti sono state filtrate su PTFE (0,2 μm) per eliminare il catalizzatore Ru/C e pipettate in vial e infine analizzate mediante HPAEC-MS.

5.5 Esperimenti per l'idrogenazione assistita da CO₂ della cellulosa in sorbitolo



Schema 13. Idrogenazione assistita da CO₂ della cellulosa in sorbitolo

Gli esperimenti sono stati eseguiti in un reattore tubolare da 15 mL di vetro borosilicato (Pyrex) con tappo paraspruzzi forato, caricato con una miscela di cellulosa (100 mg), acqua (5 mL) e il catalizzatore 5% Ru/C (50 mg) e un'ancoretta magnetica. Il reattore è stato posto all'interno di un'autoclave in acciaio inossidabile dotata di manometro e due valvole a spillo e pressurizzata con H₂ e CO₂ a 30 e 40 bar rispettivamente. La pressione finale risultante è data da $p_{H_2} + p_{CO_2}$ a temperatura ambiente (ovvero 70 bar). Per raggiungere temperature più elevate (temperature analizzate tra 150 e 250 °C), è stato creato un sistema di riscaldamento formato da una piastra magnetica riscaldante con termocoppia e un blocco cilindrico di alluminio posizionato sopra la piastra. La termocoppia e l'autoclave sono state inserite nei rispettivi fori fatti su misura nel blocco. La miscela è stata mantenuta sotto agitazione alla velocità di 1500 rpm tramite la stessa piastra. Al termine della reazione (24 ore), l'autoclave è stata raffreddata a temperatura ambiente e spurgata delicatamente. Ai fini dell'analisi della conversione della cellulosa, i filtri PTFE (0,2 µm) sono stati preventivamente pesati e utilizzati per filtrare le soluzioni dei prodotti contenenti il catalizzatore Ru/C e la cellulosa non reagita. I filtri sono stati poi essiccati per una notte e pesati e le soluzioni analizzate mediante HPAEC-MS.

5.6 Riciclo del catalizzatore

Il riciclo/riutilizzo del catalizzatore è stato studiato dopo l'idrogenazione assistita da CO₂ della cellulosa nelle seguenti condizioni di reazione: cellulosa (100 mg), Ru/C (50 mg), H₂O (5 mL), 220 °C, 40 bar CO₂, 30 bar H₂, per 24 ore. Una volta completata la prima reazione, la miscela di reazione contenuta nel reattore è stata trasferita in una provetta da centrifuga precedentemente pesata e successivamente posta in centrifuga per separare il solido dalla soluzione, la quale è stata pipettata in una vial e analizzata mediante HPAEC-MS. Il catalizzatore è stato così lavato con H₂O (30 mL), centrifugato ed eliminata l'acqua. Successivamente è stato essiccato per una notte, pesato e infine trasferito nuovamente nel reattore di reazione. Al catalizzatore recuperato è stata aggiunta cellulosa fresca (100 mg) e H₂O (5 mL) ed è stata eseguita una nuova reazione. La sequenza complessiva è stata ripetuta per sei corse successive (cinque ricicli).

5.7 Conversione della cellulosa

La conversione della cellulosa ($C_{\text{Cellulosa}} \%$) è stata determinata considerando il peso della cellulosa utilizzata nella reazione ($m_{\text{cellulosa } 0}$) e il peso della cellulosa non reagita ($m_{\text{cellulosa}}$) contenuta nel solido recuperato dopo la reazione sul filtro insieme alla frazione del catalizzatore solido ($m_{\text{cellulosa}} = m_{\text{solido recuperato}} - m_{\text{catalizzatore}}$) secondo la seguente equazione:

$$C_{\text{Cellulosa}} \% = \frac{m_{\text{cellulosa } 0} - m_{\text{cellulosa}}}{m_{\text{cellulosa } 0}} \times 100$$

L'analisi e la quantificazione dei prodotti contenuti nei campioni è stata eseguita secondo un metodo validato da Barbaro et al.¹⁰⁶

5.8 Analisi dei prodotti

L'analisi quantitativa dei prodotti nella fase liquida è stata fatta secondo la seguente procedura. Ogni campione di soluzione acquosa raccolto al termine di ogni test è stato diluito 1:100 con acqua ultrapura (Elga Purelab Ultra System, High-Wycombe, Regno Unito) ed è stato utilizzato come standard interno il $^{13}\text{C}_6$ -levoglucosano marcato, aggiunto fino ad una concentrazione finale di 0.5 mg L^{-1} . La determinazione e la quantificazione di tutti i composti sono state eseguite utilizzando un cromatografo ionico (Thermo Scientific Dionex ICS-5000) accoppiato a uno spettrometro di massa a singolo quadrupolo (Thermo Scientific MSQ Plus). Il metodo cromatografico è stato eseguito utilizzando due metodi separati: (a) sette saccaridi (arabinosio, fruttosio, galattosio, glucosio, mannosio, ribosio, xilosio e saccarosio) e due polioli (eritritolo e maltitolo) sono stati separati utilizzando una colonna CarboPac PA10 (Thermo Scientific, $2 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$) equipaggiata con una precolonna CarboPac PA10 ($2 \times 50 \text{ mm}$). Il gradiente di idrossido di sodio, dato da un generatore di eluente (Thermo Scientific, Dionex ICS 5000EG), è stato il seguente: 0-3 min, 1 mM; 3-20 min gradiente da 10 a 20 mM; 20-45 min eluizione isocratica con 20 mM; 45-55 min, pulizia della colonna con 100 mM; 55-60 min, equilibrio a 1 mM. (b) La separazione dei polioli (mannitolo, ribitolo, sorbitolo, xilitolo e galattitolo) è stata eseguita utilizzando una colonna analitica CarboPac MA1 (Thermo Scientific, $2 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$) equipaggiata con una colonna AminoTrap ($2 \times 50 \text{ mm}$). Il

gradiente di idrossido di sodio è stato il seguente: 20 mM (0-23 min), 100 mM (23-43 min) e 20 mM (43-53 min). Il volume di iniezione per entrambi i metodi è stato di 50 μ L con un flusso di 0,25 mL min^{-1} . Per salvaguardare il filtro di massa la conducibilità data dalla presenza dell'NaOH è stata ridotta a circa 0.8 μ S tramite un soppressore (Thermo Scientific ASRS 500, 2 mm) applicando una corrente di 45 mA. Per ottimizzare la ionizzazione degli zuccheri nell'eluente acquoso, è stata aggiunta in postcolonna una soluzione di metanolo/ammoniaca (7%) con un flusso di 0,025 mL min^{-1} . Per la spettrometria di massa è stata utilizzata una sorgente ESI (electrospray ionization) in modalità negativa con una temperatura di 400 °C e una tensione dell'ago di -2500 V. L'analisi è stata effettuata in modalità single ion monitoring (SIM).

