

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

TEZĂ DE DOCTORAT

**Catalizatori heterogeni funcționalizați pentru valorificarea selectivă și
sustenabilă a biomasei lignocelulozice**

Doctorand:
ALINA ELENA NEGOI

Conducător doctorat:
Prof. VASILE I. PÂRVULESCU

Comisia de doctorat:

Președinte: prof. Camelia BALA

Conducător doctorat: prof. Vasile I. PÂRVULESCU

Referenți oficiali:

1. Prof. dr. Ion GROSU, de la Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
2. Prof. dr. Csaba PAIZS, de la Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
3. Conf. dr. Niculina HĂDADE, de la Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

2022

CUPRINS (corespunzator tezei de doctorat)

<u>Capitolul 1. Valorificarea biomasei aplicând principiile chimiei verzi</u>	7
<u>I.1. Inovarea prin chimie – impactul problematicei actuale de mediu</u>	7
<u>I.1.1. Dezvoltarea Durabilă și Chimia Verde</u>	7
<u>I.1.2. Cataliza – actor principal în valorificarea biomasei [3]</u>	10
<u>I.2. Tendințe și provocări în chimia modernă</u>	12
<u>I.2.1. Biomasa – sursă alternativă de carbon funcționalizat</u>	14
<u>I.2.2. Biomasa - platformă durabilă pentru obținerea de biochimicale, biocombustibili și energie</u>	21
<u>I.2.2.1. Biorafinaria – definiție, concepte</u>	22
<u>Concluzii</u>	26
<u>Bibliografie</u>	28
<u>Capitolul 2. Proiectarea de sisteme catalitice avansate pentru valorificarea selectivă a biomasei lignocelulozice la bio-chimicale</u>	30
<u>2.1. Introducere</u>	30
<u>2.2. Valorificarea selectivă a celulozei</u>	33
<u>2.3. Hidroliza celulozei</u>	34
<u>2.3.1. Mecanismul reacției de hidroliză al polizaharidelor</u>	35
<u>2.3.2. Hidroliza celulozei în cataliza omogenă</u>	36
<u>2.3.3. Hidroliza celulozei în cataliza heterogenă</u>	38
<u>2.4. Molecule platformă</u>	49
<u>2.4.1. Sorbitolul</u>	51
<u>2.4.1.1. Producerea chimică a sorbitolului</u>	52
<u>2.4.1.2. Recuperarea și purificarea sorbitolului</u>	56
<u>2.4.2. Acidul levulinic (LA)</u>	58
<u>2.4.2.1. Obținerea LA din amidon și zaharuri</u>	60
<u>2.4.2.2. Obținerea LA din deșeuri alimentare și biomasa lignocelulozică</u>	62

2.4.2.3. Obținerea LA din biomasa marină	65
2.4.2.4. Potențialele aplicații ale LA și a derivaților săi.....	66
Concluzii Generale.....	70
Bibliografie.....	72
Capitolul 3. Catalizatori de tipul fluorurilor metalice MgF_2 dopate cu staniu pentru transformarea rapidă și selectivă a celulozei la glucoză.....	84
3.1. Introducere.....	84
3.2. Obiectivele studiului	87
3.3. Strategia experimentală.....	88
3.3.1. Prepararea catalizatorilor	88
3.3.2. Teste catalitice.....	89
3.3.3. Analiza produșilor de reacție.....	89
3.3.4. Rezultate și discuții	89
3.3.5. Concluzii	97
Bibliografie.....	98
Capitolul 4. Sinteza directă a sorbitolului și glicerolului din celuloză în prezența catalizatorilor de tip nanoparticule magnetice/Ru ionic în absența unei surse de hidrogen extern.....	100
4.1. Introducere.....	100
4.2. Obiectivele studiului	102
4.3. Strategia experimentală.....	103
4.3.1. Prepararea catalizatorilor	103
4.3.2. Teste catalitice.....	104
4.3.3. Analiza produșilor de reacție.....	105
4.4. Rezultate și discuții	106
4.5. Concluzii	114
Bibliografie.....	115

<u>Capitolul 5. Transformarea celulozei în bio-chimicale în prezența catalizatorilor heterogeni</u>	117
<u>5.1. Hidrogenarea hidrolitică a celulozei la sorbitol în prezența catalizatorilor M (Ru, Ir, Rh,Pd)-BEA ...</u>	117
<u>5.1.1. Introducere</u>	117
<u>5.1.2. Obiectivele studiului</u>	118
<u>5.1.3. Strategia experimentală</u>	119
<u>5.1.3.1. Prepararea catalizatorilor</u>	119
<u>5.1.3.2. Teste catalitice</u>	119
<u>5.1.3.3. Analiza produșilor de reacție</u>	120
<u>5.1.4. Rezultate și discuții</u>	120
<u>5.1.5. Concluzii</u>	129
<u>5.2. Sinteza γ-valerolactonei (GVL) și a metil-tetrahidrofuranului (2-Me-THF) - ca produși cu valoare adăugată, din acid levulinic (molecula platformă obținută prin deshidratarea celulozei) în prezența unor catalizatori de tipul Ru(0)/MNP</u>	131
<u>5.2.1. Introducere</u>	131
<u>5.2.2. Obiectivele studiului</u>	131
<u>5.2.3. Strategia experimentală</u>	132
<u>5.2.3.1. Prepararea catalizatorilor</u>	132
<u>5.2.3.2. Teste catalitice</u>	133
<u>5.2.3.3. Analiza produșilor de reacție</u>	133
<u>5.2.4. Rezultate și discuții</u>	135
<u>5.2.5. Concluzii</u>	143
<u>Bibliografie</u>	144
<u>Capitolul 6. Metode catalitice de transformare ale polizaharidelor marine în monozaharide și acid levulinic</u>	146
<u>6.1. Introducere</u>	146
<u>6.2. Obiectivele studiului</u>	150
<u>6.3. Strategia experimentală</u>	150

<u>6.3.1. Prepararea catalizatorilor</u>	150
<u>6.3.2. Teste catalitice și analiza produșilor de reacție</u>	152
<u>6.3.3. Analiza produșilor de reacție</u>	153
<u>6.4.. Rezultate si discutii</u>	153
<u>6.5. Concluzii</u>	163
<u>Bibliografie</u>	164
<u>Concluzii Generale</u>	166
<u>Diseminare</u>	170

Introducere

Diminuarea resurselor naturale și creșterea demografică au avut ca efect deteriorarea mediului înconjurător. În același timp, creșterea consumului energetic obligă reconsiderarea și reproiectarea unor procese chimice importante cu scopul identificării unor procedee mai eficiente.

În acest context, cataliza reprezintă un element cheie capabil de a oferi alternative acestei problematice. Urmând principiile chimiei verzi, cataliza este implicată într-o multitudine de domenii critice pentru o dezvoltare durabilă: energie, materiale, diverse ramuri industriale având rol în protecția mediului, agricultură, etc. Conceptul de dezvoltare durabilă s-a transformat într-o strategie prin care se caută căi noi de dezvoltare economică pe termen lung, fără afectarea mediului înconjurător și cu beneficii asupra calității vieții. Dezvoltarea proceselor chimice durabile este una dintre prerogativele chimiei moderne, urmărind utilizarea eficientă a resurselor naturale și o diminuare a consumurilor energetice și reducerea la minimum a deșeurilor [1]. Astfel, presiunea socială, economică și de mediu reprezintă cauze pentru identificarea de soluții care să permită optimizarea utilizării acestora. În plus, în anumite cazuri, precum petrolul, se are în vedere înlocuirea cu surse regenerabile, precum biomasa. Implementarea conceptului se bazează pe participarea interactivă a celor trei piloni (Figura 1)[2].



Figura 1. Interdependența dintre cei trei piloni ai dezvoltării durabile.

Utilizarea catalizatorilor pentru realizarea transformărilor chimice este în prezent de neînlocuit. Peste 85% dintre chimicale se obțin prin procedee care utilizează, în cel puțin o etapă a procesului de fabricare, catalizatori (Figura 2). Cu cât aplicația practică este mai complexă cu atât mai mult impune utilizarea de catalizatori. Astfel, chimia farmaceutică și sinteza chimicalelor fine utilizează catalizatori în cel mai ridicat grad.

Sursele regenerabile oferă un potențial important pentru completarea/înlocuirea petrolului. Valorificarea biomasei presupune o chimie diferită de cea a petrolului, adecvată abundenței de legături chimice conținând oxigen. În aceste condiții extracția și chimizarea unor molecule larg utilizabile (definite în prezent drept molecule platformă) reprezintă o condiție a acestei valorificări care să includă conceptul de biorafinărie. Acest concept este analog

conceptului de rafinare a petrolului. Conversia biomasei prin biorafinare este de așteptat să producă combustibili, energie și intermediari pentru chimicale urmând tehnologii noi, inovative.

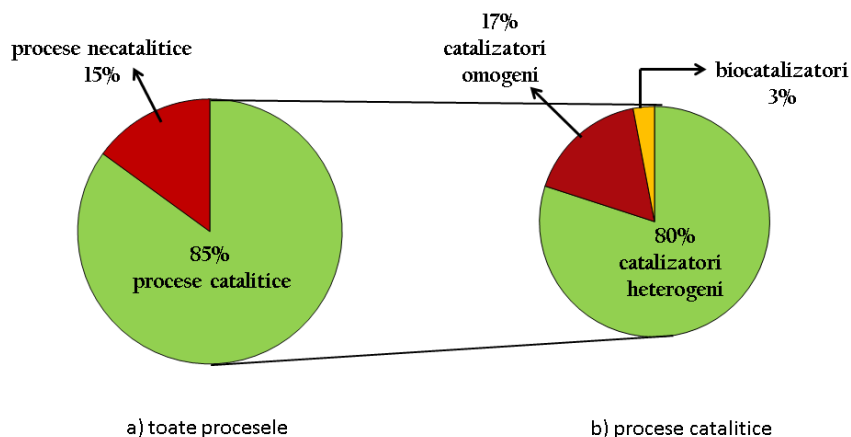


Figura 2. Utilizarea catalizatorilor în procese industriale.

Pornind de la această stare de fapt, Teza de doctorat a avut drept prim obiectiv identificarea de catalizatori noi și investigarea comportării lor catalitice în reacții de fragmentare avansată a celulozei la chimicale utile. S-a urmărit de asemenea studiul relațiilor dintre structura și selectivitatea catalizatorului fata de un anumit produs de reacție. În cazul particular al celulozei, valorificarea acesteia a urmărit obținerea unor chimicale cu valoare adăugată, unele dintre acestea servind ca molecule platformă. Procesul de fragmentare al celulozei este relativ dificil datorită complexității legăturilor de hidrogen inter- și intra-moleculare. Astfel, rigiditatea și natura cristalină a celulozei, rezultat al legăturilor intra- și inter-moleculare, fac dificilă accesibilitatea solvenților și catalizatorilor la legăturile țintă.

Hidroliza catalizată acid a polizaharidelor are loc într-o primă etapă prin protonarea oxigenului din gruparea eterică (Etapa 1). Protonarea este urmată apoi de scindarea legăturii C-O, rezultând în formarea unui carbocation și a unui alcool (Etapa 2).

Un alt obiectiv major al acestei teze a fost acela de a sintetiza catalizatori separabili din amestecuri solide și reciclabili. Caracterizarea avansată a catalizatorilor sintetizați și corelarea proprietăților acestora cu activitatea, selectivitatea și mecanismul de reacție au constituit alte obiective secundare. Subobiectivele urmărite în acest studiu au fost:

- i) proiectarea unor suporturi cu suprafață specifică ridicată;
- ii) controlul dispersiei și a stabilității fazei catalitice active pe suprafața suporturilor investigate;
- iii) investigarea interacției metal – suport.

Proiectarea catalizatorilor separabili și reciclabili s-a realizat prin sinteza unui miez magnetic de Fe_3O_4 de dimensiuni nanometrice. Stabilizarea miezului magnetic s-a obținut prin încapsularea într-un strat oxidic inert cu dimensiuni de asemenea nanometrice. Acest compozit a reprezentat suportul pentru catalizatorii heterogeni utilizați în aceste investigații. Pentru

comparație, s-au investigat și performanțele catalitice ale altor suporturi microporoase, precum zeoliții, pe suprafața cărora s-au depus metale nobile.

