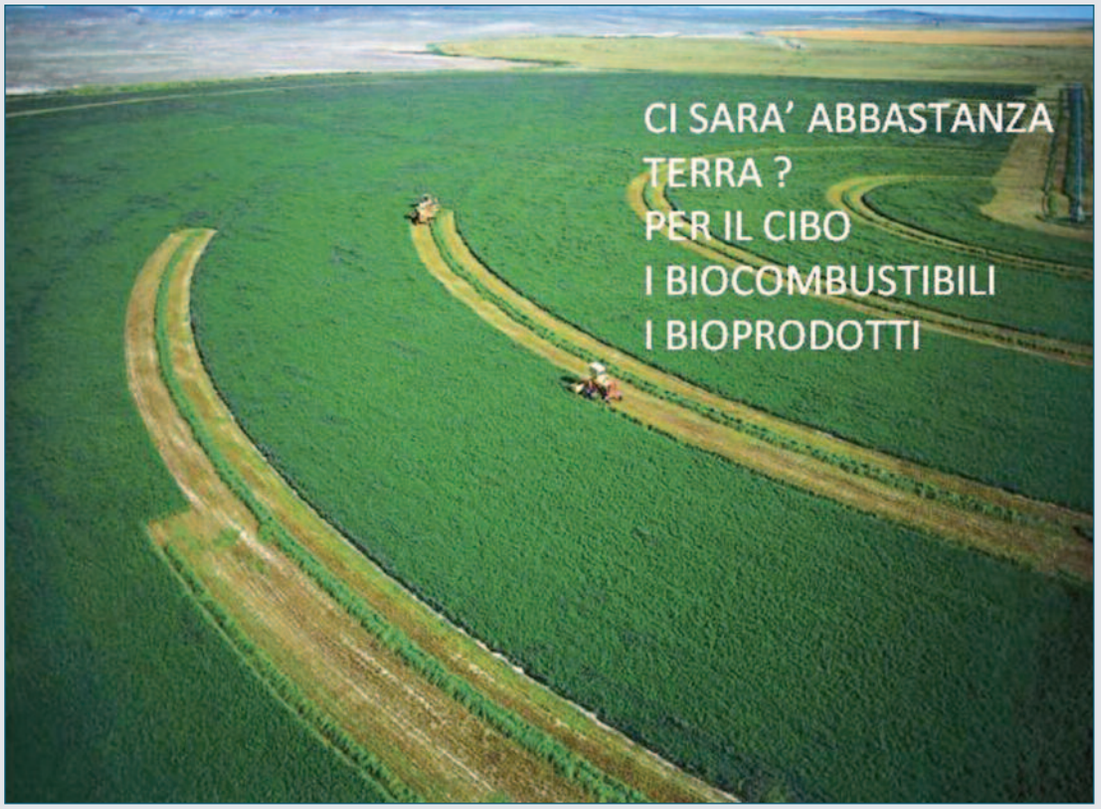


Ferruccio Trifirò

IL PRESENTE, IL PASSATO E IL FUTURO DI UNA CHIMICA DA BIOMASSE

Le biomasse sono prodotti agricoli per l'alimentazione umana ed animale, grassi, rifiuti organici di diverse attività umane e industriali o prodotti coltivati appositamente a scopi chimici ed energetici. A partire da queste biomasse, attraverso diversi processi fisici, chimici, biologici e termici, è possibile ottenere materie prime per la chimica, chiamate molecole piattaforma, dalle quali si possono produrre gli attuali mattoni della petrolchimica o i loro primi e successivi intermedi o nuovi prodotti a minor impatto ambientale.

Quando si parla di chimica da biomassa, si intende un'industria chimica che utilizza materie prime organiche rinnovabili, mentre quando si parla di bioraffineria si intende la produzione di carburanti e di energia da biomasse i cui sottoprodotti, coprodotti e gli stessi carburanti sono utilizzati anche dall'industria chimica, come si fa attualmente con il petrolio. Le biomasse, punto di partenza della chimica, sono carboidrati (zuccheri, amidi, cellulosa ed emicellulosa), lignina, oli e grassi animali, proteine ed estratti da piante (terpeni ed altri) [1-6]. Queste biomasse possono essere di tre tipi: rifiuti (in gran parte sostanze lignocellulosiche) dell'agricoltura, delle foreste, dell'industria alimentare e della carta, urbani, delle industrie di lavorazione del legno, rifiuti organici industriali, fanghi dagli impianti di depurazione e liquami da allevamenti; coltivazioni di sostanze utilizzate per alimentazione umana ed animale, e in questo caso in gran parte si tratta di trigliceridi (oli e grassi), carboidrati e proteine; coltivazioni dedicate a soli scopi chimici-energetici, senza utilizzo a fini alimentari, dalle quali si ottengono sostanze lignocellulosiche (da miscanthus, panico) e oleose (da jatropha e alghe) e terpeni.