6 APPENDICE

6.1 Profili XRD Cellulosa

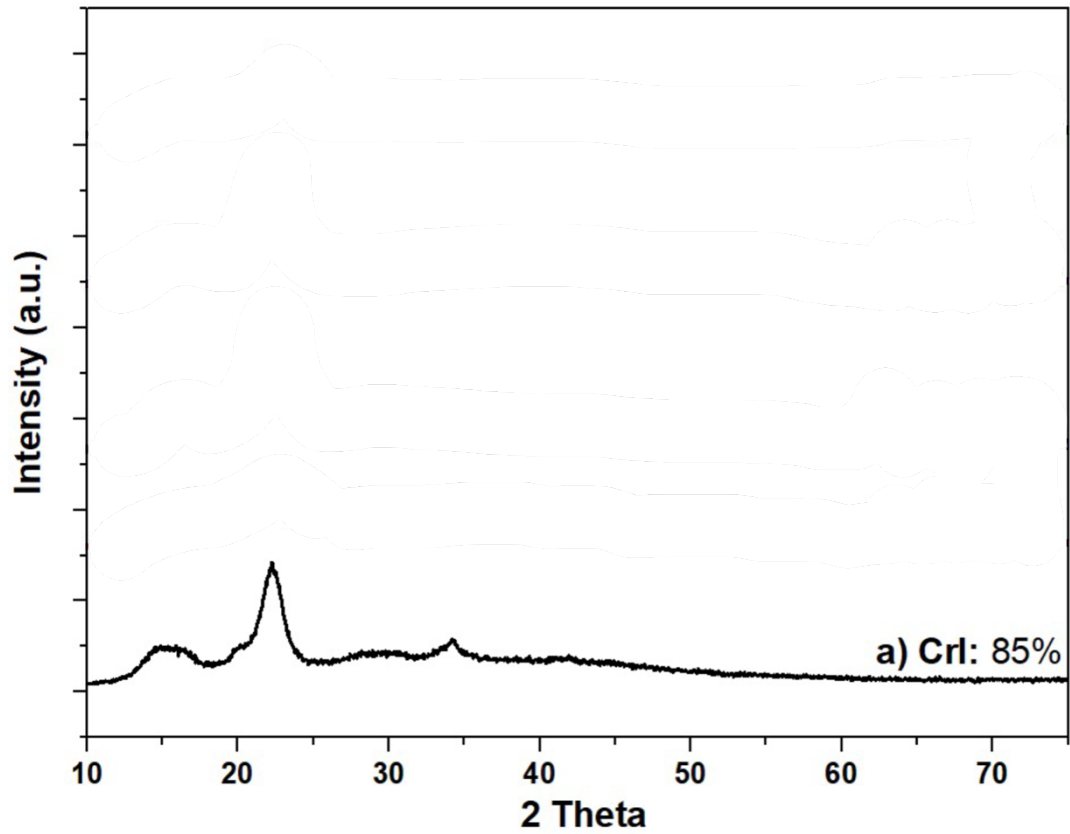


Figura 16. Profilo XRD Cellulosa microcristallina

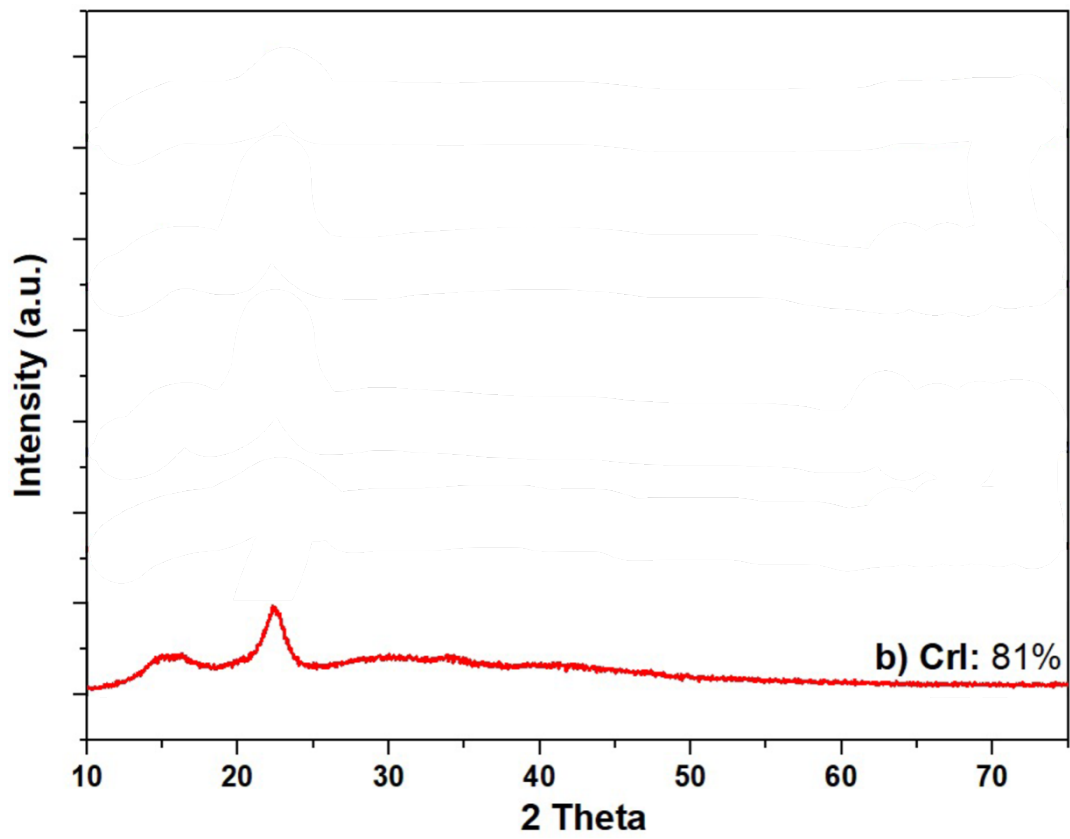


Figura 17. Profilo XRD Cellulosa microcristallina dopo 18h a 220°C

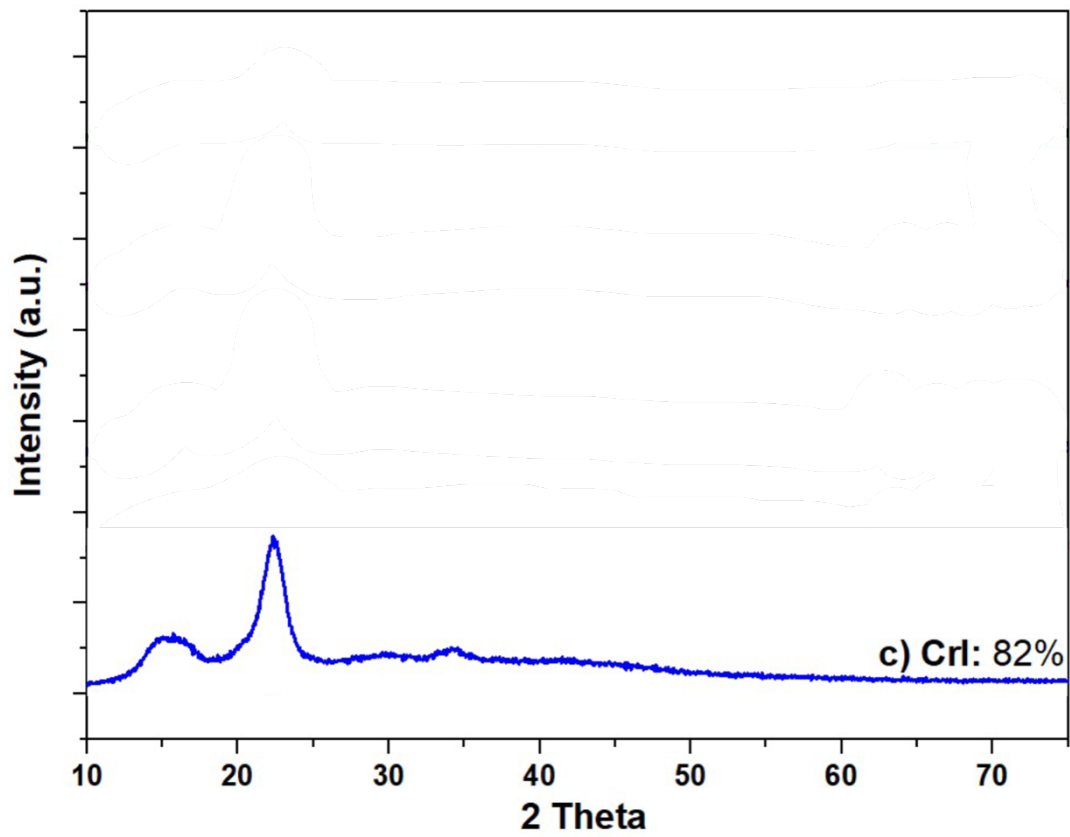


Figura 18. Profilo XRD Cellulosa microcristallina dopo 18h a 220°C con 40 bar di CO₂

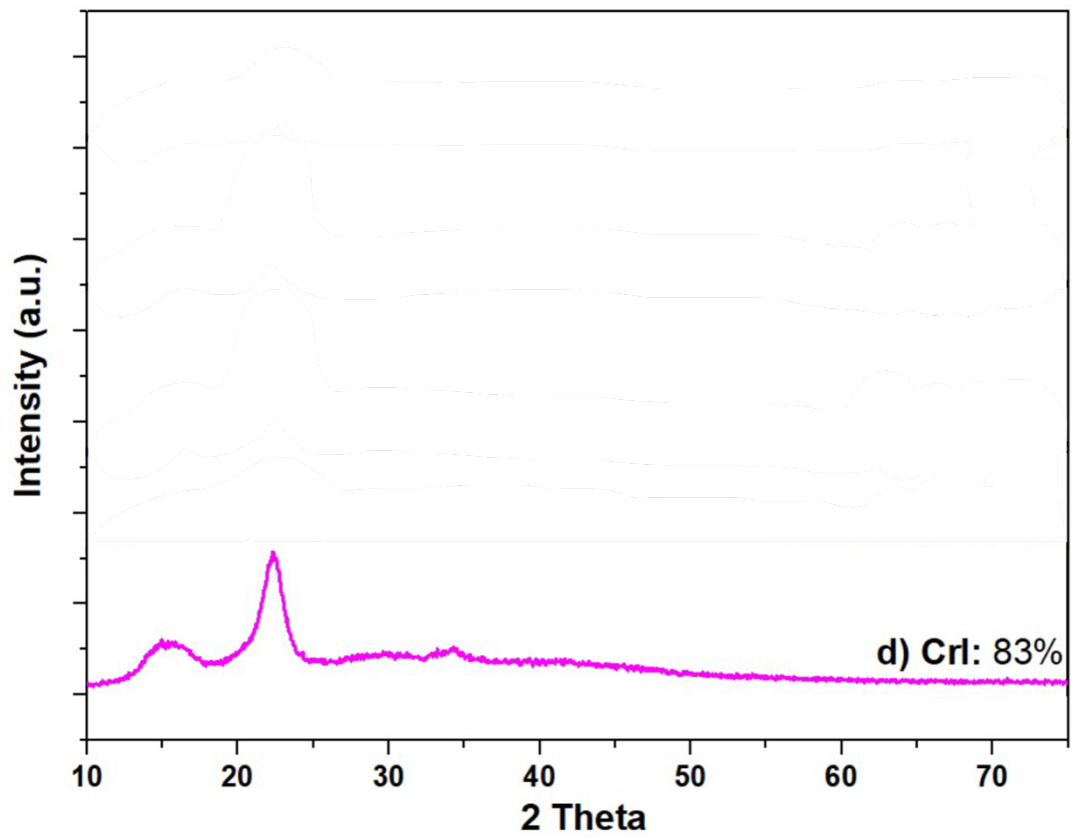


Figura 19. Profilo XRD Cellulosa microcristallina dopo 18h a 220° C con 30 bar di H₂