De asemenea, au fost sintetizate o serie de materiale nanoscopice care să extindă portofoliul de catalizatori acizi pentru hidroliza rapidă și selectivă a biomasei la glucoză. Aceștia au fost preparați prin metoda de *fluoroliză sol-gel* folosită ca platformă de sinteză pentru obținerea de materiale catalitice nanoscopice cu diferite proprietăți acido-bazice, dar și pentru prepararea de catalizatori bifuncționali. Doparea fluorurilor nanoscopice hidroxilante preparate cu metale nobile a condus la sisteme catalitice fluorurate multifuncționale în care s-a combinat o funcție acidă una de hidrogenare.

Depunerea metalelor (Ru, Rh, Ir, Pd) pe aceste suporturi s-a realizat folosind metode convenționale precum impregnarea uscată, co-precipitarea sau depunere-precipitare.

Reacțiile catalitice de fragmentare a celulozei s-au realizat în sisteme heterogene, în fază lichidă, atât în prezența hidrogenului molecular, cât și prin generarea sa, *in situ*, în timpul procesului. Interacția metal – suport a fost demonstrat utilizând tehnici de caracterizare, precum: XRD, XPS, FTIR, TEM, reducere și oxidare la temperatură programată (TPR), spectroscopie UV-Vis, și spectroscopie Mössbauer.

Capitolul 1. Valorificarea biomasei aplicând principiile chimiei verzi

Studiul de literatura prezentat în Capitolul 1 a avut drept scop, pe de o parte, definirea conceptelor utilizate pe parcursul tezei, iar pe de altă, analiza tendințelor legate de valorificarea biomasei în produși utili și a reacțiilor de fragmentare a celulozei pentru producerea de molecule platformă. S-a avut în vedere, preponderent, biomasa lignocelulozică încorporată în deșeuri vegetale, preponderent agricole.

Chimia verde joacă un rol cheie în dezvoltarea durabilă, fiind structurată în jurul unor procese ecologice cu un impact negativ scăzut asupra mediului. Biomasa a reprezentat întotdeauna o sursă importantă de hrană, energie, materiale de construcție, medicamente și chimicale cu valoare adăugată [3]. Biomasa lignocelulozică are o structură complexă dependentă de sursă. Compozițional este formată din celuloză (38-50%), hemiceluloză (23-32%) și lignină (15-25%), și în proporții mai mici din pectină, proteine, extracte și cenușă [4].

În prezent, sunt deja disponibile mai multe procese și tehnologii pentru transformarea biomasei în produse cu valoare adăugată. Aceste procese includ atât procese fizice sau mecanice, procese termochimice, procese chimice, cât și procese biologice sau biochimice [5].

Capitolul 2. Proiectarea de sisteme catalitice avansate pentru valorificarea selectivă a biomasei lignocelulozice la bio-chimicale

Capitolul 2 prezintă un studiu de literatură alocat metodelor de fragmentare și hidroliză ale celulozei în produși valoroși, și metodelor experimentale de investigație. În acest capitol sunt analizate moduri noi de evaluare din punctul de vedere al competitivității și eficienței a utilizării

de carbohidrați proveniți din materii prime lignocelulozice pentru producere de chimicale. Acestea includ măsuri eficiente asociate unor consumuri energetice mai scăzute, dar în același timp mai performante, tehnologii curate, un management preventiv, reducerea la minimum a deșeurilor nereciclabile, practici agricole concordante cu protecția mediului, etc. În acest context, cataliza reprezintă un element cheie capabil să ofere alternative acestei problematici.

În prezent, mai multe procese și tehnologii sunt deja disponibile pentru transformarea biomasei în produse cu valoare adăugată. Aceste procese de conversie a biomasei includ atât procese fizice sau mecanice, procese termochimice, procese chimice, cât și procese biologice sau biochimice [6]. Dezvoltarea de tehnologii noi pentru producerea de energie și chimicale din surse durabile în ultimii ani a confirmat valorificarea biomasei ca o alternativă ideală pentru resursele fosile [7, 8] prin utilizarea carbohidraților, trigliceridelor și lignocelulozei [9].

Celuloza este cea mai abundentă, regenerabilă sursă de biomasă necomestibilă. Structura sa asociată reactivității scăzute a limitat o utilizare eficientă, excepție făcând fabricarea hârtiei. Celuloza poate fi însă transformată într-o varietate de substanțe chimice prin diferite procese de reacție catalitice, cum ar fi hidrogenarea, deshidratarea, hidroliza, etc. Acest lucru a fost confirmat prin conversia selectivă a celulozei, rezultând o gamă largă de molecule platformă, precum acizi [10, 11], hidroximetil-furfural (HMF) [12, 13] sau bioetanol [14, 15].

Raportul O/C în materiile prime lignocelulozice este de obicei mai mare decât cel în chimicalele de bază. De aceea, hidrogenoliza legăturii C-O prezintă în polioli și acizi este o reacție importantă [16-19] și în același timp o etapă dificilă în fracționarea biomasei lignocelulozice [9]. Deconstrucția celulozei este puternic afectată de gradul de polimerizare etapa care depinde de pretratamentul aplicat (Figura 3). Astfel, în condiții acide sau bazice, gradul de polimerizare al celulozei poate fi redus cu 86%, respectiv cu 20% [20].

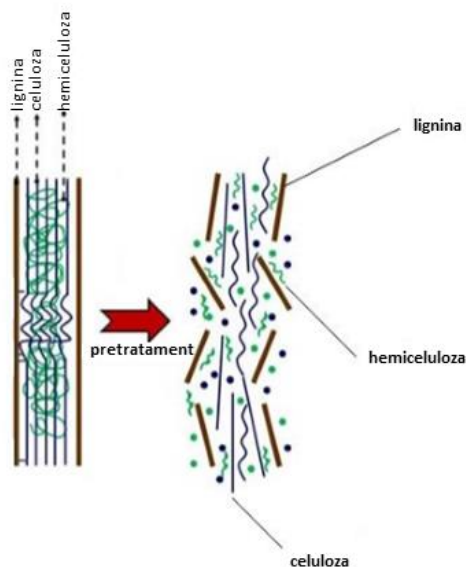
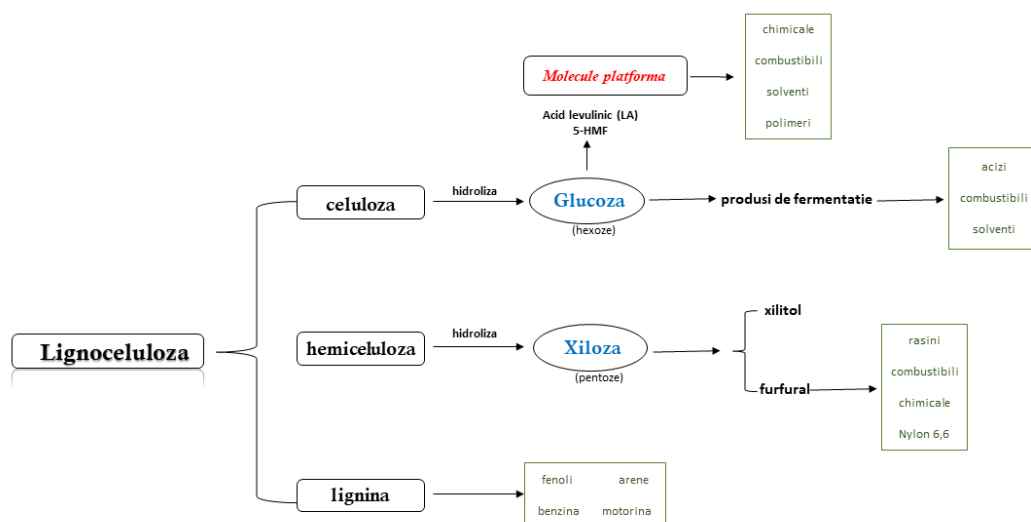


Figura 3. Pretratarea biomasei lignocelulozice [14].

Hidroliza reprezintă o cale alternativă pentru transformarea biomasei lignocelulozice cu producere selectivă de intermediari chimici sau de hidrocarburi, în condiții de reacție relativ blânde ca efect al utilizării catalizatorilor. Aceasta permite și un control al selectivității [21]. Hidroliza implică scindarea legăturilor β (1,4) glicozidice (Schema 1). Rigiditatea și natura cristalină a celulozei, datorate legăturilor puternice de hidrogen intra- și inter-moleculare, fac dificilă accesibilitatea solvenților și a catalizatorilor la aceste legături, conducând astfel la randamente scăzute în glucoză, respectiv, produse de hidroliză [22, 23].



Schema 1. Valorificarea biomasei lignocelulozice.

O serie de catalizatori heterogeni au fost deja dezvoltați pentru accelerarea depolimerizării celulozei în condiții hidrotermale și procese de hidrogenoliză și/sau hidrogenare ulterioare [24]. Conversia catalitică a moleculelor organice mari necesită catalizatori cu pori largi (materiale mezoporoase) care pot găzdui molecule voluminoase. Asocierea acestora cu structuri catalitice pe bază de wolfram, în combinație cu metale tranziționale reductibile, a condus la materiale fiabile, cu selectivitate și activitate catalitică ridicată [25], capabile să catalizeze hidrogenarea glucozei la sorbitol și hidrogenoliza glicerolului [26, 27]. Sisteme conținând nanocatalizatori s-au dovedit de asemenea eficiente în reacții de hidrogenare, oxidare, cuplare C-C, sau hidrogenoliză. Aceleași sisteme au fost investigate pentru producerea de biocombustibili [28].

Capitolul 3. Catalizatori de tipul fluorurilor metalice MgF_2 dopate cu staniu pentru transformarea rapidă și selectivă a celulozei la glucoză

Capitolul 3 este dedicat investigării catalizatorilor de tipul fluoruri nanoscopice hidroxilate dopate cu staniu în reacția de transformare a celulozei la glucoză, ca intermediar pentru producerea de bioetanol. O serie de probe catalitice de MgF_2 nanoscopice dopate cu Sn au fost sintetizate prin metoda *sol-gel fluorolitică* folosind un protocol raportat anterior [29].

Acestea au fost caracterizate prin măsurători ale suprafeței specifice, XRD, spectroscopie Mössbauer. Ca obiective secundare s-au urmărit studiul influenței diferiților parametri de reacție (temperatură, timp, etc.) și al influenței concentrației de Sn. Proprietățile chimice ale acestor materiale au fost îmbunătățite printr-o modificare a acidității Lewis.

Precursor pentru Sn a fost SnF_4 , în concentrații de 1, 5, 10, 15 și respectiv 20% metal. Sinteza suportului de fluorura de magneziu (MgF_2) s-a realizat în două etape:

i) reacția alcoxidului de magneziu cu o cantitate sub-stoechiometrică de soluție neapoasă de HF ($n < 2$);

ii) adăugarea moderată a unui exces de apă (pentru hidroliza grupărilor alcoxid nereacționate), urmată de calcinarea la 350°C timp de 3h în atmosferă de Ar.

Urmând această procedură s-au preparat probe catalitice cu compoziție: MgF_2 -1% SnF_4 , MgF_2 -5% SnF_4 , MgF_2 -10% SnF_4 , MgF_2 -15% SnF_4 , și MgF_2 -20% SnF_4 . Pentru comparație, au fost testate atât fluorura nanoscopică hidroxilată de MgF_2 ca atare, cât și SnF_4 pur.

Difracția de raze X a probelor catalitice conținând MgF_2 a indicat o schimbare a cristalinității probelor în funcție de conținutul în SnF_4 (Figura 4). Difractogramele probelor de MgF_2 dopate cu cantități reduse de SnF_4 au prezentat linii de difracție specifice fluorurilor metalice binare, SnF_4 și MgF_2 și linii de difracție suplimentare care nu au putut fi indexate pe baza datelor de difracție. În plus, difractogramele XRD ale probelor MgF_2 -1% SnF_4 și MgF_2 -5% SnF_4 au indicat o fază minoră cristalină necunoscută, care se diminuează cu creșterea conținutului de SnF_4 .