Queste coltivazioni energetiche possono crescere anche in terreni non adatti per prodotti alimentari.

Un'altra distinzione che viene fatta per i biocarburanti, ma che va bene anche per le biomasse per la chimica, è quella di biomassa di prima generazione, cioè le biomasse che provengono dall'alimentazione umana ed animale, biomasse di seconda generazione, cioè quelle che provengono da scarti di attività diverse, e di terza generazione, ovvero quelle che provengono da modifiche genetiche di coltivazioni energetiche o alimentari, proprio per facilitarne l'utilizzo per la chimica. Ne sono un esempio le piante in cui è variato il rapporto cellulosa, emicellulosa e lignina o modificata la resistenza delle pareti cellulari che contengono lo zucchero, in maniera da facilitarne l'estrazione. Prima del 1950 il *n*-butanolo, l'acetone, l'etanolo, l'acido acetico e il butadiene venivano prodotti anche da sostanze zuccherine, tuttavia, subito dopo la seconda guerra mondiale, l'aumento del prezzo di queste biomasse, soprattutto di quelle che avevano un uso alimentare, e il basso prezzo delle materie petrolchimiche, hanno portato alla chiusura o alla riduzione dei loro impianti di produzione. È bene ricordare che il primo polo chimico italiano, quello di Ferrara, in verità è nato verso il 1943, utilizzando etanolo per produrre butadiene monomero per la Buna-S. Dopo la guerra del Kippur l'innalzamento del prezzo del petrolio, e più recentemente i problemi ambientali connessi all'uso di materie prime fossili, hanno suscitato di nuovo l'interesse per la produzione di sostanze chimiche da biomasse.

I vantaggi di una chimica da biomasse sono la presenza di sottoprodotti meno tossici e rischi ambientali inferiori rispetto a quelli della petrolchimica, la diminuzione delle emissioni di CO_2, un valore aggiunto per l'agricoltura, la riduzione della dipendenza da materie prime straniere, la possibilità di realizzare, in alcuni casi, processi più semplici e ottenere prodotti biodegradabili, l'utilizzo di materie prime rinnovabili e presenti in quasi tutti i Paesi ed il poter inserire il prefisso bio, valore aggiunto per molti prodotti. Tuttavia, non c'è solo il costo delle materie prime da tenere presente, ma anche quello dei processi a valle, che, se in alcuni casi possono essere più semplici, il più delle volte non lo sono a causa del fatto che questi processi non sono ancora ottimizzati, come quelli petrolchimici, che sono stati sviluppati molti anni fa, e quindi c'è ancora molto spazio per la ricerca in questo settore. L'unica accusa mossa all'utilizzo delle biomasse per la chimica è la concorrenza con i prodotti per alimentazione umana ed animale, con la conseguenza del loro aumento e della loro non disponibilità, ma questo potrebbe essere vero per i carburanti, ma non per i prodotti chimici che hanno almeno un ordine di quantità prodotta inferiore ai carburanti, soprattutto quando la scelta delle materie prime è indirizzata all'utilizzo di scarti lignocellulosici e alghe [7].

Tabella - Molecole piattaforma da zuccheri

Acido lattico per fermentazione
Arabinitolo per idrogenazione dell'arabinoso
Acido succinico per fermentazione
Acido fumarico e acido malico per fermentazione
Acido 2,5-furanodicarbosslico per deidratazione ossidativa
Acido 3-idrossipropionico per fermentazione
Acido glucarico per ossidazione di amidi con HNO_3
Acido glutammico per fermentazione
Acido itaconico per fermentazione
Acido levulinico per deidratazione di zuccheri
3-idrossibutirrolattone per ossidazione con H_2O_2 di amidi
Sorbitolo per idrogenazione
Xilitolo per idrogenazione
Etanolo per fermentazione
Butanolo per fermentazione

Come si arriva in chimica da biomasse?