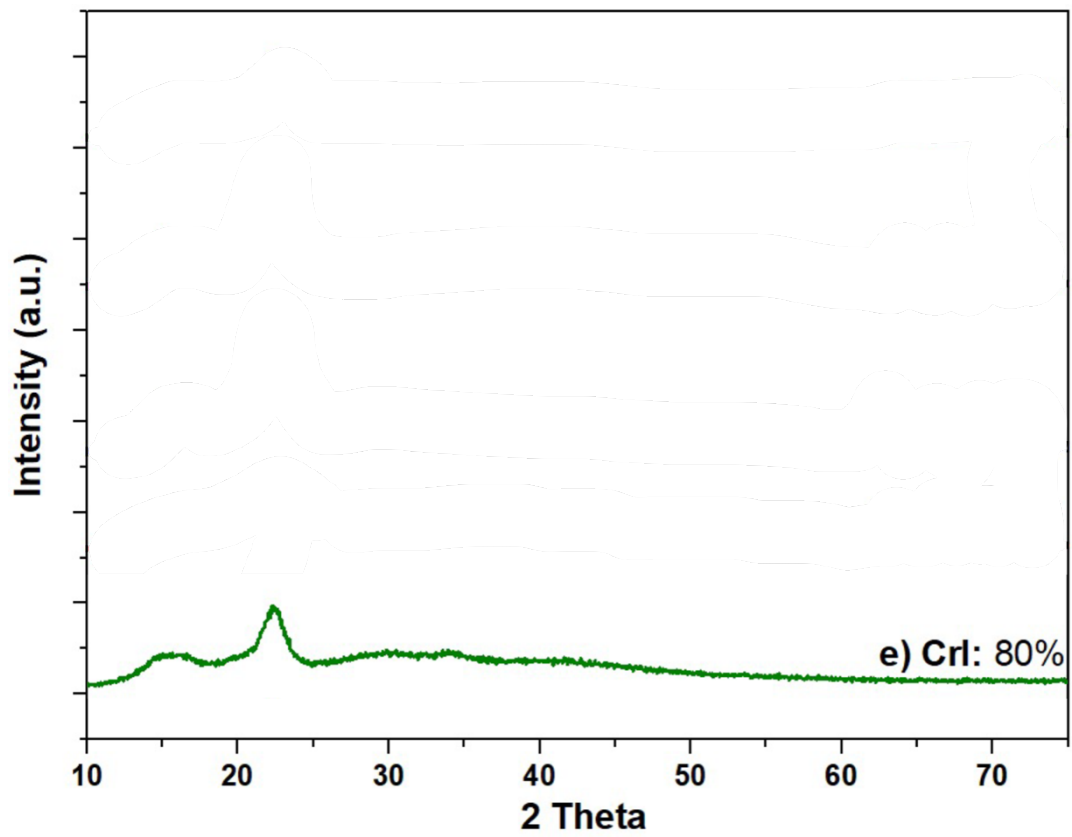


Figura 20. Profilo XRD Cellulosa microcristallina dopo 18 ore a 220 °C con 40 bar di CO₂ e 30 bar di H₂.

6.2 Cromatogrammi

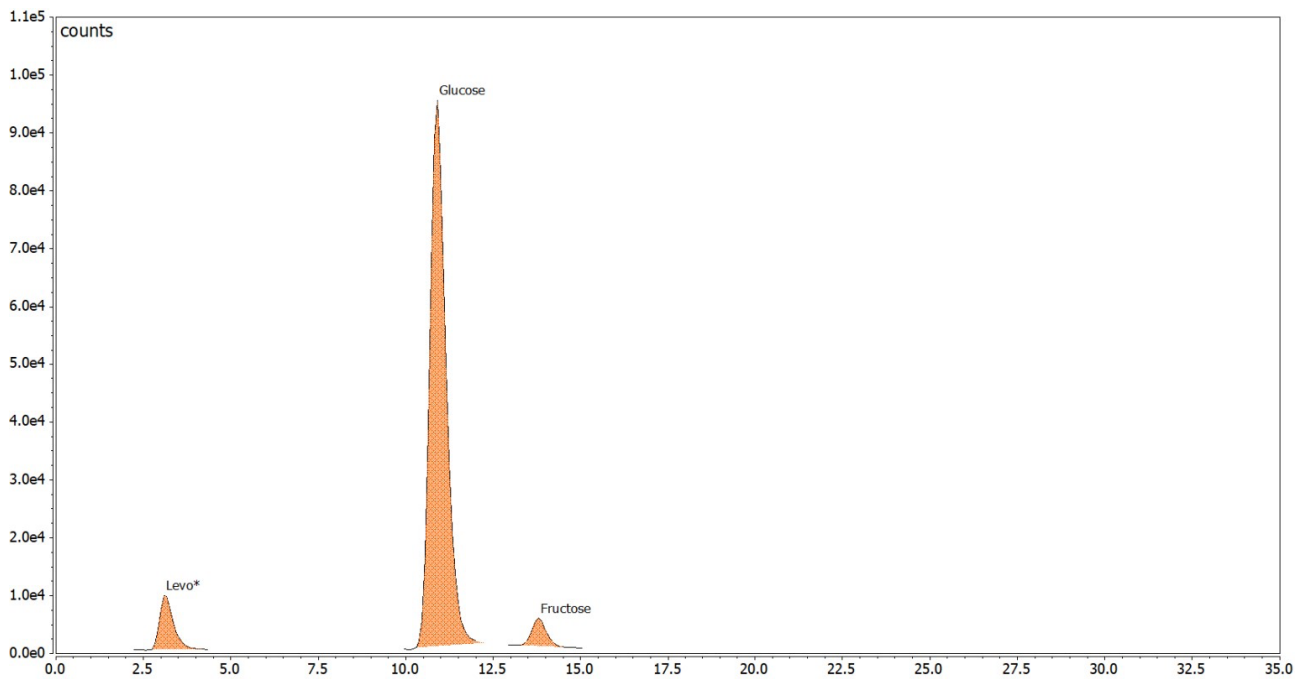


Figura 21. Cromatogramma dei prodotti ottenuti dalla reazione di idrolisi assistita da CO_2 del D-maltosio condotta nelle migliori condizioni di reazione (150 °C, 40 bar CO_2 , 12 ore)

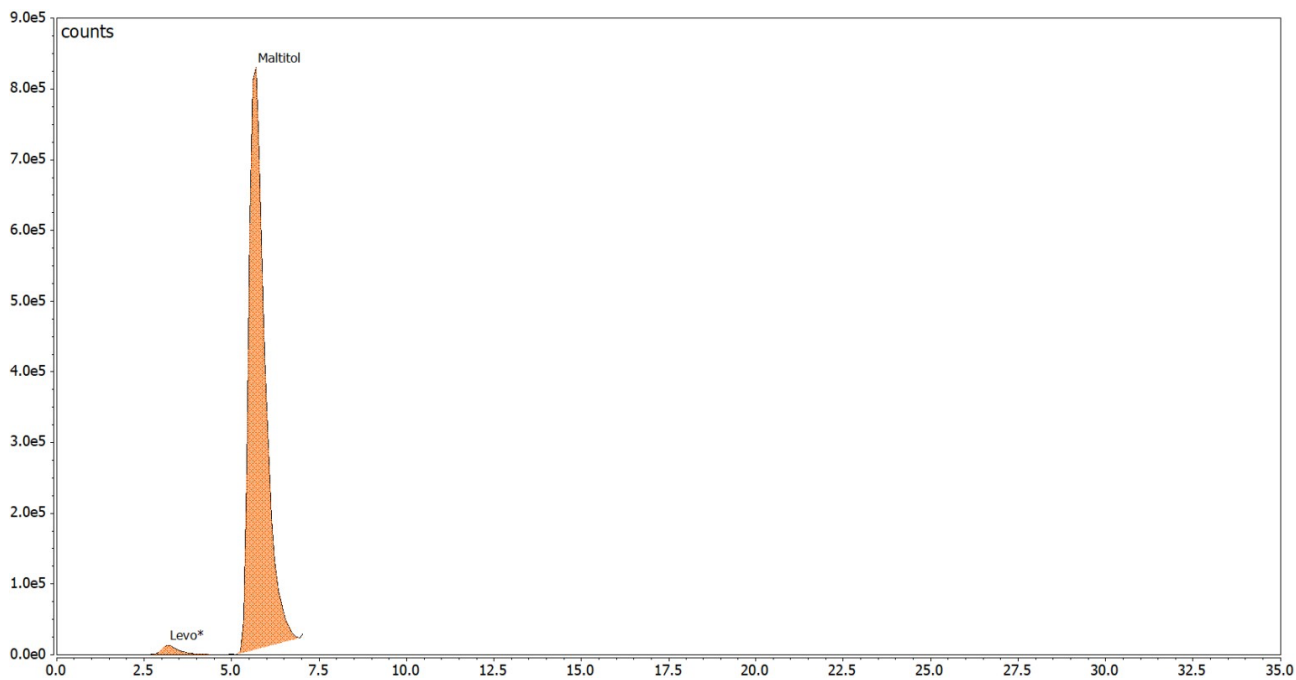


Figura 22. Cromatogramma dei prodotti ottenuti dalla reazione di idrogenazione del D-maltosio condotta nelle migliori condizioni di reazione (100 °C, 20 bar H_2 , 1 ora)