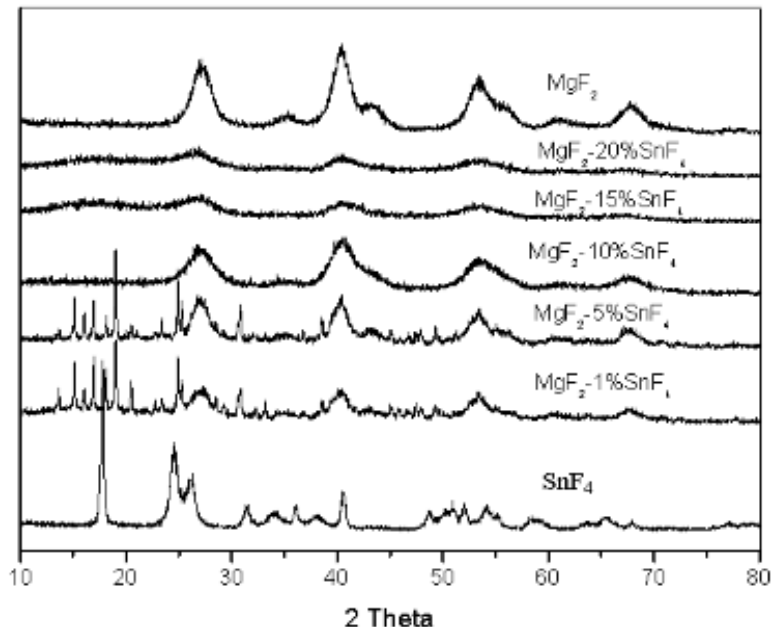


Figura 4. Difractogramele XRD ale fluorurilor de magneziu dopate cu Sn.

Liniile de difracție specifice SnF_4 și MgF_2 au disparut complet la concentrații mai mari de 10% de SnF_4 . În concluzie, difracția de raze X a indicat un grad mare de dezordine în sistemul ternar Sn-Mg-F, ceea ce este în concordanță cu creșterea suprafeței specifice (de la $143 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

pentru $\text{MgF}_2\text{-1\%SnF}_4$ la $221 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pentru $\text{MgF}_2\text{-20\%SnF}_4$) și a mezoporozității (pori cu diametrul de 2.2 - 3.3 nm). Rezultatul este oarecum surprinzător, deoarece razele ionice ale Mg^{2+} (68 pm) și ale Sn^{4+} (83 pm) sunt apropiate.

Fluorura nanoscopică hidroxilată de MgF_2 a fost inactivă catalitic pentru fragmentarea celulozei. Acest fapt poate fi atribuit acidității scăzute pentru această reacție pentru care este necesară o aciditate Lewis/Brønsted medie spre puternică (Tabelul 1, linia 1). În schimb, SnF_4 pur a prezentat activitate catalitică ridicată, conversia celulozei, în acest caz, fiind de aproape 99%, după numai 2 ore de reacție și cu o selectivitate la glucoză de 53.6% (Tabelul 1, linia 7).

Tabelul 1. Rezultate obținute în urma fragmentării celulozei la D-glucoză în prezența catalizatorilor de $\text{MgF}_2\text{-x\%SnF}_4$.

Nr. crt.	Catalizator	C _{celuloza} (%)	η _{glucoza} (%)	S _{glucoza} (%)
1 ^[b]	-	12.4	6.5	52.4
2	MgF_2	<10.0-	-	-
3	$\text{MgF}_2\text{-1\%SnF}_4$	16.0	10.6	66.2
4	$\text{MgF}_2\text{-5\%SnF}_4$	37.0	29.4	79.4
5	$\text{MgF}_2\text{-10\%SnF}_4$	40.0	34.9	87.2
6 ^[c]	$\text{MgF}_2\text{-10\%SnF}_4$	39.2	35.1	89.5
7	$\text{MgF}_2\text{-15\%SnF}_4$	48.0	33.4	69.6
8	$\text{MgF}_2\text{-20\%SnF}_4$	59.2	37.4	63.2
9 ^[c]	$\text{MgF}_2\text{-20\%SnF}_4$	54.4	32.1	59.0
10	SnF_4	98.7	52.9	53.6

a) 0.06 g catalizator, 0.14 g celuloză, 8 mL apă, 453 K, 2h, 1200 rpm; b) 4 ore; c) catalizator reciclat (în timpul fiecărui test catalitic, presiunea a fost de 4 atm, demonstrând că nu toată apa s-a evaporat și reacția a avut loc în fază lichidă).

Pentru explicarea rezultatelor s-au efectuat teste catalitice suplimentare urmărind periodic modificarea pH-ului. În aceste condiții, pH-ul amestecului de reacție a devenit ușor acid după 30 de minute, în cazul catalizatorului $\text{MgF}_2\text{-10\%SnF}_4$ pH-ul a fost 5.6, iar pentru $\text{MgF}_2\text{-20\%SnF}_4$ pH-ul a fost 3.9, rămânând constant până la finalul testului. După separarea catalizatorului din suspensia apoasă, a fost adăugată celuloza și s-au păstrat aceleași condiții de reacție pentru fragmentarea acesteia. Într-adevar, modificarea observată a pH-ului s-a datorat leaching-ului de SnF_4 din catalizatorii solizi investigați prin hidroliză. Acest comportament de leaching a speciilor de SnF_4 pentru un conținut mai mare de 10% SnF_4 a fost confirmat și de analiza de spectroscopie UV-VIS. Concentrații masice mai mici de 10% SnF_4 în suportul de MgF_2 hidroxilat conferă acestor catalizatori stabilitate asociată unei mai bune încorporări în matricea de MgF_2 . Un conținut mai mare de SnF_4 conduce la catalizatori mai puțin stabili care eliberează specii Brønsted acide în mediul de reacție. Datorită dimensiunii mici a acestor specii eliberate din matricea materialului solid crește concentrația de centrii activi care catalizează fragmentarea parțială a celulozei în oligomeri, precum celobioza, celotrioza sau celotetraza.

Analiza probelor catalitice prin spectroscopie Mössbauer cuplată cu spectroscopia XPS a oferit o explicație privind comportamentul diferit al catalizatorilor. În mod evident, cantități mici

de SnF_4 au format o fază de fluorostanat de magneziu (necunoscut) care fie este amorfă, sau este blocată în prezența unui conținut masic mai mare de SnF_4 (Figura 5).

Formarea acestei faze a fost identificată și din analiza de difracție de raze X, în care s-a observat o creștere a dezordinii. În urma măsurărilor XPS s-a confirmat că, cu cât concentrația de staniu este mai mare cu atât probabilitatea ca particulele de SnF_4 să se aglomereze este mai ridicată, făcându-le neîncorporabile în rețeaua fluorurii de magneziu hidroxilate.

Randamentul maxim în glucoză (35%) a rezultat în prezența catalizatorului MgF_2 -10% SnF_4 . Acesta este mai stabil hidrotermal. Aceste rezultate sunt echivalente cu cele mai bune rezultate raportate în literatură, și anume în prezența carbonului activ suflonat (randament în glucoză de aproximativ 40%, la o temperatură de reacție de 423 K) [30].

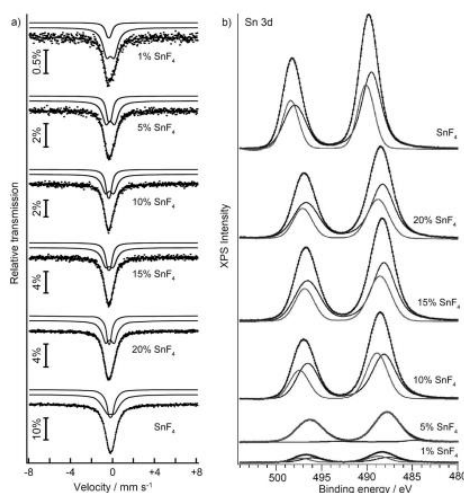
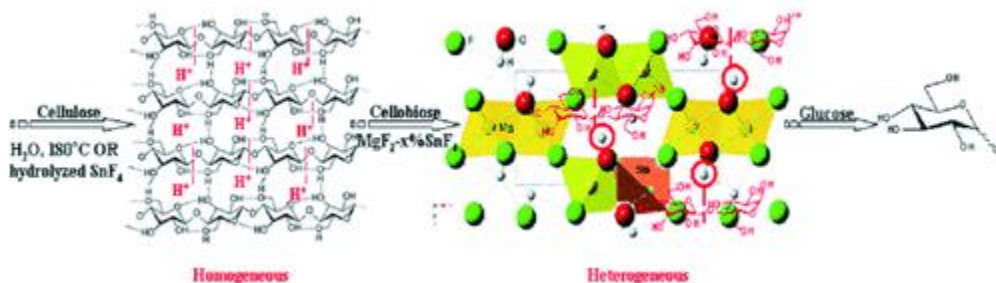


Figura 5. a) Spectrele Mössbauer la temperatura camerei pentru probe catalitice cu concentrații diferite de SnF_4 (etalon $^{119}\text{Sn}(\text{BaSnO}_3)$; b) Spectrele XPS pentru Sn_{3d} .

Catalizatorii sintetizați prin doparea MgF_2 hidroxilat cu staniu au prezentat activitate pentru fragmentarea selectivă a celulozei la glucoză. Fragmentarea celulozei a avut loc printr-un mecanism homogen/heterogen în două etape în care inițial are loc hidroliza parțială a celulozei, favorizată de speciile de SnF_4 hidratate eliberate din materialul solid în mediul de reacție (cu un maxim pentru un conținut $> 10\%\text{SnF}_4$) sau sub efectul condițiilor de reacție. Oligomerii rezultați au fost de dimensiuni mici, suficient pentru a accesa sistemul de pori în care să interacționeze cu speciile active ale catalizatorului solid, conducând în final la formarea de glucoză.

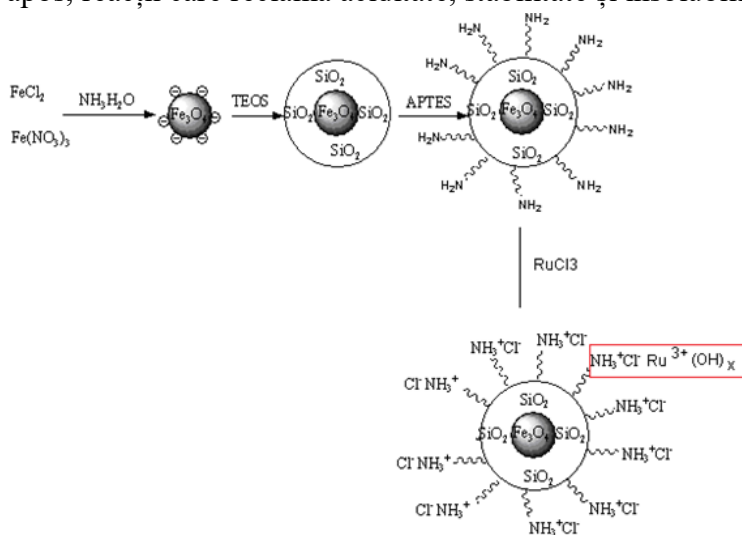


Schema 1. Mecanismul propus de degradare al celulozei la glucoză în prezența catalizatorilor de MgF2 hidroxilați dopați cu staniu.

Capitolul 4. Sinteza directă a sorbitolului și glicerolului din celuloză în prezența catalizatorilor de tip nanoparticule magnetice/Ru ionic în absența unei surse de hidrogen extern

Capitolul 4 descrie proiectarea de catalizatori solizi pe bază de Ru depuși pe nanoparticule magnetice, cu activitate și selectivitate ridicată față de catalizatorii omogeni omologi. Acești catalizatori au prezentat proprietăți de separare din mediul de reacție și reciclare pentru transformarea eficientă a celulozei în sorbitol. În acest studiu s-a urmărit proiectarea unui catalizator cationic pe bază de Ru depus pe nanoparticule magnetice acoperite cu silice funcționalizată cu grupări amino (Ru/MNP). Acest sistem catalitic a furnizat centrii catalitici ionici activi pentru un proces chimic în trei etape: 1) deshidratarea selectivă a celulozei; 2) descompunerea acidului formic; și 3) hidrogenarea glucozei la sorbitol. Reformarea acidului levulinic în fază apoasă (APR) și reacția de generare a hidrogenului și CO_2 (WGS) au fost procese competitive.

Sinteza catalizatorilor s-a realizat prin acoperirea nanoparticulelor magnetice cu silice într-o microemulsie. Funcționalizarea stratului de silice cu grupări amino a fost realizată folosind 3-aminopropiltrietoxisilan (APTES). Nano-compozitul rezultat a fost impregnat cu specii metalice de Ru^{III} pentru a genera centrii activi pentru hidrogenarea catalitică (Schema 2). Suportul de nanoparticule magnetice funcționalizate a conferit proprietățile necesare pentru a cataliza în mediul apos, reacții care reclamă aciditate, stabilitate și insolubilitate.