Da biomasse si arriva in chimica in diversi stadi: il primo è sempre l'estrazione fisica dei principi attivi, dopo averle ridotte in piccole dimensioni ed isolato i singoli componenti, lasciando inalterata la struttura originaria [2, 8]. Successivamente vengono realizzati su queste materie prime diversi processi per via chimica e/o biochimica o termica seguendo due strade: la prima consiste nella produzione di molecole piattaforma, che equivalgono ai mattoni della petrolchimica, a partire dalle quali si sviluppa tutta una chimica a valle; la seconda nell'arrivare a prodotti finiti direttamente in diversi passaggi senza isolamento degli intermedi (one pot synthesis) [5]. A partire dagli zuccheri, ottenuti direttamente da sostanze zuccherine o dagli amidi e dall'emicellulosa dopo idrolisi, o da cellulosa dopo fermentazione, si possono ottenere tramite trattamenti biologici o chimici diverse molecole piattaforma, le più importanti sono riportate in Tabella [1, 2, 8]. A partire da ognuna di queste molecole piattaforma

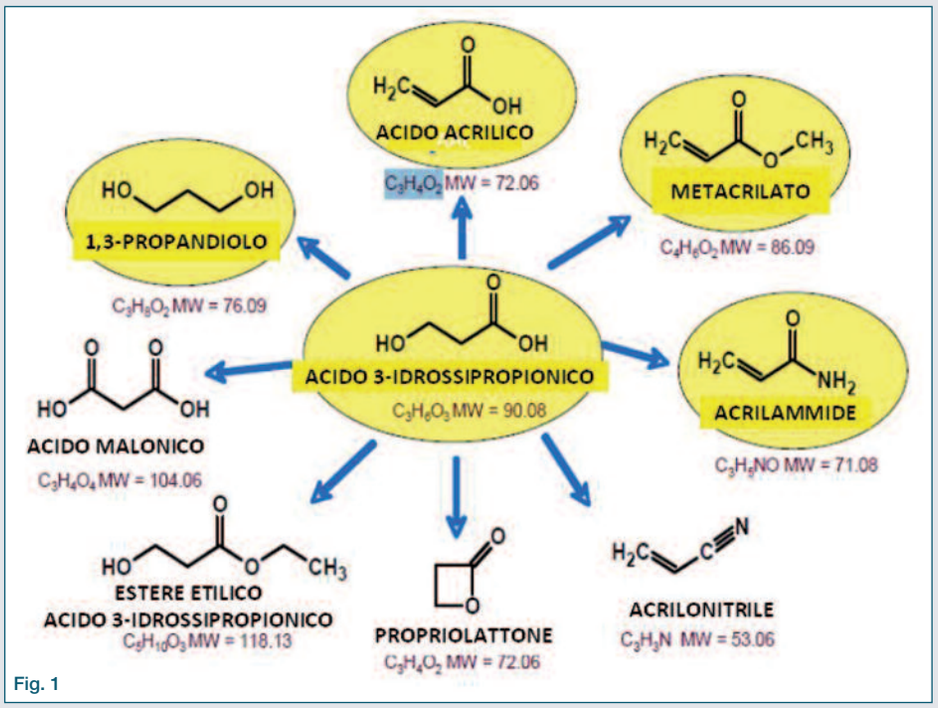


Fig. 1

Materie prime del Mater-Bi

si può andare in chimica, producendo diversi intermedi che possono essere gli stessi della petrolchimica o completamenti nuovi. In Fig. 1 a titolo di esempio sono riportati gli intermedi ottenibili dall'acido 3-idrossipropionico, le molecole circoscritte in giallo sono quelle che hanno già applicazioni industriali. Preferibilmente dalle sostanze lignocellulosiche (ma anche da tutte le altre biomasse) senza effettuare nessuna separazione dei loro componenti ed utilizzando differenti tipi di materie prime nel tempo, diversamente dai precedenti processi, si possono realizzare processi di gassificazione, o steam reforming per ottenere gas di sintesi o processi di pirolisi, idroliquefazione e trattamenti con fluidi supercritici per ottenere miscele di idrocarburi paraffinici e/o aromatici.