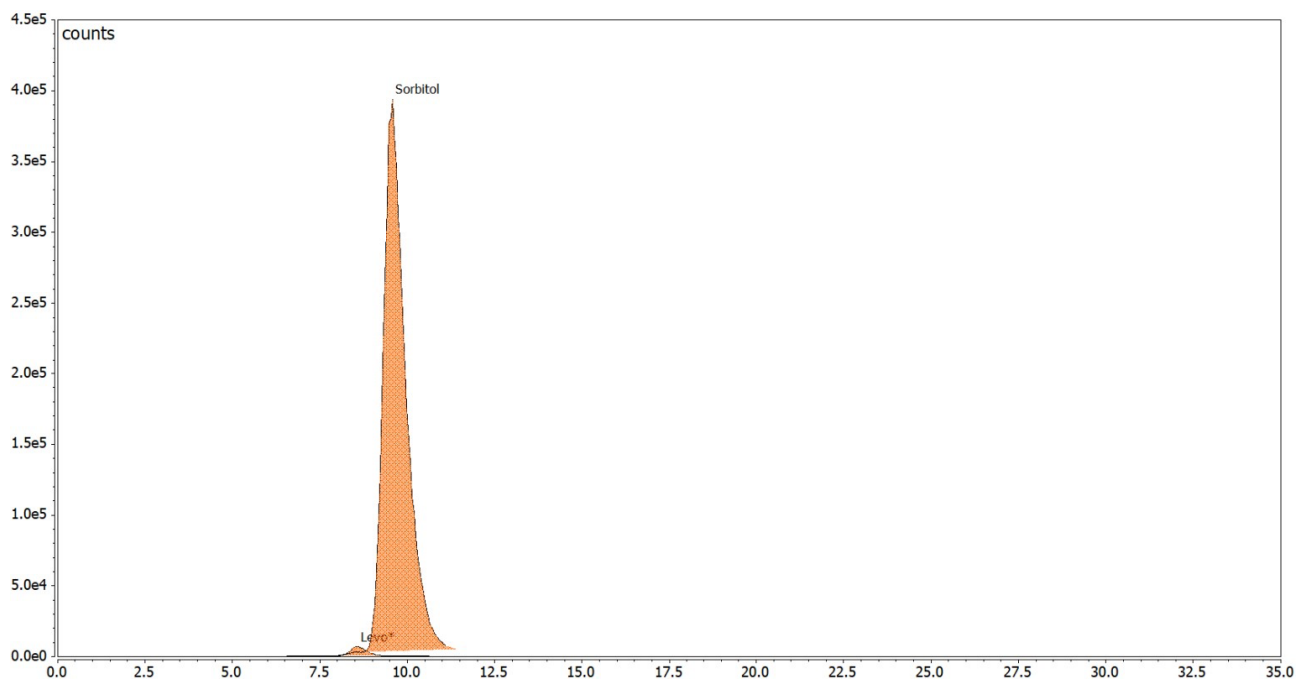


Figura 23. Cromatogramma dei prodotti ottenuti dalla reazione di idrogenazione assistita da CO₂ del D-maltosio condotta nelle migliori condizioni di reazione (170 °C, 40 bar CO₂, 30 bar H₂, 24 ore). (Cromatogramma ottenuto con colonna analitica CarboPac MA1)

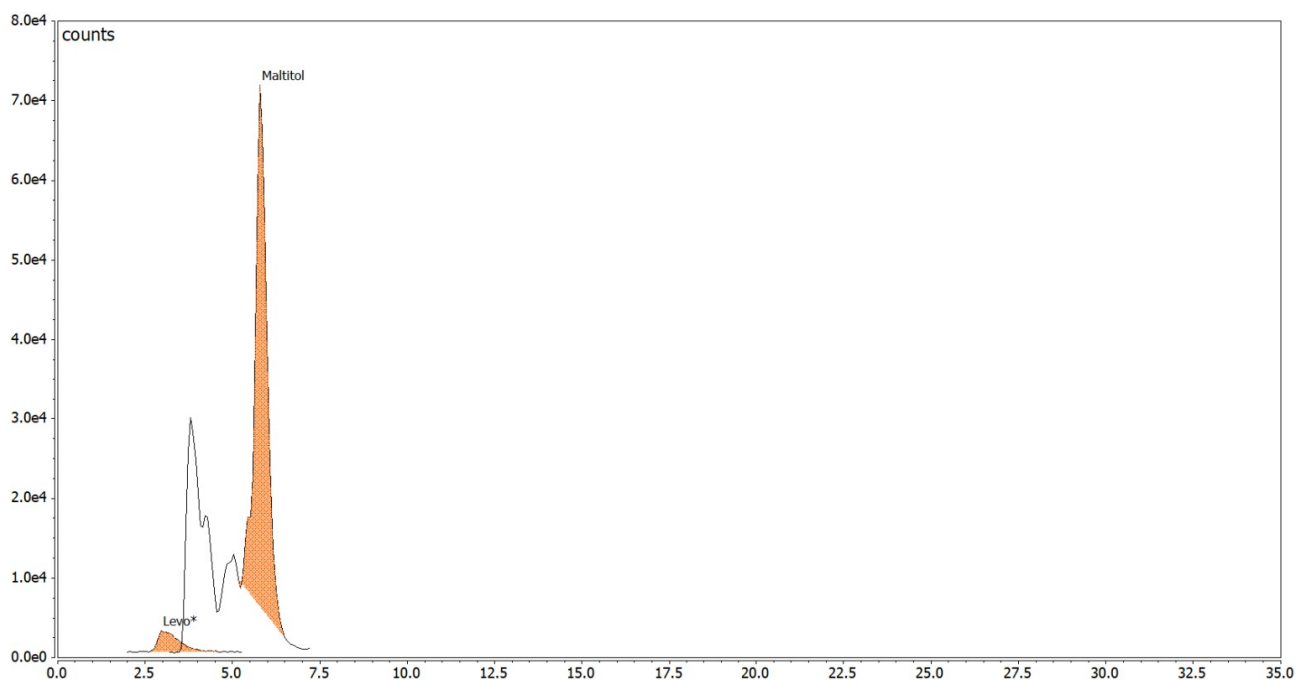


Figura 24. Cromatogramma dei prodotti ottenuti dalla reazione di idrogenazione assistita da CO₂ del D-maltosio condotta nelle migliori condizioni di reazione (170 °C, 40 bar CO₂, 30 bar H₂, 24 ore). (Cromatogramma ottenuto con colonna CarboPac PA10). Il fronting a sinistra del picco del maltitolo è dovuto a interferenti presenti nella matrice