Schema 2. Fluxul de preparare al catalizatorilor a) prepararea particulelor magnetice Si-NPM, b) impregnarea Si-NMP cu RuCl_3 .

Catalizatorii sintetizați au fost caracterizați prin diferite tehnici, precum: suprafețe specifice, XRD, spectroscopie $\text{NH}_3\text{-DRIFT}$, UV-VIS, Mössbauer, și EXAFS, FTIR și microscopie electronică (TEM). Capacitatea acestor catalizatori de a hidroliza celuloza și optimizarea condițiilor de lucru s-a verificat în condiții de temperatură, presiune, timp diferite. Analiza XRD a indicat linii caracteristici unei faze predominante de magnetită, magnetitei și maghemitei cu structură de spinel (Figura 6). Linia de difracție de la 2θ de aproximativ 20° este atribuită stratului de silice amorf care protejează suprafața nanoparticulelor magnetice. Nu au fost identificate faze atribuite hematitei ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sau goetitei ($\alpha\text{-FeOOH}$). Dimensiunea cristalitelor determinate din difracția de rază X (18 nm) a indicat faptul că impregnarea cu particule de ruteniu nu produce modificări semnificative. Difracția de raze X nu a identificat linii de difracție specifice Ru, ceea ce confirmă o dispersie ridicată a acestor specii metalice pe suprafața nanoparticulelor magnetice (Figura 6).

Prezența fazei magnetice Fe_3O_4 a fost confirmată și prin măsurători Mössbauer. În cazul nanoparticulelor, configurațiile locale cu defecte ale fierului confirmă diferențe între miezul particulei și suprafață, fapt care corespunde unei distribuții destul de largi în spectrul Mössbauer la temperaturi mici.

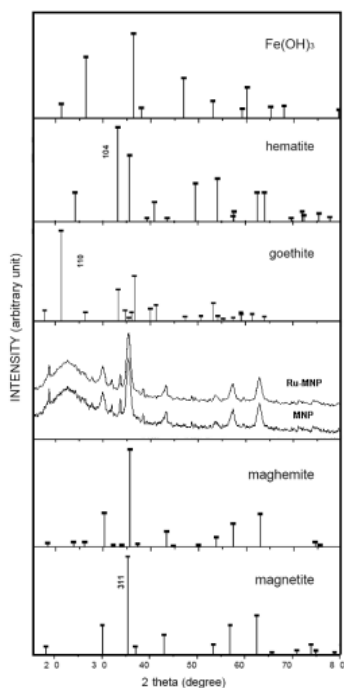


Figura 6. Difractogramele XRD ale MNP și Ru/MNP și difractogramele oxizilor și oxihidroxizilor din baza de date JCPDS-ICDD.

Analizele prin microscopia TEM (Figura 7) au demonstrat că particulele de Ru/MNP prezintă o textură discretă core-shell, cu o distribuție apropiată de dimensiuni a particulelor și un diametru mediu de 22 nm. Corelat cu analiza XRD rezultă că diferența de 4 nm corespunde grosimii stratului de silice.

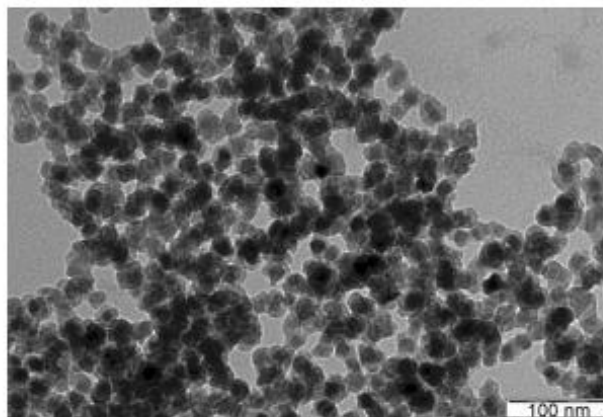


Figura 7. Imaginile TEM ale nanoparticulelor magnetice MNP.

Evoluția în timp a spectrelor UV-VIS ale soluției apoase de RuCl_3 în timpul impregnării nanoparticulelor magnetice funcționalizate, la $\text{pH}=13$, a indicat formarea speciilor de $\text{Ru}(\text{OH})_x\text{Cl}_{3-x}$, fapt care este în concordanță cu spectrele prezentate în Figura 8 [31]. Aceste specii interacționează cu grupările amino de pe suprafața nanoparticulelor magnetice funcționalizate cu APTES.

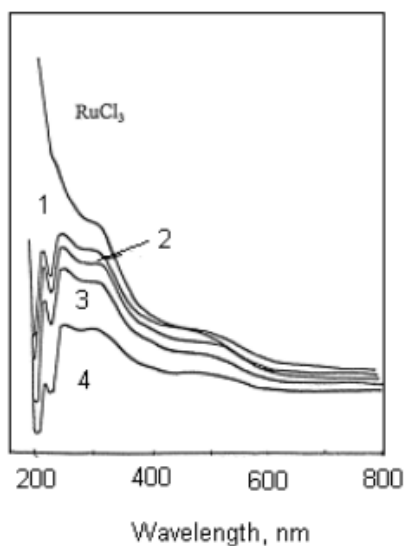


Figura 8. Evoluția în timp a spectrelor UV-VIS ale sistemului pe bază de RuCl_3 (1) după o ora, (2) după 2 ore, (3) după 5 ore, (4) după 24 de ore.

Rezultatele sunt în concordanță cu măsurătorile XRD și EXAFS care au arătat o stabilitate a legăturii $\text{Ru} - \text{Cl}$ în speciile formate de ruteniu. Cel mai probabil, speciile de ruteniu sunt ancorate pe suprafața Si-MNP prin intermediul clorului remanent, fapt explicat prin analiza DRIFT care arată apariția unei noi benzi la 1860 cm^{-1} atribuită speciilor $-\text{C}-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ (Figura 9).

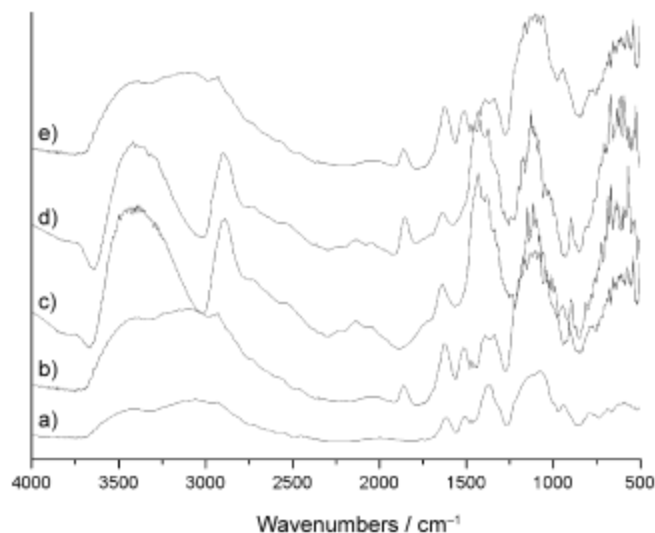


Figura 9. Spectrele DRIFT pentru a) MNPs, b) Ru/MNPs c) celuloză d) Ru/MNPs separată din mediul de reacție, e) Ru/MNPs recuperate și spălate de trei ori cu apă distilată.

Suplimentar, spectrele EXAFS au confirmat existența unui număr redus de ioni în vecinătatea ruteniului.

Performanțele catalitice (Tabelul 2) nu au indicat modificări după reciclarea catalizatorului (Tabelul 2, linia 4 și 5), fapt confirmat și de analizele DRIFT (Figura 9, Spectrele c,d și e).

Tabelul 2. Fragmentarea celulozei în prezența catalizatorului Ru/MNPs.

Nr. Crt. ^a	Conversie celuloză (%)	η_{sorbitol}^b (%)	η_{glicerol}^c (%)	η_{xilitol}^b (%)	$\eta_{\text{lichid}} (%)$	$E_c (%)$
1 ^c	33.3	3.2 (13.4)	20.2 (84)	0.6 (2.6)	24.0	72.0
2 ^d	14.8	6.9 (64.3)	1.85 (17.7)	1.9 (18.0)	10.65	71.9
3	67.3	3.3 (6.8)	44.4 (91.5)	0.8 (1.7)	48.5	72.1
4 ^e	66.7	3.5 (7.2)	43.7 (90.7)	1.0 (2.1)	48.2	72.2

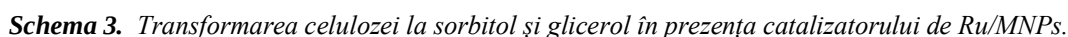
a) 0.06 g catalizator Ru/MNP, 0.14 g celuloză, 5 mL apă, 453 K, 2h, 1200 rpm; b) valorile trecute în paranteză indică selectivitatea produșilor în faza lichidă; c) 423 K; d) 1h; e) catalizatorul reciclat din linia 3.

În Tabelul 2 sunt prezentate rezultatele obținute în procesul de fragmentare al celulozei în prezența catalizatorului de Ru/MNP. Hidroliza celulozei la oligomeri este promovată de vaporii de apă, în care există specii de H_3O^+ , fără a mai fi necesară adăugarea de catalizator [32]. Speciile de Ru catalizează hidroliza legăturile glicozidice β -1,4 la celobioză solubilă [33]. În condițiile de reacție este posibil ca o parte din speciile de Ru să genereze H^+ , via $[Ru(H_2O)_5OH]^{2+}$ care sunt acizi Brønsted puternici ($pK_a=2.9$ la 298 K). Procesul are loc prin interacția cu apă, urmând un mecanism de reacție similar cu cel raportat de Bottcher și colab.

Pentru a elucida formarea sorbitolului și glicerolului, s-au efectuat teste catalitice suplimentare folosind ca materie primă glucoza în prezența catalizatorului omogen RuCl_3 sau a acidului formic (Tabelul 3). Catalizatorul de Ru/MNPs a condus la o conversie a glucozei apropiată de cea în prezența catalizatorului omogen RuCl_3 (liniile 3 și 4). Speciile de ruteniu descompun acidul formic adăugat sau format în timpul degradării glucozei.

Nr. Crt. ^a	Conversie glucoză (%)	S _{sorbitol} (%)	S _{glicerol} (%)	Izomeri ciclici	Salți produși (%) LA	Manitol
1 ^b	8.6	1.5	-	64.8	-	-
2 ^c	82.0	48.6	15.6	28.6	7.2	-
3	95.4	16.4	66.4	-	-	17.2
4 ^d	91.0	27.6	60.8	11.6	-	-

Ru/MNPs generează hidroliza legăturilor β -1,4 glicozidice și în cazul fragmentării directe a celulozei. Hidrogenul generat participă la hidrogenarea consecutivă a glucozei la sorbitol și glicerol (Schema 3).



Prin acest studiu s-a demonstrat pentru prima dată producerea unui amestec de sorbitol și glicerol, folosind ca materie primă celuloza, în absența unei surse externe de hidrogen. Hidrogenul produs *in situ* a fost folosit drept sursă pentru hidrogenarea glucozei la sorbitol și glicerol.

Capitolul 5. Transformarea celulozei în bio-chimicale în prezența catalizatorilor heterogeni

Capitolul 5 discută performanțele catalitice ale unei serii de catalizatorii de iridiu cu diferite concentrații masice (1-5% Ir) depus pe zeolit BEA în hidrogenarea hidrolitică a celulozei la sorbitol. Pentru comparație au fost de asemenea testați și catalizatori conținând și alte metale nobile, precum Rh, Ru și Pd. Catalizatorii sintetizați au fost caracterizați prin diferite tehnici texturale și morfologice. Studiile catalitice în prezența acestor materiale au demonstrat că, indiferent de natura materiei prime utilizată (glucoză sau celuloză), selectivitatea la sorbitol este asociată cu lărgimea benzii d a metalului, în ordinea: Ir>Ru>Rh>Pd. Utilizarea catalizatorului de Ru-BEA în medii apoase a condus la cele mai bune performanțe pentru conversia directă a celulozei la sorbitol. O concentrație mare de specii de hidrogen adsorbite pe suprafața zeolitului joacă un rol cheie în formarea sorbitolului. Mai mult, prin adăugarea de SnF₄ nanoscopic hidroxilat la acest sistem catalitic, conversia celulozei și randamentul în sorbitol au fost îmbunătățite considerabil. Acest material nu este însă stabil hidrotermic.