Con la gassificazione, ossia per trattamento delle materie prime solide ad alta temperatura (800 °C) e in difetto di ossigeno, si ottiene una miscela di CO, CO_2, H_2, CH_4 ed H_2O, con piccole quantità di idrocarburi, cere e particolato [9-11]. Il problema della gassificazione è, nel caso si voglia andare in chimica, che occorre purificare il gas di sintesi ottenuto per eliminare tutte le impurezze che potrebbero disattivare i catalizzatori usati a valle. Questo è un processo abbastanza complesso che in questi ultimi anni è stato oggetto di diversi studi.

In alternativa alla gassificazione si può impiegare il reforming [12] con vapore in condizioni supercritiche, a 374 °C e 22 MPa, in presenza di un catalizzatore, per ottenere da miscele lignocellulosoiche, proteine, grassi ed altre biomasse umide un gas costituito da H_2, CO, CO_2, CH_4 e tracce di etano. I vantaggi di questa tecnologia rispetto alla gassificazione è di potere partire da biomasse umide o solubili in acqua e sopprimere la formazione di sostanze catramose.

Le biomasse possono essere trasformate in idrocarburi paraffinici e aromatici con due tecnologie: la pirolisi e l'idroliquefazione.

Le sostanze lignocellulosiche, così come tutte le altre biomasse, possono essere trasformate per pirolisi, ossia per decomposizione condotta a temperatura fra 500-700 °C in assenza di O_2 o in presenza di piccole quantità di ossigeno, in un pirolio (dal 50 al 75%), un liquido contenente molecole organiche ossigenate (300 tipi di molecole diverse in gran parte aromatiche), un gas combustibile (metano) e sostanze carboniose. Il pirolio però contiene composti ossigenati ed acqua ed è instabile e per questo sono stati realizzati diversi tipi di processi di miglioramento per trattamenti successivi, come l'idrogenazione e cracking catalitico per ottenere aromatici, la gassificazione ed il reforming per ottenere gas di sintesi [13, 16-18]. Il vantaggio di realizzare prima una pirolisi e solo dopo gli altri processi di miglioramento consiste nel realizzare prima in un territorio tanti piccoli pirolizzatori per trasportare a basso costo il pirolio ad un gassificatore, reforming o trattamento catalitico centralizzati, diminuendo così i costi di trasporto delle biomasse, con l'ulteriore vantaggio di inviare a questi secondi impianti una materia prima più pulita e omogenea e quindi facilitare gli stadi di purificazione a valle. Sono stati studiati anche processi di *fast pyrolysis* in presenza di catalizzatori a base di zeoliti per produrre direttamente aromatici ed olefine senza passare dal pirolio.

L'idroliquefazione è il secondo trattamento di una biomassa per ottenere idrocarburi liquidi partendo da biomasse in soluzione acquosa, come zuccheri, alcooli e sostanze lignocellulosiche fra 250-450 °C e 50-250 atm ed un catalizzatore ed un solvente, in genere acqua, in presenza di idrogeno o CO per ottenere un olio paraffinico e aromatici con pochi ossigenati [19-21]. Il vantaggio di questa tecnologia rispetto alla pirolisi ed alla gassificazione è di non dover essiccare le biomasse, potendo utilizzare biomasse umide o in soluzione acquosa. Con questa tecnologia si ottengono paraffine da C2 a C6 e si può andare successivamente in chimica con gli stessi trattamenti delle frazioni di petrolio. La lignina, la biomassa che contiene la maggiore quantità di aromatici, si ottiene per separazione da cellulosa ed emicellulosa durante il loro processo di trasformazione in zuccheri. La lignina può essere sottoposta a trattamenti di idrodeossigenazione e cracking in modo da ottenere aromatici come benzene, xileni, fenoli e naftalene [22]. I trigliceridi C12-C18 possono essere trasformati per transesterificazione con metanolo per ottenere esteri metilici e glicerina, oppure idrolizzati ad acidi e glicerina, o idrogenati ad alcooli e glicerina. Dai singoli amminoacidi isolati dalle proteine od ottenuti per fermentazione di carboidrati in presenza di ammoniaca od acido nitrico o da scarti proteici, dopo loro isolamento e purificazione attraverso più passaggi chimici e/o biologici con reazioni di decarbossilazione e/o deamminazione si possono ottenere diversi intermedi funzionalizzati [23]. Per fermentazione anaerobica secca o umida di carboidrati, amidi, proteine, grassi e rifiuti cellulosici si può ottenere metano al 65% con 35% CO_2 (valori medi).