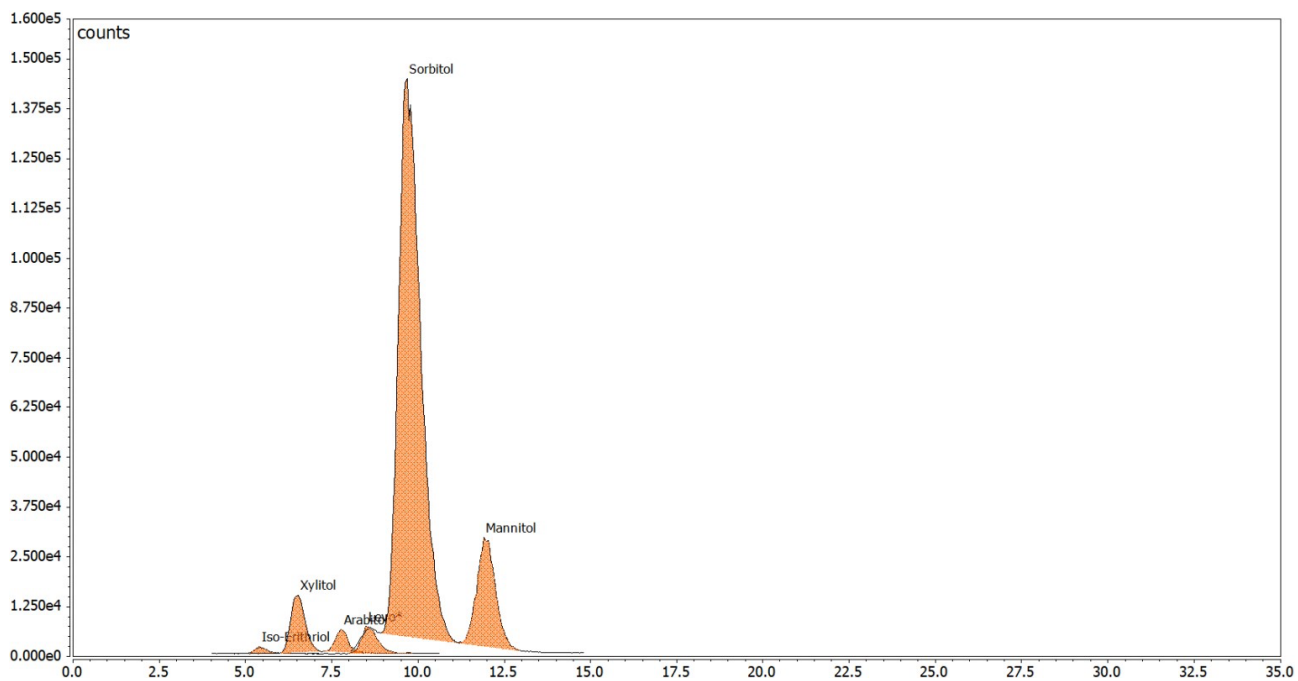


Figura 25. Cromatogramma dei prodotti ottenuti dalla reazione di idrogenazione assistita da CO₂ della cellulosa condotta nelle migliori condizioni di reazione (220 °C, 40 bar CO₂, 30 bar H₂, 24 ore)

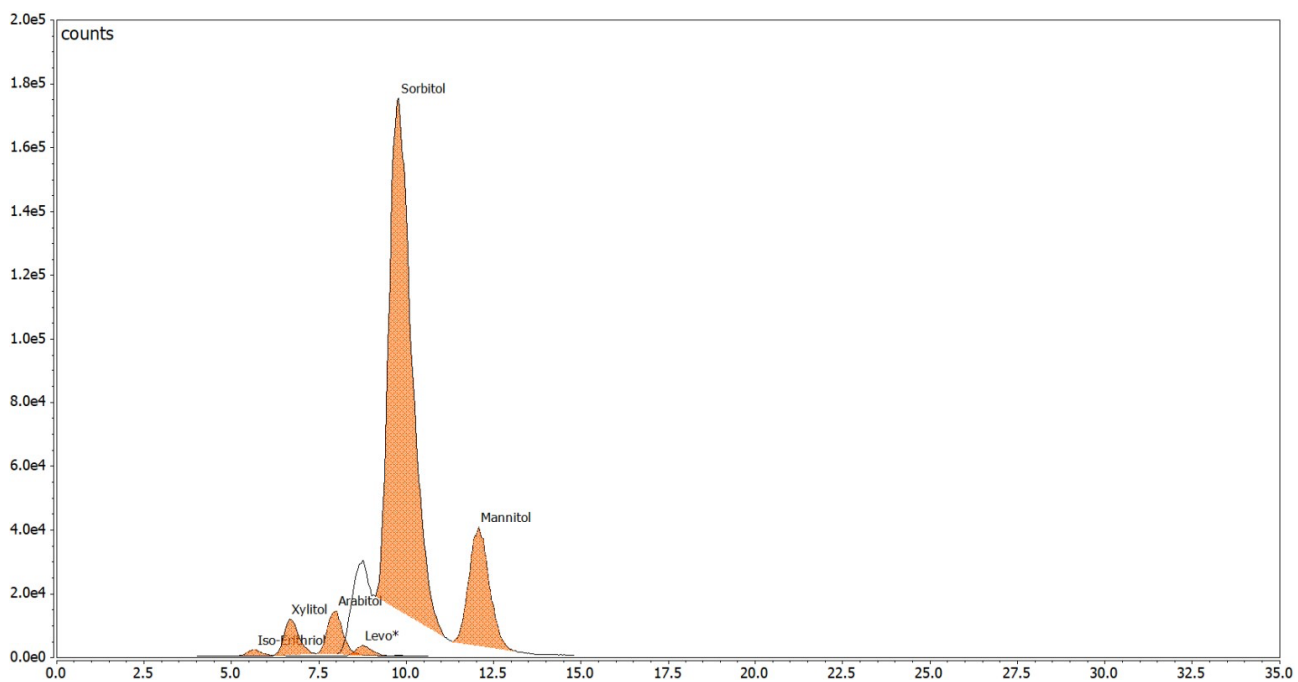


Figura 26. Cromatogramma dei prodotti ottenuti dall'ultimo riciclo della reazione di idrogenazione assistita da CO₂ della cellulosa condotta nelle migliori condizioni di reazione (220 °C, 40 bar CO₂, 30 bar H₂, 24 ore)

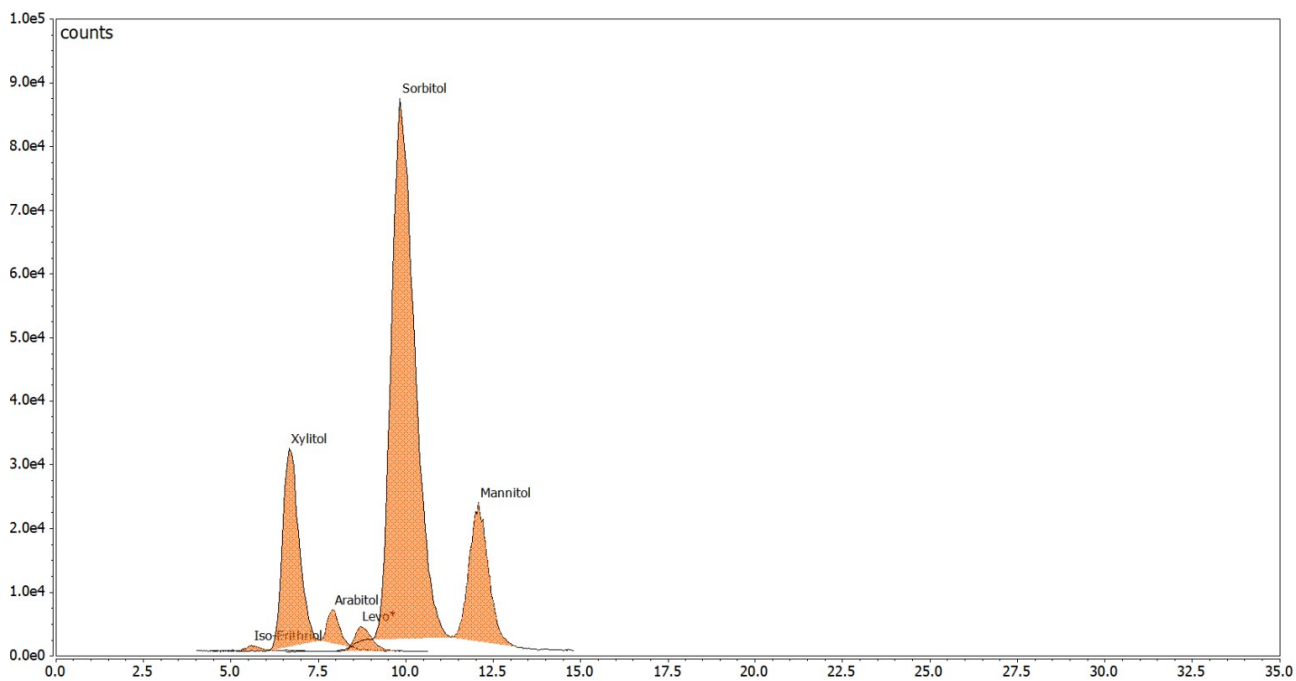


Figura 27. Cromatogramma dei prodotti ottenuti dalla reazione di idrogenazione assistita da CO_2 della carta da filtro condotta nelle seguenti condizioni di reazione: 220 °C, 40 bar CO_2 , 30 bar H_2 , 24 ore