Difractia de raze X ale probelor catalitice a arătat că dispersia acestor metale este diferită. În cazul probelor cu Pd și Pt, în timpul activării catalitice are loc un proces de sinterizare a metalului pe suprafața suportului, cu formarea unor particule metalice mai mari de 5 nm; probele pe bază de iridiu, ruteniu și rodii sunt caracterizate de o dispersie mai mare, difractogramele nepunând în evidență nici o linie caracteristică metalelor [35]. Foarte interesant este dispariția unor linii de difracție caracteristice structurii zeolitice după depunerea precursorului metalic și activarea catalitică, indicând o modificare structurală a acestuia în timpul preparării.

Aceast comportament este confirmat și de măsurătorile TEM care au indicat că speciile de metal active sunt bine dispersate pe suprafața zeolitului, cu formare de particule cu dimensiuni nanometrice cuprinse între 6 și 10 nm (Figura 10).

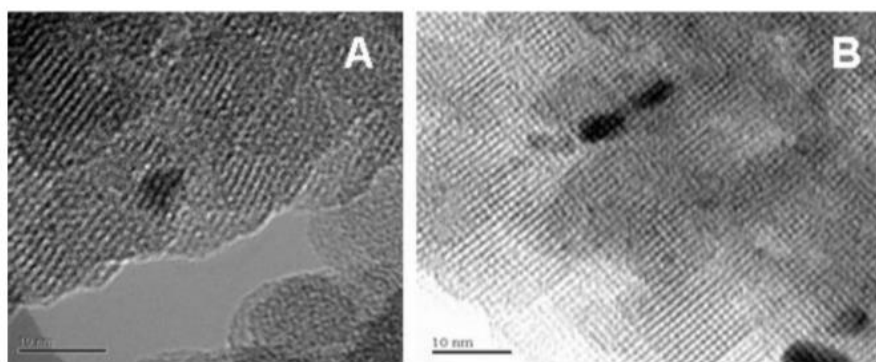


Figura 10. Imaginile TEM ale catalizatorilor: (A) 1%Ir/BEA; (B) 3%Ir/BEA.

Figura 11 prezintă profilele O_2 -TPO și H_2 -TPR ale catalizatorilor cu conținut diferit de iridiu sintetizați prin impregnare uscată. Creșterea conținutului masic de iridiu conduce la creșterea gradului de reducere la temperaturi scăzute (Figura 11A). Această creștere corespunde scăderii dispersiei, fapt care poate fi corelat cu creșterea diametrului particulelor reduse și a suprafeței specifice. Pornind de la aceste rezultate se poate considera că particulele de iridiu interacționează puternic cu suportul la concentrații mai mici. Dispersia ridicată a fost confirmată și de analiza XRD, care nu a putut identifica prezența iridiului redus, indiferent de conținutul masic de iridiu. În acord cu difracția de raze X, analiza TEM a acestor probe a confirmat un grad ridicat de dispersie al iridiului pe acești catalizatori. De asemenea, profilele O_2 -TPO au confirmat datele obținute de măsurătorile H_2 -TPR.

Măsurătorile de chemosorbție a hidrogenului au arătat că în funcție de cantitatea de iridiu impregnată are loc o scădere a gradului de reducere a metalului suportat. Depunerea iridiului pe suportul zeolitic a avut drept efect creșterea volumului de hidrogen chemosorbit. Mai mult, creșterea conținutului de iridiu a condus la o scădere a dispersiei, fapt care a condus la blocarea parțială a porilor suportului. Acest comportament a fost observat și din înregistrarea izotermelor de adsorbție-desorbție de azot.

Deconvoluția benzilor XPS a confirmat prezența a două specii metalice, reduse și oxidate, indiferent de conținutul masic de metal [36]. Așa cum era de așteptat, comparația dintre rapoartele XPS analitice și atomice M/Si au sugerat o aglomerare relativă a metalului pe suprafața suportului. În cazul catalizatorului pe bază de Pd, rapoartele obținute sunt mai mari, și în concordanță cu măsurătorile XRD și de fizisorbție. Creșterea conținutului de metal a condus, de asemenea, la o creștere a raportului M/Si.

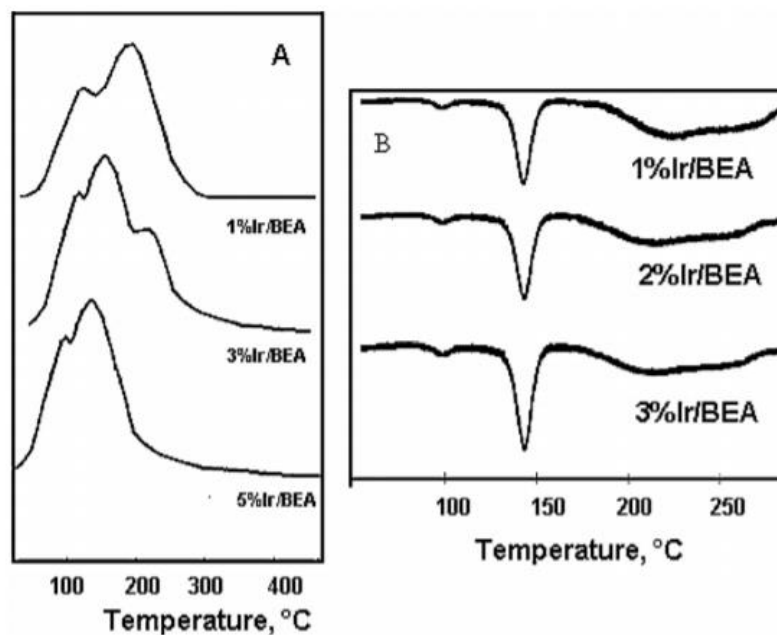


Figura 11. Profilele H_2 -TPR (A) și O_2 -TPO (B) ale catalizatorilor cu conținut diferit de iridiu sintetizați prin impregnare uscată.

Figura 12 prezintă rezultatele obținute în hidrogenarea glucozei la sorbitol în prezența catalizatorilor sintetizați. Conversia glucozei este corelată cu cantitatea de iridiu, în timp ce selectivitatea maximă în sorbitol s-a obținut în prezența catalizatorului cu un conținut masic de 3% Ir și asociată raportului $\text{Ir}^0/\text{Ir}^{n+}$.

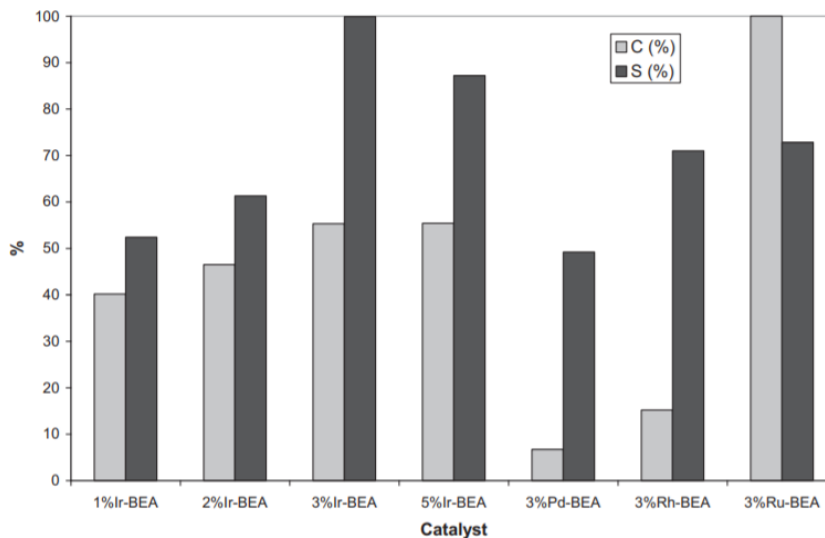


Figura 12. Variația conversiei și a selectivității glucozei la sorbitol în funcție de natura metalului (condiții de reacție: 0.06 g catalizator, 0.14 g glucoză, 5 ml apă, 16 atm H_2 , 180 °C, 3h, 110 rpm [37]).

Reacția de hidrogenare a fost puternic influențată de natura metalului depus, cea mai ridicată selectivitate în sorbitol fiind obținută în prezența catalizatorului 3%Ir-BEA, urmat de catalizatorii pe bază de Ru și Rh, și respectiv Pd. În schimb, conversia cea mai ridicată s-a obținut în prezența catalizatorului Ru-BEA, urmat de catalizatorul 3%Ir-BEA. O explicație a acestui comportament este susținută de corelația între lățimea benzii d a metalului și hidrogenarea selectivă; selectivitățile ridicate în sorbitol corespund unei benzi d mai largă (Figura 12). În schimb, creșterea timpului de reacție a condus la o scădere a selectivității în sorbitol și la formarea unor cantități mai mari de 1,4-sorbitan și compuși C-C și/sau C-O, cum ar fi glicol și propilen-glicolul.

Este bine cunoscut faptul că hidroliza celulozei are loc chiar și în absența catalizatorilor, sub efectul condițiilor dure de reacție (Figura 13). Prin adăugarea zeolitului H-BEA s-a înregistrat o ușoară creștere a conversiei celulozei, în timp ce selectivitatea în glucoză a scăzut. Aceste rezultate au sugerat o hidroliză parțială a celulozei la oligomeri mici suficient capabili să penetreze în rețeaua porilor zeolitului și, astfel să acceseze centrii catalitici acizi (celobioza, celotrioza, celotetraza, etc.). Cu toate acestea, un timp mai îndelungat la condițiile dure de reacție favorizează descompunerea glucozei în molecule mai mici, ceea ce conduce la o scădere a selectivității.

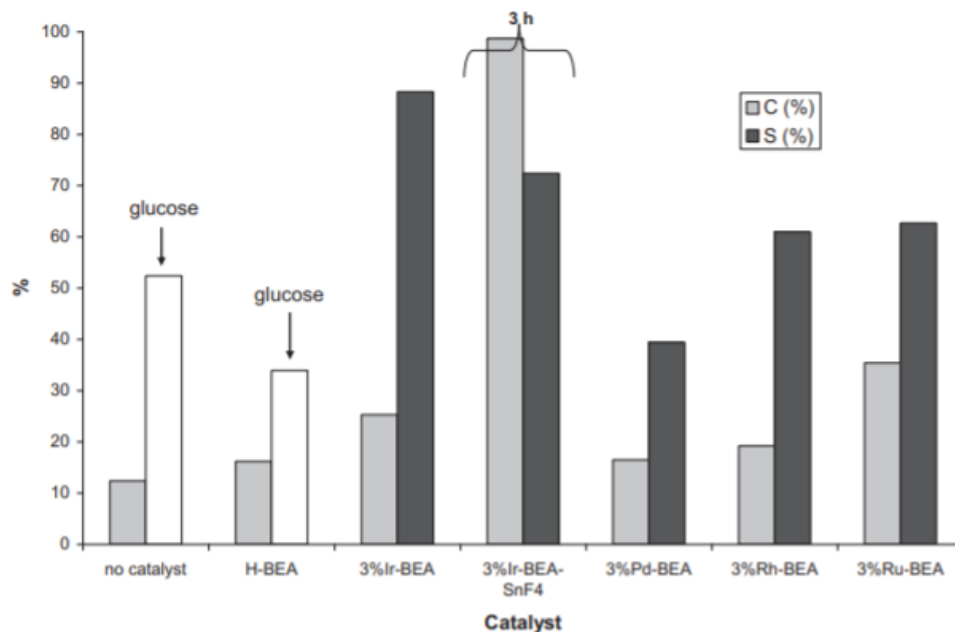


Figura 13. Variația conversiei celulozei și a selectivității la sorbitol în funcție de natura metalului.

Conform studiilor anterioare, s-a demonstrat că speciile nanoscopice de SnF_4 hidroxilate și MgF_2 hidroxilate dopate cu Sn sunt active în fragmentarea celulozei și, de asemenea, selective la glucoză [38]. Un sistem corespunzând unui raport SnF_4 nanoscopic hidroxilat la 3%Ir-BEA de 1:1, prezintă o viteză de hidroliză a celulozei remarcabilă (conversia celulozei a fost de aproximativ 99%, după 3 ore de reacție) și o selectivitate la sorbitol de 72.4%. Cu toate acestea, o parte din glucoza formată a fost descompusă mai rapid datorită condițiilor dure de reacție, înregistrându-se astfel o scădere a selectivității la sorbitol.