Le diverse opzioni per sviluppare una chimica da biomasse

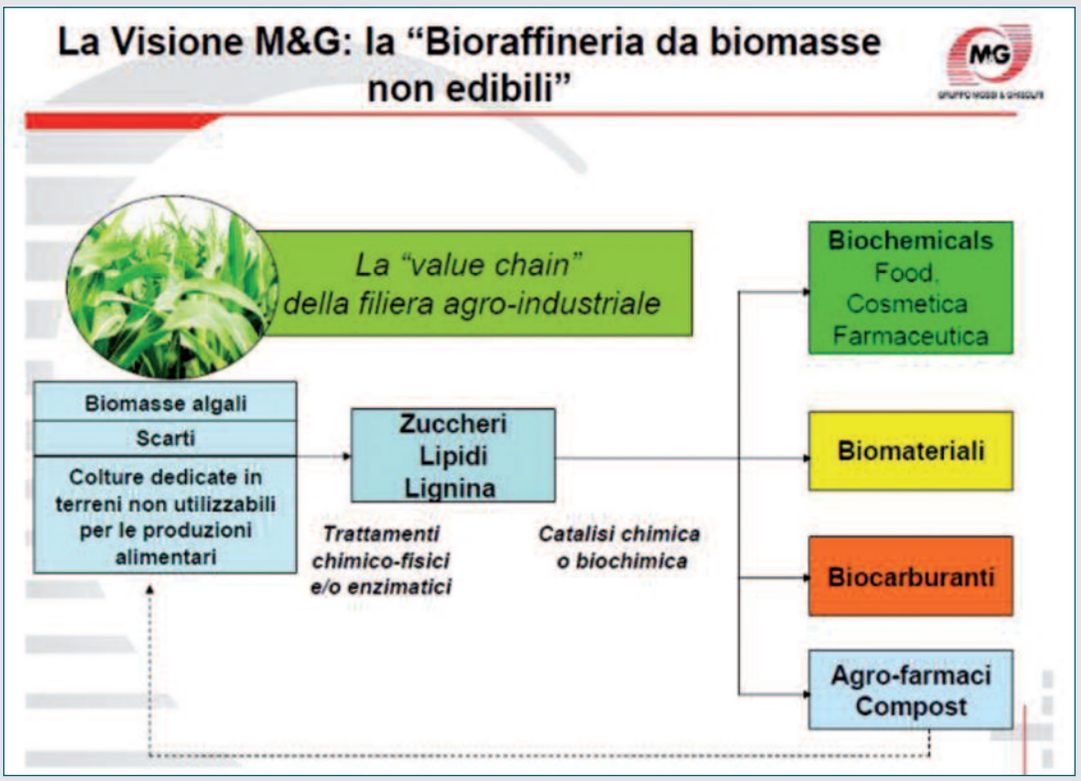
Ci sono quattro strategie per sviluppare una chimica da biomasse e per tutte i vantaggi sono la diminuzione delle emissioni di CO_2, l'utilizzo, di materie prime rinnovabili, l'indipendenza da fonti fossili, in più,

passando dalla prima strategia alle successive, si aggiungono altri aspetti positivi [23-25]. Queste strategie sono:

1) produrre gli stessi mattoni della petrolchimica a partire dalle molecole piattaforma;
2) utilizzare le molecole piattaforma per produrre i primi intermedi della petrolchimica;
3) produrre il vecchio prodotto petrolchimico da nuovi secondi o successivi intermedi provenienti dalle molecole piattaforma;
4) sintetizzare nuovi prodotti alternativi a quelli petrolchimici a partire dalle molecole piattaforma e dai loro nuovi intermedi o dalle diverse biomasse per trasformazioni successive senza separazioni degli intermedi.