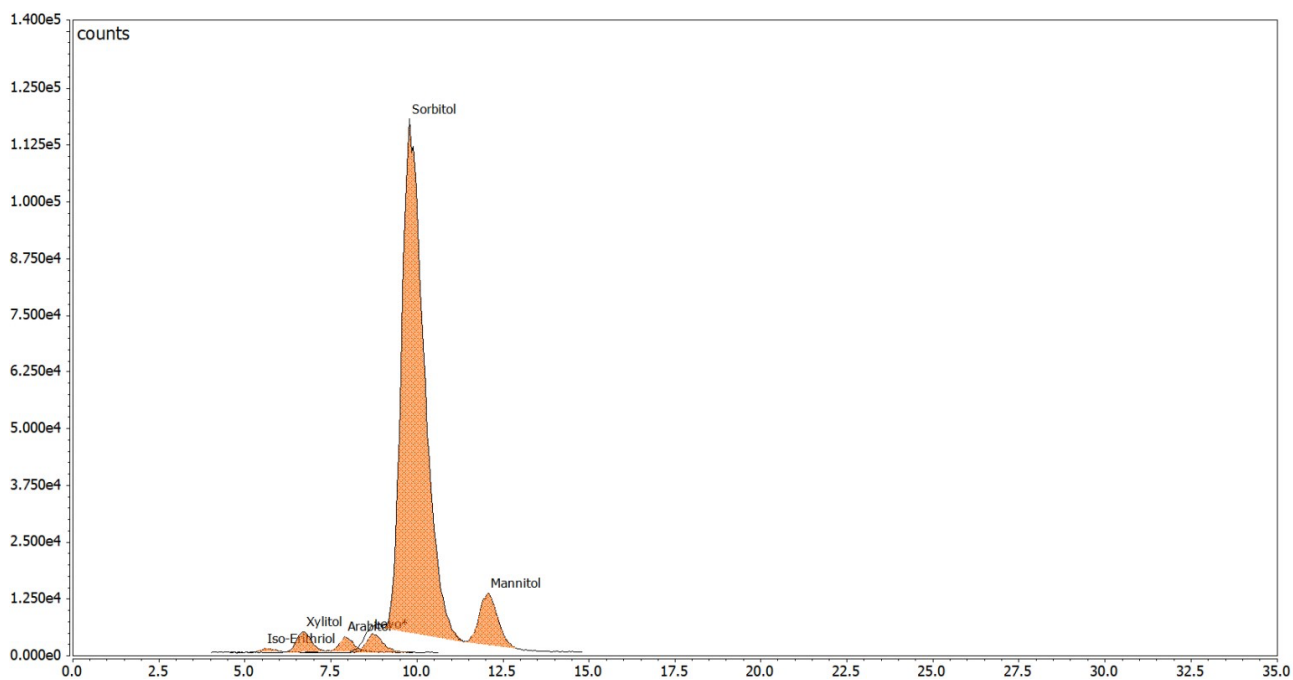


Figura 28. Cromatogramma dei prodotti ottenuti dalla reazione di idrogenazione assistita da CO_2 del cotone idrofilo condotta nelle seguenti condizioni di reazione: 220 °C, 40 bar CO_2 , 30 bar H_2 , 24 ore

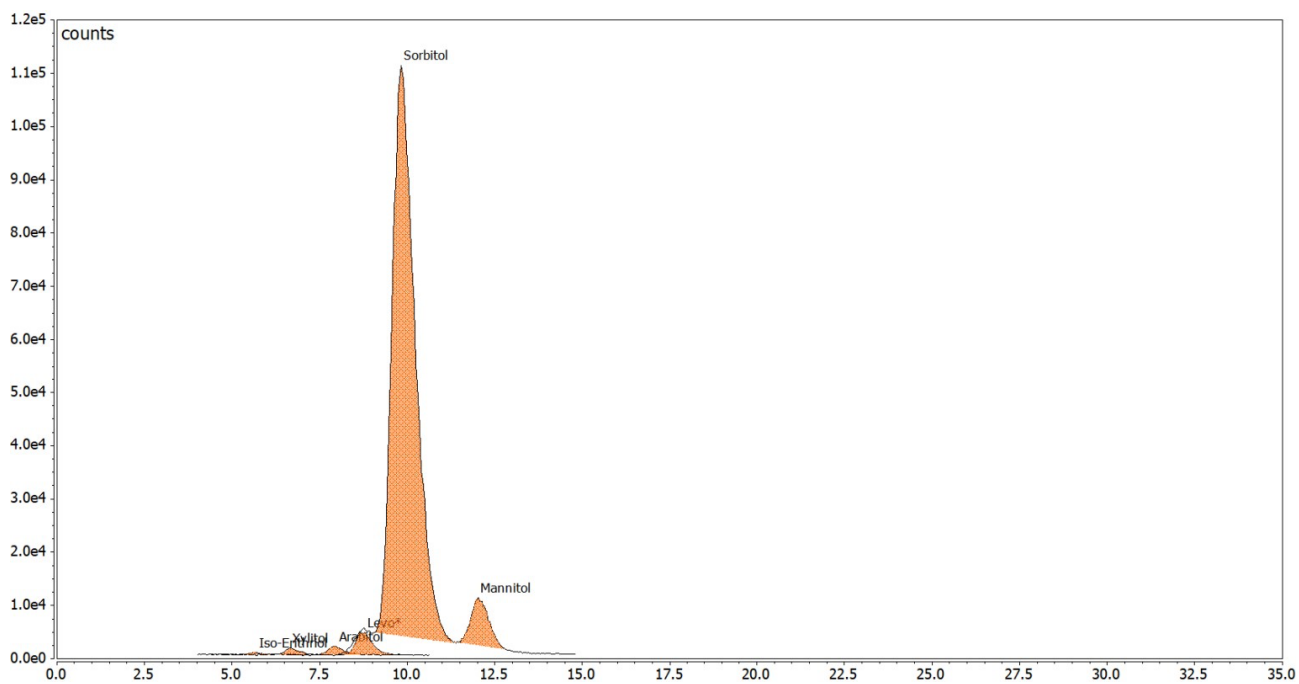


Figura 29. Cromatogramma dei prodotti ottenuti dalla reazione di idrogenazione assistita da CO₂ della fibra di cotone condotta nelle seguenti condizioni di reazione: 220 °C, 40 bar CO₂, 30 bar H₂, 24 ore

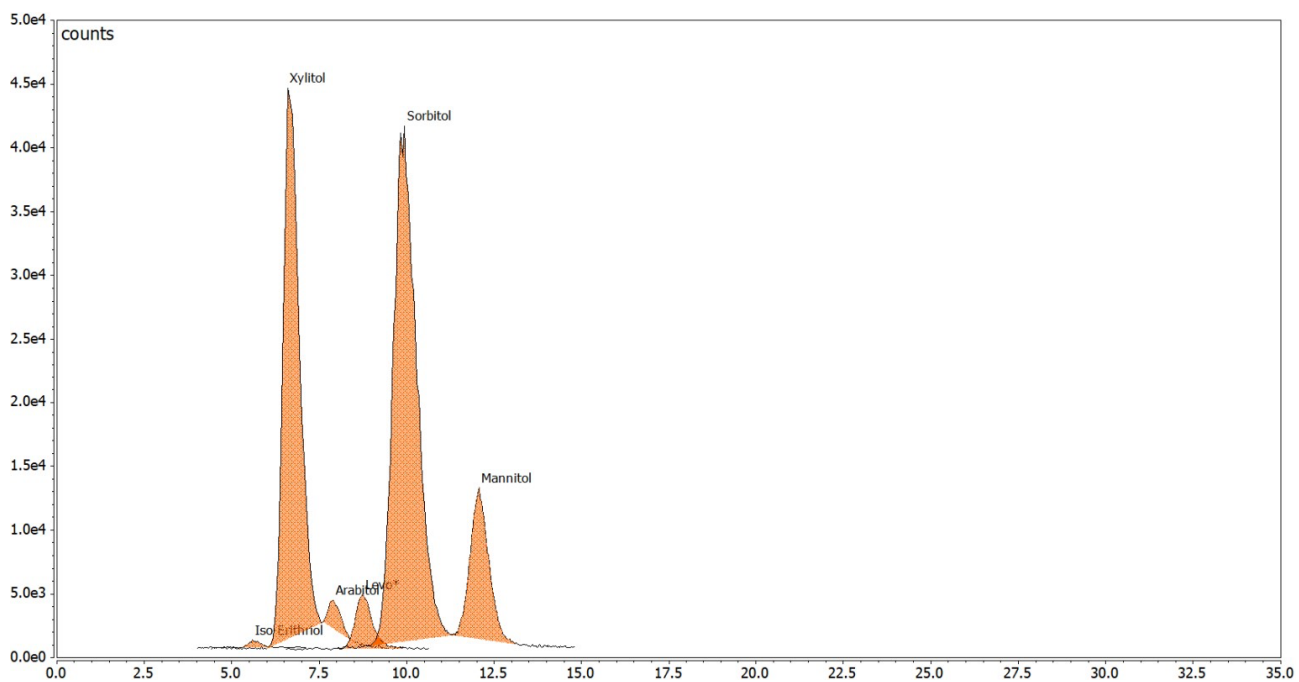


Figura 30. Cromatogramma dei prodotti ottenuti dalla reazione di idrogenazione assistita da CO₂ della scatola di cartone per la pizza condotta nelle seguenti condizioni di reazione: 220 °C, 40 bar CO₂, 30 bar H₂, 24 ore

7 BIBLIOGRAFIA

1. Ge, X., Xu, F. & Li, Y. Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Recent progress and perspectives. *Bioresource Technology* vol. 205 239–249 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.050> (2016).
2. de Vries, J. G. Green Syntheses of Heterocycles of Industrial Importance. 5-Hydroxymethylfurfural as a Platform Chemical. *Adv Heterocycl Chem* **121**, 247–293 (2017).
3. Bozell, J. J. *Chemicals and Materials from Renewable Resources*. vol. 12 <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (2022).
4. Bajpai, P. Structure of Lignocellulosic Biomass. in 7–12 (2016). doi:10.1007/978-981-10-0687-6_2.
5. Moncada B, J., Aristizábal M, V. & Cardona A, C. A. Design strategies for sustainable biorefineries. *Biochem Eng J* **116**, 122–134 (2016).
6. Program, B., Werpy, T. & Petersen, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Produced by the Staff at Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) National Renewable Energy Laboratory (NREL) Office of Biomass Program (EERE) For the Office of the Energy Efficiency and Renewable Energy*.
7. Bozell, J. J. & Petersen, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “top 10” revisited. *Green Chemistry* **12**, 539–55 (2010).
8. Hahn-Hägerdal, B., Galbe, M., Gorwa-Grauslund, M.-F., Lidén, G. & Zacchi, G. Bio-ethanol—the fuel of tomorrow from the residues of today. *Trends Biotechnol* **24**, 549–556 (2006).
9. Rosatella, A. A., Simeonov, S. P., Frade, R. F. M. & Afonso, C. A. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green chemistry* **13**, 754–793 (2011).
10. Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J. & Lindner, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry* **10**, 13–30 (2008).