Studiile cinetice privind hidrogenarea hidrolitică a celulozei în prezența catalizatorilor metalici suportați au indicat că metalele promovează ambele etape, atât cea de hidroliză, cât și cea de hidrogenare [39, 40]. Deși, într-o proporție diferită, toate metalele investigate au înregistrat o creștere a conversiei celulozei, în comparație cu suportul zeolit BEA (Figura 13).

Utilizarea zeolitului BEA ca suport pentru Ru s-a dovedit eficientă. Acest comportament a fost atribuit faptului că în prezența apei, speciile de Ru pot genera H^+ și $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ($\text{pK}_a = 2.9$ la 298 K) ca acizi Brønsted printr-un mecanism similar cu $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [41]. Astfel, hidroliza celulozei și a oligomerilor este promovată nu numai de H_3O^+ generat din disocierea apei [41], dar și de suportul de zeolit BEA și de speciile de Ru depuse pe zeolitul BEA. Acest comportament este în concordanță cu experimente precedente folosind celobioza în care s-a arătat că speciile de Ru promovează hidroliza legăturilor β -(1,4)-glicozidice [42].

În cadrul aceluiași capitol s-a analizat sinteza γ -valerolactonei (GVL) și a metiltetrahidrofuranului (2-Me-THF), ca produși cu valoare adăugată, din acid levulinic (moleculă platformă obținută prin deshidratarea celulozei) în prezența unor catalizatori de tipul Ru(0)/Si-MNP (nanoparticule magnetice încapsulate în silice funcționalizată cu grupări propil amină). Depunerea speciilor de ruteniu pe nanoparticule magnetice a avut ca scop mimarea unor

catalizatori omogeni cu proprietăți de separare din mediul de reacție și reciclare. Testele catalitice au confirmat activitate în transformarea acidului levulinic la gama-valerolactonă. Sinteza Me-THF-ului reclamă un catalizator bifuncțional (acid-reducător), etapa de deshidratare a gama-valerolactonei la 1,4-pentandiol necesitând o aciditate mai pronunțată decât cea a silicei.

Catalizatorii de tip nanoparticule magnetice pe bază de Ru ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{MNP}$) au arătat activitate și selectivitate ridicată la glucoză, s-au dovedit stabili hidrotermic și ușor de recuperat și reciclat.

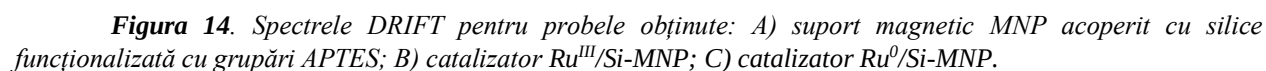
Rezultatele obținute privind hidroliza catalitică a celulozei sunt sumarizate în Tabelul 4. În absența catalizatorului, conversia celulozei a fost de 10.4% rezultând mici cantități de glucoză, fapt care a indicat că apa poate hidroliza celuloza. Acest comportament este în conformitate cu rezultate anterioare [43]. Este de menționat faptul că suportul de silice nu a prezentat activitate catalitică. În prezența catalizatorului de $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{MNP}$, reacția a decurs cu un randament la glucoză de 8.8% și o selectivitate de 84.6%, iar conversia celulozei a fost de 18.7% (Tabelul 4, linia 3). Atât conversia celulozei, cât și procentul de carbon în faza lichidă au înregistrat o scădere drastică comparativ cu valorile obținute în prezența catalizatorului $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{MNP}-\text{NH}_2$. În prezența acestuia din urmă, aciditatea mediului lichid este crescută prin prezența CO_2 dizolvat în apă, fapt care favorizează hidroliza celulozei [44].

Tabelul 4. Transformarea celulozei în prezența catalizatorilor sintetizați.

Nr. Crt.	Catalizator	C_{celuloza} (%)	η_{glucoza} (%)	η_{sorbitol} (%)	η_{glicerol} (%)	η_{xilitol} (%)	η_{lichid} (%)	E_c (%)
1 ^a	-	10.4	1.6 (22.2)	-	-	-	7.2	69.2
2 ^b	Ru^0/MNP	67.3	-	3.3 (6.8)	44.4 (91.5)	0.8 (1.7)	48.5	72.1
3 ^c	$\text{Ru}^{\text{III}}/\text{MNP}-\text{NH}_2$	18.7	8.8 (84.6)	-	-	-	10.4	55.6
4 ^d	$\text{Ru}^{\text{III}}/\text{MNP}$	18.2	8.6 (84.3)	-	-	-	10.2	56.0

Condiții de reacție: 0.14g celuloză, 0.06g catalizator, 5 ml apă, 180°C, 1.200 rpm. În paranteză sunt prezentate selectivitățile produselor în fază lichidă. ^a Reacția fără catalizator, 24 h, randamentul în izomerii glucozei a fost de 5.6%, și o selectivitate de 77.8%; ^b referința [45]; ^c randamentul în izomerii glucozei a fost de 1.6%, și o selectivitate de 15.6%; ^d catalizator reciclat.

Separarea catalizatorilor din mediul de reacție s-a realizat printr-o operație simplă cu ajutorul unui magnet extern plasat pe peretele reactorului (Tabelul 4). Reciclarea catalizatorului a arătat că reutilizarea sa după trei cicluri de reacție a decurs fără modificarea conversiei sau a selectivității. Înainte de reciclare, catalizatorul $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{MNP}$ a fost spalat de mai multe ori pentru a elimina complet celuloza netransformată. Din spectrele DRIFT s-a observat că după trei spălări cu apă distilată, catalizatorul $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{MNP}$ a fost complet curățat și recuperat fără pierderea de centrii catalitici activi (Figura 14).



Acid levulinic $\xrightarrow{\text{H}_2}$ Acid 4-hidroxi-pentanoic $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ Valerolactona

Valerolactona $\xrightarrow{2 \text{ H}_2}$ 1,4-pentanediol $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ 2-Me-THF

Așa cum se observă din Tabelul 5, catalizatorul a prezentat o activitate ridicată, conversia acidului levulinic încadrându-se în intervalul 90-98%, cu o selectivitate totală în GVL. Sinteza gamma-valerolactonei și Me-THF implică o serie de reacții consecutive, de hidrogenare și deshidratare.

Nr. Crt.	P _{H2} , (atm)	Timp de reacție, (h)	C, (%)	S, (%)	
				GVL	Alți produși
1	20	3h	90.0	100	0

2		6h	92.0	100	0
3		12h	92.4	100	0
4		24h	92.5	100	0
5	40	3h	92.3	69.7	30.3
6		6h	93.0	77.6	22.4
7		12h	94.4	100	0
8		24h	98.0	100	0

Condiții de reacție: 0.14g LA, 0.06g catalizator, apă:EtOH=1:1, 180°C, 1.200 rpm

Catalizatorul își exercită funcția de hidrogenare, prin speciile de ruteniu create pe suprafața stratului de silice care acoperă particulele magnetice. Este de menționat faptul că selectivități similare s-au obținut și în prezența catalizatorului Ru^{III}/MNP neredus. Acest comportament poate fi explicat prin reducerea *in situ* a acestui catalizator datorită condițiilor de reacție, oferind în acest mod un avantaj important procesului. Astfel, se poate elimina etapa de prereducere folosind NaBH₄. În plus, în prezența acestui catalizator conversia LA este mai mare decât cea obținută în prezența catalizatorului redus, Ru⁰/MNP, datorită prezenței speciilor H⁺ (via [Ru(H₂O)₅OH]²⁺) corespunzătoare acizilor Brønsted puternici [46].

Așa cum se observă în Tabelul 6, în prezența acestor catalizatori 2-MeTHF nu a fost generat în cantități detectabile. În schimb, catalizatorul Ru/BEA a condus, majoritar, la formarea 2-MeTHF, ceea ce indică prezența centrilor cu aciditate mai puternică. Într-adevăr, zeoliții sunt, prin definiție, materiale cu o aciditate mai puternică față de silice (Schema 4).

Tabelul 6. Performanțele catalitice ale catalizatorilor sintetizați pentru reducerea LA.

Nr. Crt.	Catalizator	Conversie (%)	S, (%)		
			HPA	GVL	2-MeTHF
1	Ru ⁰ /MNP	90	-	>99	-
2	Ru ^{III} /MNP-NH ₂	100	>99	-	-
3	Ru ^{III} MNP	100	-	>99	-
4	Ru/BEA	15	-	-	97.4

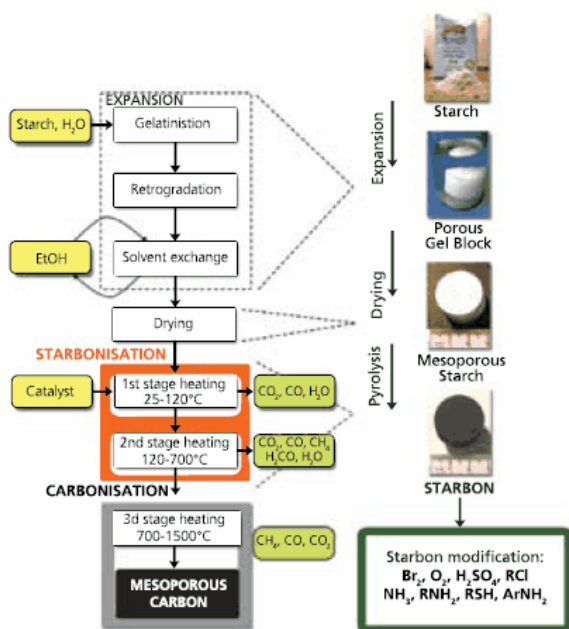
În timpul activării catalizatorului (adică în etapa de calcinare și reducere) protonii noi generați pot modifica aciditatea generală a catalizatorului [47]. Astfel, în prezența catalizatorului Ru/BEA, conversia LA a fost mult mai scăzută în comparație cu cea obținută în prezența catalizatorilor MNP. Acest comportament este asociat limitărilor difuzionale impuse de structura microporoasă a zeoliților.

Conversia LA la diverși compuși C5 oxigenați, precum HPA, GVL și 2-MeTHF a putut fi, de asemenea, posibilă prin selectarea catalizatorului adecvat, care poate astfel furniza o platformă regenerabilă pentru industria chimică. În funcție de metoda de preparare a catalizatorului sau de suport, LA poate fi transformat cu succes cu o selectivitate totală la HPA, GVL și 2-MeTHF. Mai mult, în cazul reducerii LA la GVL, catalizatorul Ru^{III}/MNP neredus a

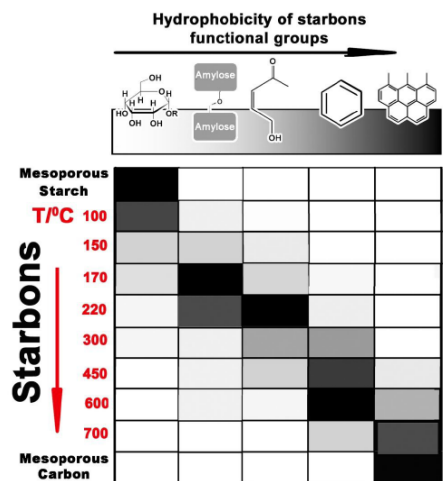
prezentat o selectivitate ridicată și chiar o activitate mult mai mare în comparație cu catalizatorul Ru^0/MNP . Acest rezultat remarcabil oferă noi perspective pentru dezvoltarea unei transformări într-o singură etapă a celulozei în substanțe chimice cu valoare adăugată.

Capitolul 6. Metode catalitice de transformare ale polizaharidelor marine în monozaharide și acid levulinic

Capitolul 6 prezintă rezultate în dezvoltarea și evaluarea a unei metodologii pentru exploatarea economică și environmentală a speciilor marine de tip *Ulva rigida*, care constituie o sursă abundentă de biomasă de-a lungul coastelor marine. Interesul în acest studiu s-a focalizat pe valorificarea biomasei marine - *Ulva rigida* în următoarele direcții: (1) transformarea catalitică a glucozei în acid levulinic; (2) degradarea catalitică a celulozei în glucoză și acid levulinic; (3) transformarea catalitică a polizaharidelor extrase din *Ulva rigida* în monozaharide și acid levulinic. Catalizatorii derivați din biomasă (Starbons®) au proprietăți acide induse. De asemenea, atât proprietățile superficiale, cele texturale cât și tipul și tăria centrilor acizi pot fi controlate prin temperatura de calcinare și cea de uscare a materialelor tratate cu acid triflic.



