

1. **Record Nr.** TD11027694
Autore Zucca, Paolo
Titolo Supported Metalloporphines as novel and bioinspired Lignolytic Peroxidase-like Catalysts [Tesi di dottorato]

Lingua di pubblicazione Non definito

Formato Tesi di dottorato

Livello bibliografico Monografia

Note In relazione con <http://veprints.unica.it/640/>

Sommario

Current, classical delignification processes are affected by some economical and environmental drawbacks. These approaches often seem to be inadequate, particularly in the perspective of a sustainable green process. Since immobilized metalloporphines can strictly emulate the active site of ligninolytic peroxidases, their use in delignification processes has been presented and future trends outlined.

In order to achieve a structural emulation, several coordinating groups have been used to coordinatively immobilize metalloporphines. Synthesized adducts have been characterized by UV/vis and IR spectroscopies, and effective coordinative bond between metalloporphine and supports was shown.

The biomimetic catalysts have been also investigated about their peroxidase catalysis and ability to emulate lignolytic peroxidases action and substrate specificity. The adducts showed a remarkable ability to catalyze veratryl alcohol oxidation at the expenses of H₂O₂. Kinetic and operational characterization of the catalysts is also reported. Both lignin peroxidase and manganese peroxidase-like catalysis have been obtained, under very mild experimental conditions, using many lignin model compounds. Redox mediation was possible, allowing also treatment of water-insoluble substrates.

In the perspective of broadening industrial applications of the catalysts, the bleaching of several pollutant and durable textile dyes has been attempted with similar promising results, resulting particularly suitable for industrial scaling up.

Accordingly, the inexpensiveness of the synthesis and the mild operational conditions allow these adducts to be proposed as feasible catalysts also for industrial large scale processes.

La rimozione della lignina dai materiali lignocellulosici costituisce una sfida industriale ancora aperta, poiché gli attuali approcci finora proposti non eccellono per economicità e sostenibilità ambientale del processo. Neppure quello biocatalitico (basato sia sugli enzimi lignolitici, che sui microrganismi loro produttori, i funghi del marciume bianco) ha finora trovato un valido compromesso tra costo ed efficienza del processo.

Le perossidasi lignolitiche tuttavia costituiscono ottimi modelli per la sintesi di catalizzatori biomimetici in grado di operare una delignificazione più

ecocompatibile: in particolare, sono state sviluppate numerose metalloporfirine sintetiche che, libere nel mezzo di reazione, hanno mostrato promettenti proprietà catalitiche emulanti le perossidasi lignolitiche. Tuttavia, come tali non presentano alcuna applicabilità su larga scala, per ragioni di ordine economico.

Nel presente lavoro sono stati, dunque, sintetizzati alcuni catalizzatori biomimetici emulanti il sito attivo di questi enzimi, sfruttando supporti organici ed inorganici modificati chimicamente con funzioni in grado di legare tramite legame di coordinazione le metalloporfirine sintetiche.

Gli addotti così sintetizzati sono stati dapprima caratterizzati tramite spettroscopia UV/Vis e FTIR, ed è stato descritto come l'immobilizzazione avvenga

effettivamente attraverso un legame di coordinazione, mostrando pertanto un'effettiva emulazione strutturale delle perossidasi lignolitiche.

Successivamente, i catalizzatori sono stati caratterizzati dal punto di vista funzionale, evidenziando proprietà di emulazione sia della lignina perossidasi, che della manganese perossidasi in presenza dell'ossidante più ecocompatibile possibile: il perossido di idrogeno. L'altissima specificità di substrato, la sintesi poco costosa e le condizioni di reazione estremamente blande (pH neutro, pressione e temperatura ambiente, ossidante ambientalmente compatibile e totale assenza di solventi organici) rendono questi catalizzatori quantomai adatti allo scaling up industriale nel trattamento di materiali lignocellulosici in genere.

Lo studio di mediatori di ossidoriduzione diffusibili suggerisce anche una loro possibile applicazione con substrati non solubili in acqua, poiché le forme ossidate di questi (ad esempio Mn(III) e VA?) possono efficacemente fungere da tramite tra il catalizzatore eterogeneo e simili substrati.

Le potenzialità applicative degli addotti sono state ulteriormente ampliate attraverso uno screening di decolorazione di coloranti sintetici appartenenti a

classi chimiche differenti. Anche in questo caso l'elevata efficienza e le blande condizioni operative risultano essere promettenti in ottica applicativa.

Localizzazioni e accesso

http://memoria.depositolegale.it/*/http://veprints.unica.it/640/2/PhD_Paolo_Zucca.pdf