11. Inkinen, S., Hakkarainen, M., Albertsson, A.-C. & Södergård, A. From lactic acid to poly (lactic acid)(PLA): characterization and analysis of PLA and its precursors. *Biomacromolecules* **12**, 523–532 (2011).
12. Silveira, M. & Jonas, R. The biotechnological production of sorbitol. *Appl Microbiol Biotechnol* **59**, 400–408 (2002).
13. Taylor, R. L. Sorbitol from glucose by electrolytic reduction. *Chemical and Metallurgical Engineering* **44**, 588–591 (1937).
14. Ochoa-Gómez, J. R. & Roncal, T. Production of Sorbitol from Biomass. in 265–309 (2017). doi:10.1007/978-981-10-4172-3_9.
15. Grand View Research. Global sorbitol market. <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-sorbitol-market>.
16. Guo, X. *et al.* Conversion of biomass-derived sorbitol to glycols over carbon-materials supported Ru-based catalysts. *Sci Rep* **5**, 16451 (2015).
17. Bersot, J. C. *et al.* Efficiency Increase of Poly (ethylene terephthalate-co-isosorbide terephthalate) Synthesis using Bimetallic Catalytic Systems. *Macromol Chem Phys* **212**, 2114–2120 (2011).
18. Rose, M. & Palkovits, R. Isosorbide as a renewable platform chemical for versatile applications—quo vadis? *ChemSusChem* **5**, 167–176 (2012).
19. Fenouillot, F., Rousseau, A., Colomines, G., Saint-Loup, R. & Pascault, J.-P. Polymers from renewable 1, 4: 3, 6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review. *Prog Polym Sci* **35**, 578–622 (2010).
20. Murdan, S., Gregoriadis, G. & Florence, A. T. Novel sorbitan monostearate organogels. *J Pharm Sci* **88**, 608–614 (1999).
21. Dusselier, M., van Wouwe, P., Dewaele, A., Makshina, E. & Sels, B. F. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis. *Energy Environ Sci* **6**, 1415–1442 (2013).
22. Pappenberger, G. & Hohmann, H.-P. Industrial production of L-ascorbic acid (vitamin C) and D-isoascorbic acid. *Biotechnology of food and feed additives* 143–188 (2014).

23. Huber, G. W. & Dumesic, J. A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catal Today* **111**, 119–132 (2006).
24. Petrović, Z. S., Javni, I. & Ionescu, M. Biological oils as precursors to novel polymeric materials. *J Renew Mater* **1**, 167–186 (2013).
25. Weng, Y. *et al.* Jet-fuel range hydrocarbons from biomass-derived sorbitol over Ni-HZSM-5/SBA-15 catalyst. *Catalysts* **5**, 2147–2160 (2015).
26. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P. & Bohn, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 44 3358–3393 Preprint at <https://doi.org/10.1002/anie.200460587> (2005).
27. Heinze, T. & Liebert, T. Celluloses and polyoses/hemicelluloses. *Polymer science: a comprehensive reference* **10**, 83–152 (2012).
28. Young, R. A. *Comparison of the cellulose pulps properties of chemical*. *CELLULOSE* vol. 1 (1994).
29. Sixta, H., Süß, H., Potthast, A., Schwanninger, M. & Krotscheck, A. W. Pulp Bleaching: Sections 7.1–7.3. 5. *Handbook of pulp* 609–708 (2006).
30. Hon, D. N.-S. Cellulose and its derivatives: structures, reactions, and medical uses. in *Polysaccharides in medicinal applications* 87–105 (Routledge, 2017).
31. Eichhorn, S. J. *et al.* *Review Current international research into cellulosic fibres and composites*.
32. Vandamme, E. J., de Baets, S., Vanbaelen, A., Joris, K. & de Wulf, P. Improved production of bacterial cellulose and its application potential. *Polym Degrad Stab* **59**, 93–99 (1998).
33. Jonas, R. & Farah, L. F. Production and application of microbial cellulose. *Polym Degrad Stab* **59**, 101–106 (1998).
34. Rao, V. S. R., Sundararajan, P. R., Ramakrishnan, C. & Ramachandran, G. N. Conformational studies of amylose. in *Conformation of biopolymers* 721–737 (Elsevier, 1967).
35. Krässig, H. *Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity* Gordon and Breach Sci. Publishers, Switzerland (1993).

36. Kondo, T. The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives. *J Polym Sci B Polym Phys* **35**, 717–723 (1997).
37. Liang, C. Y. & Marchessault, R. H. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen bonds in native celluloses. *Journal of polymer science* **37**, 385–395 (1959).
38. Michell, A. J. Second derivative Ft-ir spectra of celluloses I and II and related mono-and oligo-saccharides. *Carbohydr Res* **173**, 185–195 (1988).
39. Kamide, K., Okajima, K., Kowsaka, K. & Matsui, T. CP/MASS 13C NMR spectra of cellulose solids: an explanation by the intramolecular hydrogen bond concept. *Polym J* **17**, 701–706 (1985).
40. Kato, K. L. & Cameron, R. E. A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. *Cellulose* **6**, 23–40 (1999).
41. Wada, M., Chanzy, H., Nishiyama, Y. & Langan, P. Cellulose III crystal structure and hydrogen bonding by synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Macromolecules* **37**, 8548–8555 (2004).
42. Tashiro, K. & Kobayashi, M. *Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds*. (1991).
43. Heinze, T. Cellulose: structure and properties. *Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials* 1–52 (2016).
44. Huber, G. W., Chheda, J. N., Barrett, C. J. & Dumesic, J. A. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science (1979)* **308**, 1446–1450 (2005).
45. Holm, M. S., Saravanamurugan, S. & Taarning, E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts. *Science (1979)* **328**, 602–605 (2010).
46. Kobayashi, H., Komanoya, T., Guha, S. K., Hara, K. & Fukuoka, A. Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis. *Appl Catal A Gen* **409**, 13–20 (2011).
47. Li, J., Li, J. & Zhu, Q. Carbon deposition and catalytic deactivation during CO₂ reforming of CH₄ over Co/MgO catalyst. *Chin J Chem Eng* **26**, 2344–2350 (2018).

48. García, B., Moreno, J., Morales, G., Melero, J. A. & Iglesias, J. Production of sorbitol via catalytic transfer hydrogenation of Glucose. *Applied Sciences* **10**, 1843 (2020).
49. Li, Z., Liu, Y., Liu, C., Wu, S. & Wei, W. Direct conversion of cellulose into sorbitol catalyzed by a bifunctional catalyst. *Bioresour Technol* **274**, 190–197 (2019).
50. Zhang, G., Chen, T., Zhang, Y., Liu, T. & Wang, G. Effective conversion of cellulose to sorbitol catalyzed by mesoporous carbon supported ruthenium combined with zirconium phosphate. *Catal Letters* **150**, 2294–2303 (2020).
51. Rey-Raap, N., Ribeiro, L. S., de Melo Orfao, J. J., Figueiredo, J. L. & Pereira, M. F. R. Catalytic conversion of cellulose to sorbitol over Ru supported on biomass-derived carbon-based materials. *Appl Catal B* **256**, 117826 (2019).
52. Gromov, N. v. *et al.* One-pot synthesis of sorbitol via hydrolysis-hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-containing composites. *Bioresour Technol* **319**, (2021).
53. Zhao, Y., Lu, W.-J., Wang, H.-T. & Yang, J.-L. Fermentable hexose production from corn stalks and wheat straw with combined supercritical and subcritical hydrothermal technology. *Bioresour Technol* **100**, 5884–5889 (2009).
54. Ehara, K. & Saka, S. Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water, and their combined treatments. *Journal of wood science* **51**, 148–153 (2005).
55. Ni, J. *et al.* A novel facile two-step method for producing glucose from cellulose. *Bioresour Technol* **137**, 106–110 (2013).
56. Harmer, M. A., Fan, A., Liauw, A. & Kumar, R. K. A new route to high yield sugars from biomass: phosphoric–sulfuric acid. *Chemical Communications* 6610–6612 (2009).
57. Shuai, L. & Pan, X. Hydrolysis of cellulose by cellulase-mimetic solid catalyst. *Energy Environ Sci* **5**, 6889–6894 (2012).
58. van de Vyver, S. *et al.* Sulfonated silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose. *Green Chemistry* **12**, 1560–1563 (2010).
59. Pang, J., Wang, A., Zheng, M. & Zhang, T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures. *Chemical Communications* **46**, 6935–6937 (2010).