Schema 4. Sinteza Starbonului.



Schema 5. Variația hidrofobicității funcție de temperatura de tratare.

Sinteza Starbonului valorifică abilitatea lanțurilor polimerice de amiloză și amilopectină din structura amidonului de a se autoasambla în structuri largi, organizate, mezoporoase. Metoda cuprinde trei etape cheie: în prima etapă amidonul este gelatificat prin încălzire în apă și răcire ulterioară la 5°C pentru 1-2 zile cu producerea unui gel. Apa din gelul obținut este apoi schimbată cu etanol după care acesta este uscat cu producerea amidonului mezoporos cu o suprafață de 180 m²/g. În etapa finală amidonul mezoporos este dopat cu cantități catalitice de acid organic și uscat sub vacuum (Schema 4) [48]. Astfel, prin aplicarea a trei temperaturi de

carbonizare s-au obținut probe de tip Starbon cu porozități diferite și tipuri și concentrații diferite de grupări funcționale (Starbon-250, Starbon-400 și Starbon-800) (Schema 5). Asociat diversității de grupări funcționale superficiale Starbon® poate fi modificat chimic relativ ușor. Astfel, tratamentul materialelor de tip Starbon® cu acid triflic poate duce la materiale solide cu proprietăți acide. Aceasta s-a realizat cu acid triflic concentrat (10 mL acid g⁻¹ material) și încălzire la 80 °C pentru 10h. Ulterior, probele s-au spălat cu apă distilată pentru îndepărtarea acidului rezidual neadsorbit, până la pH neutru și uscate la 80 sau 120 °C timp de 8h.

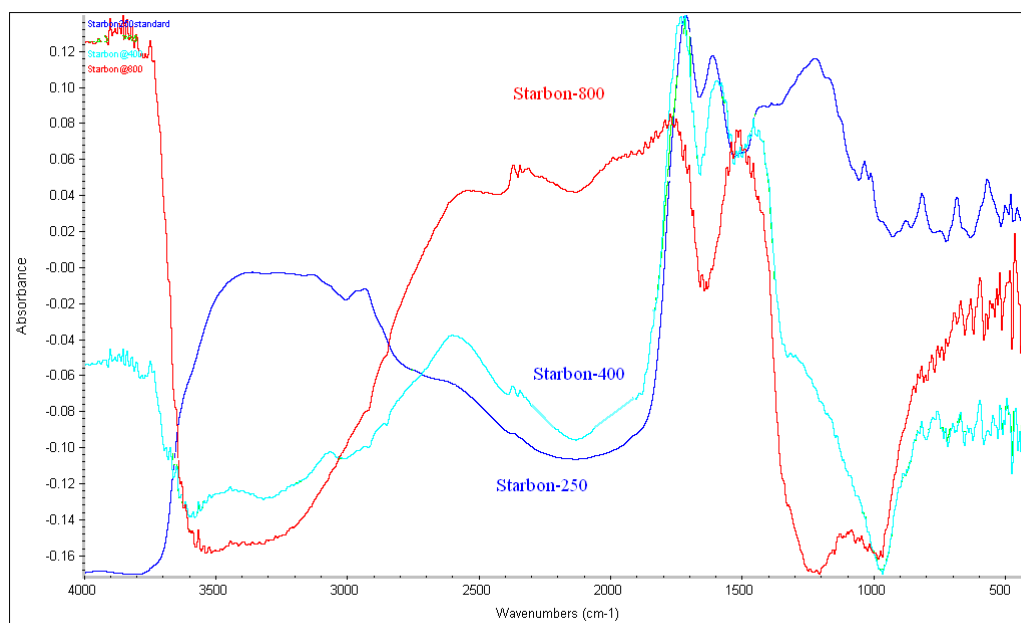


Figura 15. Spectre DRIFT ale probelor Starbon carbonizate la diferite temperaturi.

Natura și densitatea grupărilor funcționale existente pe suprafața probelor variază funcție de temperatura de carbonizare. Astfel, la temperaturi de 150-200°C, parte din grupările -CH₂OH din amidon condensează cu formare de grupări eterice, la 200-300°C, grupările -CH₂OH reziduale condensează la grupări carbonilice conjugate cu grupări olefinice cu formarea unor funcțiuni alifatică și alchenice/aromatice. La temperaturi >300°C grupările aromatice sunt transformate aproape complet în sisteme aromatice voluminoase. Spectroscopia DRIFT a confirmat aceste modificări, fiind evidențiată o scădere progresivă a concentrației de grupări -CH₂OH și o creștere a funcțiunilor alifatică și aromatice (Figura 15). Astfel de modificări sunt similare cu cele raportate în literatură pentru amidon cu deosebirea că în cazul starbonului au loc la temperaturi mult mai scăzute [19]. Triflierea probei Starbon-250 este evidențiată prin apariția unei benzi la 1530 cm⁻¹, atribuită grupării SO₃CF₃ [49].

O astfel de modificare compozițională în stratul superficial explică scăderea progresivă a capacității materialului de a reține specii triflat. Astfel, în spectrele IR se observă o diminuare a benzilor caracteristice acestora (639 cm⁻¹ – SO₂CF₃; 761 cm⁻¹ S-O; 1030 cm⁻¹ S=O) de la Starbon 250, la Starbon 400 și Starbon 800, corespunzând unei diminuări a populației de specii triflat (Figura 16).

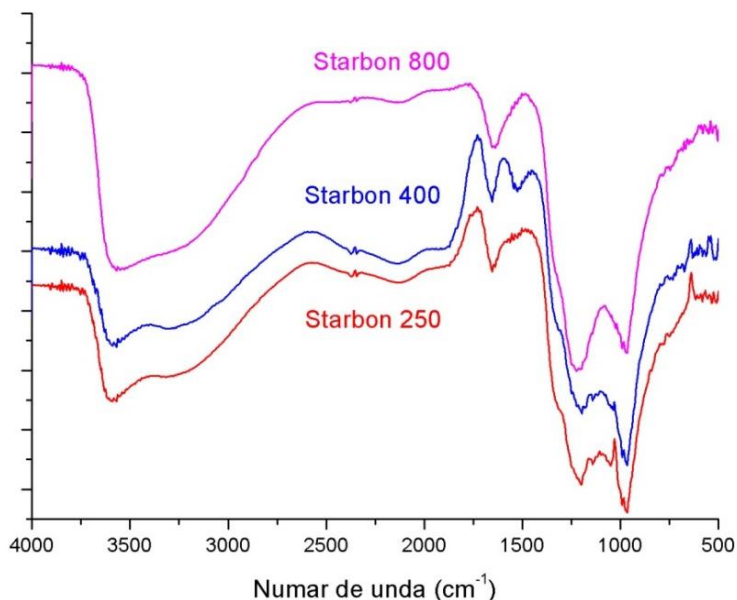


Figura 16. Spectre IR ale probelor Starbon uscate la 150°C și calcinate la 250, 400 și respectiv 800°C.

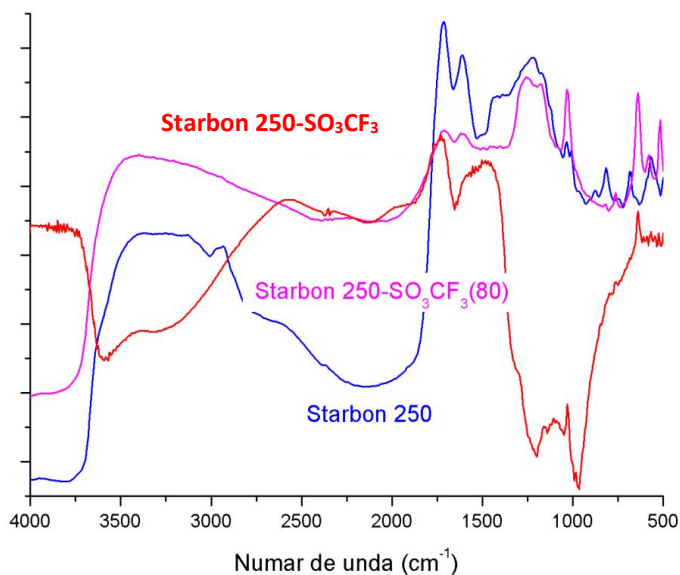


Figura 17. Spectre IR pentru proba de Starbon 250, tratată cu acid triflic și uscată la 80°C și respectiv 150°C.

Cele mai ridicate conversii și selectivități s-au obținut pentru o probă cu suprafață hidrofilă (Starbon 250). În schimb, catalizatorii cu suprafață hidrofobă (Starbon 800) au prezentat activități și selectivități scăzute. Acești catalizatori au prezentat și stabilitate hidrotermală ridicată. Uscarea este de asemenea importantă influențând cantitatea de specii triflate reținute superficial fapt evidențiat de spectrele IR la temperaturi între 80 și 150°C (Figura 17). În prezența probei Starbon-250, după 3h de reacție, conversia glucozei a fost de 100% cu următoarea distribuție a produșilor de reacție: 38.5% acid levulinic, 28.6% acid formic, 23.6% acid butanoic și 9.2% acid succinic. Acest rezultat este încurajator, cu atât mai mult cu cât

literatura cunoaște puține exemple de formare a acidului levulinic la temperaturi sub 200°C. (Figura 18). Spectrul DRIFT al probei Starbon-250 tratată cu acid triflic evidențiază speciile care catalizează reacția de izomerizare a glucozei (Figura 19: 1031 cm⁻¹ -S=O; 1200 cm⁻¹, 1530 cm⁻¹ - SO₂CF₃). Acești catalizatori prezintă stabilitate hidrotermică ridicată.

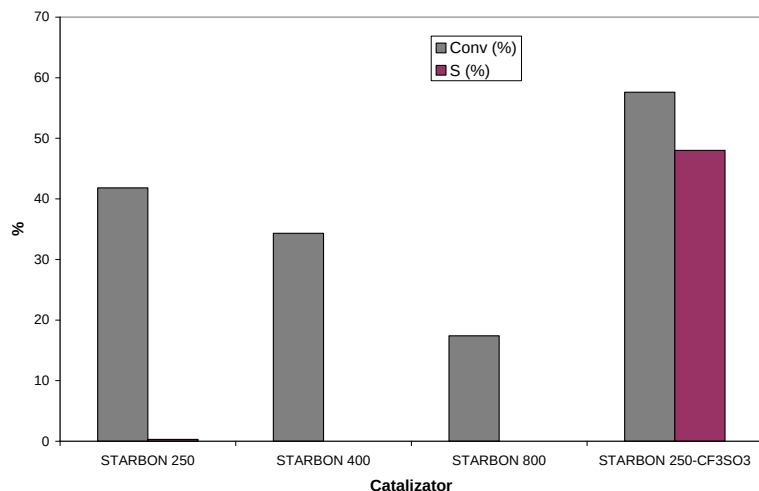


Figura 18. Variația conversiei celulozei și a selectivității în LA în prezența catalizatorilor de tip Starbon ca atare și modificat cu acid triflic (condiții de reacție: celuloză 0,14g, apă 5 ml, catalizator 0,06g, T=180°C).

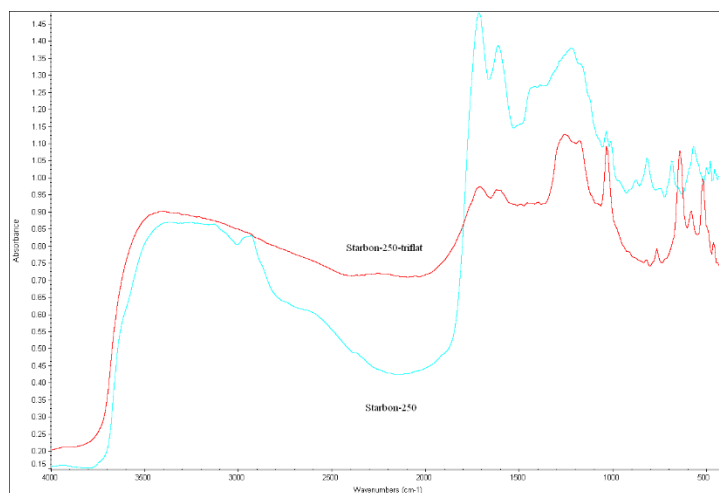


Figura 19. Spectrele DRIFT ale probelor Starbon-250 și Starbon-250 tratat cu acid triflic.

Concluzii Generale

Teza elaborată se circumscrie tematicii *Valorificării biomasei aplicând principiile chimiei verzi urmărind Proiectarea de sisteme catalitice avansate pentru valorificarea selectivă a biomasei lignocelulozice la bio-chimicale*. In cele patru capitole experimentale sunt prezentate rezultate originale privind: i) Catalizatori de tipul fluorurilor metalice MgF₂ dopate cu staniu pentru transformarea rapidă și selectivă a celulozei la glucoză (Capitolul 3), ii) Sinteza directă a sorbitolului și glicerolului din celuloză în prezența catalizatorilor de tip nanoparticule

magnetice/Ru ionic în absența unei surse de hidrogen extern (Capitolul 4), iii) Transformarea celulozei în bio-chimicale în prezența catalizatorilor heterogeni (Capitolul 5), și iv) Metode catalitice de transformare ale polizaharidelor marine în monozaharide și acid levulinic (Capitolul 6). În fiecare dintre exemplele investigate catalizatorii selectați au prezentat performanțe ridicate. Toți catalizatorii testați au fost caracterizați exhaustiv folosind tehnici difractometrice și spectroscopice.

Toate aceste rezultate se regăsesc în 4 articole publicate în reviste cu largă recunoaștere internațională (Factor de impact cumulat 20,374). Rezultate originale au fost deasemenea diseminate ca prezentări orale în 8 conferințe internaționale cu impact ridicat.

Diseminare

I. Listă de lucrări

1. Wuttke, S., Negoi, A., Gheorghe, N., Kuncser, V., Kemnitz, E., Parvulescu, V. I., Coman, S. M. (2012): Novel Sn-doped hydroxylated MgF_2 catalysts for the fast and selective saccharification of cellulose to glucose, *ChemSusChem*, **5** (9) , 1708-1711 (f.i.= 6.827);
2. Negoi, A., Trotus, I. T., Mamula Steiner, O., Tudorache, M., Kuncser, V., Macovei, D., Parvulescu, V. I., Coman, S. M. (2013): Direct synthesis of sorbitol and glycerol from cellulose over ionic Ru-MNP and in the absence of external hydrogen, *ChemSusChem*, **6** (11), 2090-2094 (f.i. = 7.475);
3. Negoi, A., Triantafyllidis, K., Parvulescu, V. I., Coman, S. M. (2014): The hydrolytic hydrogenation of cellulose to sorbitol over M (Ru, Ir, Pd, Rh)-BEA-zeolite catalysts, *Catal. Today* **223**, 122– 128 (f.i. = 3.464);
4. Podolean, I., Negoi, A., Candu, N., Tudorache, M., Parvulescu, V. I., Coman, S. M. (2014): The cellulose capitalization to bio-chemicals in the presence of magnetically nanoparticles catalysts, *Topics Catal*, **57**, 1463-1469 (f.i. = 2.608).

II. Contribuții la conferințe internaționale și naționale

1. Alina Negoi, Vasile I. Parvulescu, Simona M. Coman, „*The hydrogenolysis of cellulose to sugar alcohols on Me (Me = Rh, Ru, Pd, Ir) / BEA-zeolite catalysts*”, COST Action CM 0903 (UBIOCHEM), 3rd Workshop, November 1-3, **2012**, Thessaloniki, Greece (prezentare orală);
2. S. Wuttke, A. Negoi, N. Candu, N. Gheorghe, V. Kuncser, E. Kemnitz, V. I. Parvulescu, S. M. Coman (2013): Fast and selective cellulose saccharification to glucose on Sn-doped hydroxylated MgF_2 catalysts, XIth European Congress on Catalysis (EUROPACAT), Lyon, France, 1-6 September (prezentare orală);

3. N. Candu, A. Negoj, I. Podolean, M. Tudorache, V. I. Parvulescu, S. M. Coman (2013): Fine tuning of the magnetically nanoparticles catalysts properties for selective transformation of cellulose to value-added chemicals, The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), Taipei, Taiwan, 13-17 October (prezentare orală);
4. Natalia Candu, Iunia Podolean, Alina Negoj, Vasile I. Parvulescu, Simona M. Coman (2014): The cellulose capitalization to bio-chemicals in the presence of magnetically nanoparticles catalysts, 25th Organic Reactions Catalysis Society Meeting, Tucson, AZ, USA, March 2-6 (prezentare orală);
5. V. Parvulescu, V. Kuncser, A. Negoj, M. Tudorache, S. M. Coman (2014): Magnetite nanoparticles as efficient supports for noble metals in the valorisation of biomass, 59th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference, Honolulu, Hawaii, November 3-7 (prezentare orală);
6. A. Negoj, N. Candu, I. Podolean, M. Tudorache, S. M. Coman, V. I. Parvulescu (2015) Efficient valorisation of cellulose to useful chemicals by using ruthenium based magnetic nanoparticles, First Workshop of FP1306 COST Action „LIGNOVAL”, Belgrad, Serbia, February, 3-5 (prezentare orală);
7. Alina Negoj, Madalina Tudorache, Simona M. Coman, Maryse Gouygou, Phillipe Serp and Vasile I. Parvulescu (2016)- "*Tunable chiral organometallic hybrid nanocatalyst for highly enantioselective hydrogenation of dehydroamino acids*"; Cost Action CM1407 (“Challenging organic syntheses inspired by nature-from natural products chemistry to drug discovery”), 2nd Meeting, April 4-5, Madrid, Spain (prezentare orală);
8. Lacramioara Zala, Alina Negoj, Simona Coman, „*Starbons®-SO₂CF₃ catalysts for the cellulose hydrolysis to levulinic acid (LA)*”, Sesiunea de Comunicari Stiintifice Studentesti, mai 2012, Bucuresti, Romania (prezentare orală).

Bibliografie selectivă

1. Y.C. Lin, G. W. Huber, *Energy & Environmental Science*, **2009**, 2, 68–80;
2. Brian F. Towler, *The Future of Energy*, 1st Edition, Elsevier, **2014**, Chapter 1 - The History and Culture of Energy;
3. *History - Cellulose and Renewable Materials Division*, <http://cell.sites.acs.org/history.htm>;
4. Jorgensen H, Kristensen JB, Felby C., *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, **2007**, 1, 119–134;
5. Kamm, B., Gruber, P.R., Kamm, M., *Biorefineries - Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions.*, **2006**, Vol. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany;
6. Kamm, B., Gruber, P.R., Kamm, M., *Biorefineries - Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**, Vol. 1;

7. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A., *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 4044-4098;
8. A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411–2502;
9. D. M. Alonso, J. Q. Bond and J. A. Dumesic, *Green Chemistry*, **2010**, 12, 1493-1513;
10. Wang, Y., et al., *Nature Communications*, **2013**, 4 (1), 2141;
11. Albert, J., et al., *Energy & Environmental Science*, **2012**, 5(7), 7956-7962;
12. Nandiwale, K.Y., et al., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2014**, 2(7), 1928-1932;
13. Huang, H., et al., *ACS Catalysis*, **2014**, 4 (7), 2165-2168;
14. Liu, C.-G., et al., *Biotechnology Advances*, **2019**, 37 (3), 491-504;
15. Toor, M., et al., *Chemosphere*, **2020**, 242, 125080;
16. R. Shu, J. Long, Y. Xu, L. Ma, Q. Zhang, T. Wang, C. Wang, Z. Yuan, Q. Wu, *Bioresource Technology*, **2016**, 200, 14–22;
17. A. Toledano, L. Serrano, A. Pineda, A. A. Romero, R. Luque, J. Labidi, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2014**, 145, 43–55;
18. Y. Ye, Y. Zhang, J. Fan, J. Chang, *Bioresource Technology*, **2012**, 118, 648–651;
19. H. Lee, J. Jae, J.-M. Ha, D. J. Suh, *Bioresource Technology*, **2016**, 203, 142–149;
20. B. B. Hallac and A. J. Ragauskas, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **2011**, 5, 215–225;
21. Y.-C. Lin and G. W. Huber, *Energy & Environmental Science*, **2009**, 2, 68-80;
22. Jessica Heigner; Conversion of cellulose into biofuel precursors via solid supported acid catalysis, *ProQuest LLC.*, **2012**, 1,2;
23. Luo C, Wang S, Liu H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7636;
24. Ji, N., et al., *Catalysis Today*, **2009**, 147 (2), 77-85;
25. Zhang, Y., A. Wang, and T. Zhang, *Chemical Communications*, **2010**, 46 (6), 862-864;
26. A. M. Ruppert, K. Weinberg, and R. Palkovits, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2012**, 51(11), 2564–2601;
27. S. Van de Vyer, J. Geboers, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *ChemCatChem.*, **2011**, 3, 82-94;
28. Polshettiwar, V.; Tewodros, A., *Nanocatalysis: Synthesis and Applications*, John Wiley & Sons, **2013**;
29. S. Wuttke, S. M. Coman, G. Scholz, H. Kirmse, A. Vimont, M. Daturi, S.L.M. Schroeder, E. Kemnitz, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 11488;
30. A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Green Chem.*, **2008**, 10, 1033 – 1037;
31. V. I. Parvulescu, S. Coman, P. Palade, D. Macovei, C. M. Teodorescu, G. Filoti, R. Molina, G. Poncelet, F. E. Wagner, *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, 141, 164 – 176;
32. S. Wuttke, A. Negoii, N. Gheorghe, V. Kuncser, E. Kemnitz, V. I. Parvulescu, S. M. Coman, *ChemSusChem.*, **2012**, 5, 1708 – 1711;
33. H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem.*, **2010**, 3, 440 – 443;
34. W. Bottcher, G. M. Brown, N. Sutin, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1447 – 1451;
35. A. Negoii, K. Teinz, E. Kemnitz, S. Wuttke, V.I. Parvulescu, S.M. Coman, *Topics in Catalysis*, **2012**, 55, 680–687;

36. Y. Nie, G.-K. Chuah, S. Jaenicke, *Chemical Communications*, **2006**, 7, 790–792;
37. F. Iosif, S. Coman, V. Parvulescu, P. Grange, S. Delsarte, D. De Vos, P. Jacobs, *Chemical Communications*, **2004**, 1292–1293;
38. S. Wuttke, A. Negoï, N. Gheorghe, V. Kuncser, E. Kemnitz, V.I. Parvulescu, S.M. Coman, *ChemSusChem*, **2012**, 5 (9), 1708–1711;
39. H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P.L. Dhepe, K. Kasai, K. Hara, A. Fukuoka, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 326–333;
40. V. Jollet, F. Chambon, F. Rataboul, A. Cabiach, C. Pinel, E. Guillon, N. Essayem, *Green Chemistry*, **2009**, 11, 2052–2060;
41. O. Bobleter, *Progress in Polymer Science*, **1994**, 19, 797–841;
42. T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun, A. Fukuoka, *Applied Catalysis A: General*, **2011**, 407, 188–194;
43. Bobleter O, *Prog. Polym. Sci.*, **1994**, 19, 797;
44. Negoï A, Trotus IT, Mamula Steiner O, Tudorache M, Kuncser V, Macovei D, Parvulescu VI, Coman SM, *ChemSusChem*, **2013**, 6, 2090–2094;
45. Q. Xiang, Y. Y. Lee, P. O. Pettersson, R. W. Torget, *Appl. Biochem. and Biotech.*, **2003**, 105-108, 505-514;
46. Bořttcher W, Brown GM, Sutin N, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1447;
47. Parvulescu VI, Coman S, Palade P, Macovei D, Teodorescu CM, Filoti G, Molina R, Poncelet G, Wagner FE, *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, 141, 164;
48. R. J. White, V. L. Budarin, J. H. Clark, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 408;
49. S. M. Coman, M. Florea, V. I. Parvulescu, V. David, A. Medvedovici, D. De Vos, P. A. Jacobs, G. Poncelet, P. Grange, *J. Catal.*, **2007**, 249, 359–369.