60. Jeong, T.-S., Kim, Y.-S. & Oh, K.-K. A kinetic assessment of glucose production from pretreated *Gelidium amansii* by dilute acid hydrolysis. *Renew Energy* **42**, 207–211 (2012).
61. Kupiainen, L., Ahola, J. & Tanskanen, J. Hydrolysis of organosolv wheat pulp in formic acid at high temperature for glucose production. *Bioresour Technol* **116**, 29–35 (2012).
62. Gericke, D. *et al.* Green catalysis by nanoparticulate catalysts developed for flow processing? Case study of glucose hydrogenation. *RSC Adv* **5**, 15898–15908 (2015).
63. Burkhard Kusserow, Sabine Schimpf & Peter Claus*. Hydrogenation of Glucose to Sorbitol over Nickel and Ruthenium Catalysts. *Adv. Synth. Catal.* 289–299 (2003).
64. Li, H., Li, H. & Deng, J.-F. Glucose hydrogenation over Ni-B/SiO₂ amorphous alloy catalyst and the promoting effect of metal dopants. *Catal Today* **74**, 53–63 (2002).
65. Li, H., Wang, W. & Deng, J. F. Glucose hydrogenation to sorbitol over a skeletal Ni-P amorphous alloy catalyst (Raney Ni-P). *J Catal* **191**, 257–260 (2000).
66. Déchamp, N., Gamez, A., Perrard, A. & Gallezot, P. Kinetics of glucose hydrogenation in a trickle-bed reactor. *Catal Today* **24**, 29–34 (1995).
67. Wisniak, J., Hershkowitz, M. & Stein, S. Hydrogenation of xylose over platinum group catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **13**, 232–236 (1974).
68. Wisnlak, J. & Simon, R. Hydrogenation of glucose, fructose, and their mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **18**, 50–57 (1979).
69. van Gorp, K., Boerman, E., Cavenaghi, C. v & Berben, P. H. Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production. *Catal Today* **52**, 349–361 (1999).
70. Heinen, A. W., Peters, J. A. & van Bekkum, H. Hydrogenation of fructose on Ru/C catalysts. *Carbohydr Res* **328**, 449–457 (2000).
71. Arena, B. J. Deactivation of ruthenium catalysts in continuous glucose hydrogenation. *Appl Catal A Gen* **87**, 219–229 (1992).
72. Gallezot, P., Nicolaus, N., Fi, G., Fuertes, P. & Perrard, A. *Glucose Hydrogenation on Ruthenium Catalysts in a Trickle-Bed Reactor. JOURNAL OF CATALYSIS* vol. 180 (1998).

73. Hoffer, B. W. *et al.* The role of the active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol. *Appl Catal A Gen* **253**, 437–452 (2003).
74. Dhepe, P. L. & Fukuoka, A. Cracking of cellulose over supported metal catalysts. *Catalysis Surveys from Asia* **11**, 186–191 (2007).
75. Fukuoka, A. & Dhepe, P. L. Sustainable green catalysis by supported metal nanoparticles. *The Chemical Record* **9**, 224–235 (2009).
76. Jollet, V. *et al.* Non-catalyzed and Pt/ γ -Al₂O₃-catalyzed hydrothermal cellulose dissolution–conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose. *Green chemistry* **11**, 2052–2060 (2009).
77. Zhang, J., Li, J., Wu, S.-B. & Liu, Y. Advances in the catalytic production and utilization of sorbitol. *Ind Eng Chem Res* **52**, 11799–11815 (2013).
78. Zhu, S. *et al.* Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: A mini-review. *Green Chemistry* **8**, 325–327 (2006).
79. Ignatyev, I. A., van Doorslaer, C., Mertens, P. G. N., Binnemans, K. & de Vos, D. E. Reductive Splitting of Cellulose in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials* **3**, 91–96 (2010).
80. Zhu, Y. *et al.* Conversion of Cellulose to Hexitols Catalyzed by Ionic Liquid-Stabilized Ruthenium Nanoparticles and a Reversible Binding Agent. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials* **3**, 67–70 (2010).
81. Yinghuai, Z. *et al.* Ruthenium (0) nanoparticle-catalyzed isotope exchange between ¹⁰B and ¹¹B nuclei in decaborane (14). *J Am Chem Soc* **129**, 6507–6512 (2007).
82. Chamblee, T. S., Weikel, R. R., Nolen, S. A., Liotta, C. L. & Eckert, C. A. Reversible in situ acid formation for β -pinene hydrolysis using CO₂ expanded liquid and hot water. *Green Chemistry* **6**, 382–386 (2004).
83. Partington, J. R. Joan Baptista van Helmont. *Ann Sci* **1**, 359–384 (1936).
84. Sir Harold Hartley. Antoine Laurent Lavoisier. (1946).
85. Agency, U. S. E. P. Overview of Greenhouse Gases: Carbon Dioxide Emissions. (2019).

86. Solomon, S., Plattner, G.-K., Knutti, R. & Friedlingstein, P. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proceedings of the national academy of sciences* **106**, 1704–1709 (2009).
87. Anastas, P. & Eghbali, N. Green chemistry: principles and practice. *Chem Soc Rev* **39**, 301–312 (2010).
88. Gang, Z., Huan-Feng, J. & Ming-Cai, C. Chemical reactions in supercritical carbon dioxide. *Arkivoc* vol. 2003 191–198 Preprint at <https://doi.org/10.1039/b212220k> (2003).
89. Peter Van Walsum, G. *Carbonic Acid Severity Function 317 Severity Function Describing the Hydrolysis of Xylan Using Carbonic Acid. Applied Biochemistry and Biotechnology* vol. 91 (2001).
90. Toews, K. L., Shroll, R. M., Wai, C. M. & Smart, N. G. pH-defining equilibrium between water and supercritical CO₂. Influence on SFE of organics and metal chelates. *Anal Chem* **67**, 4040–4043 (1995).
91. Girotra, P., Singh, S. K. & Nagpal, K. Supercritical fluid technology: A promising approach in pharmaceutical research. *Pharmaceutical Development and Technology* vol. 18 22–38 Preprint at <https://doi.org/10.3109/10837450.2012.726998> (2013).
92. Wisniak, J. & Simon, R. *Hydrogenation of Glucose, Fructose, and Their Mixtures. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev* vol. 18 <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (1979).
93. Michel, C. & Gallezot, P. Why is ruthenium an efficient catalyst for the aqueous-phase hydrogenation of biosourced carbonyl compounds? *Acs Catalysis* vol. 5 4130–4132 Preprint at (2015).
94. Michel, C. *et al.* Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: A joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone. *Chemical Communications* **50**, 12450–12453 (2014).
95. Luo, C., Wang, S. & Liu, H. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water. *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 7636–7639 (2007).
96. Sasaki, M., Adschiri, T. & Arai, K. Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub-and supercritical water. *AIChE Journal* **50**, 192–202 (2004).

97. Zhu, W. *et al.* Efficient hydrogenolysis of cellulose into sorbitol catalyzed by a bifunctional catalyst. *Green Chemistry* **16**, 1534–1542 (2014).
98. Han, J. W. & Lee, H. Direct conversion of cellulose into sorbitol using dual-functionalized catalysts in neutral aqueous solution. *Catal Commun* **19**, 115–118 (2012).
99. Xi, J. *et al.* Direct conversion of cellulose into sorbitol with high yield by a novel mesoporous niobium phosphate supported Ruthenium bifunctional catalyst. *Appl Catal A Gen* **459**, 52–58 (2013).
100. Geboers, J. *et al.* Efficient catalytic conversion of concentrated cellulose feeds to hexitols with heteropoly acids and Ru on carbon. *Chemical Communications* **46**, 3577–3579 (2010).
101. Liao, Y. *et al.* Zirconium phosphate combined with Ru/C as a highly efficient catalyst for the direct transformation of cellulose to C6 alditols. *Green Chemistry* **16**, 3305–3312 (2014).
102. Deng, W., Tan, X., Fang, W., Zhang, Q. & Wang, Y. Conversion of cellulose into sorbitol over carbon nanotube-supported ruthenium catalyst. *Catal Letters* **133**, 167–174 (2009).
103. Marianou, A. A. *et al.* Glucose to fructose isomerization in aqueous media over homogeneous and heterogeneous catalysts. *ChemCatChem* **8**, 1100–1110 (2016).
104. Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A. & Johnson, D. K. *Open Access RESEARCH Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*. <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/10> (2010).
105. Sádaba, I., Granados, M. L., Riisager, A. & Taarning, E. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions. *Green Chemistry* **17**, 4133–4145 (2015).
106. Barbaro, E. *et al.* Sugars in Antarctic aerosol. *Atmos Environ* **118**, 135–144 (2015).