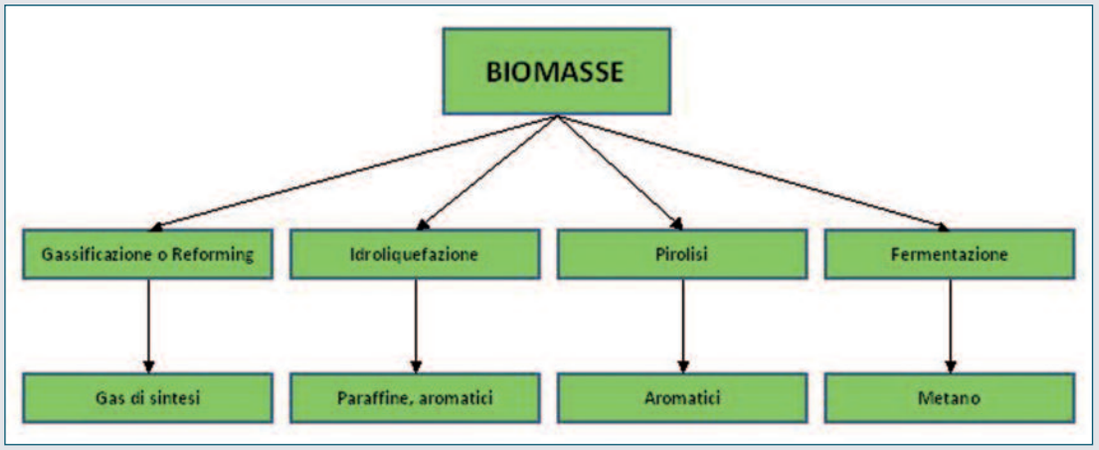
La produzione degli stessi mattoni della petrolchimica

È possibile ottenere gli stessi mattoni della petrolchimica senza nessun problema, la forza trainante al cambiamento è solo il prezzo delle nuove materie prime rispetto a quelle tradizionali da materie prime fossili e la disponibilità locale di elevate quantità di biomasse che potrebbero andare fino ad milione di tonn/a. Questa strategia permette un'integrazione completa con l'attuale petrolchimica [1-3]. La chimica del C1, come la produzione di idrogeno, fosgene, metanolo, acido acetico, dimetilcarbonato e reazioni di carbonilazione ed idrocarbonilazione di olefine, può essere realizzata a partire dal metano ottenuto per fermentazione anaerobica o dal gas di sintesi ottenuto per gassificazione o reforming di biomassa. L'etilene ed il propilene possono essere prodotti sempre dal gas di sintesi attraverso la formazione di metanolo con il processo MTO ed il propilene da solo con il processo MTP o dal trattamento delle paraffine ottenute per reazioni Fischer-Tropsch. Le olefine C2, C3, C4 possono essere, inoltre, ottenute per deidratazione della miscela di alcooli C1-C4 prodotti per reazione catalitica fra CO e H_2 con catalizzatori a base di MoS_2 o per deidratazione dei rispettivi alcooli ottenuti per fermentazione. In Brasile ci sono diversi impianti di produzione di etilene per la produzione di cloruro di vinile e di polietilene. Il propilene, se non si hanno impianti di gassificazione e se non si è sviluppato il processo di produzione diretta per fermentazione, può essere ottenuto da etilene e buteni, prodotti dai rispettivi alcooli per reazione di metatesi. Gli aromatici (benzene, xileni, toluene e naftalene) possono essere ottenuti per trattamento catalitico di idrodeossigenazione e cracking catalitico con zeoliti del pirolio, ottenuto per pirolisi o per trattamenti catalitici diretti della lignina. Le olefine C12-C18 possono essere sintetizzate dagli alcooli ottenuti dai trigliceridi direttamente o per idrogenazione degli acidi.



La sintesi dei primi intermedi della petrolchimica

Per diverse reazioni non è necessario produrre i mattoni della petrolchimica per ottenere i primi intermedi, ma è possibile produrli direttamente dalle diverse molecole piattaforma ottenute da biomasse. Addirittura alcuni intermedi petrolchimici sono già essi stessi molecole piattaforma, come etanolo e butanolo. Anche in questo caso, come nella sintesi dei primi mattoni, non avverrà una grande modifica dell'attuale petrolchimica e si può ancora parlare di una sua integrazione con la nuova chimica da biomasse. I vantaggi di questa strategia rispetto alla precedente sono l'utilizzo di una minore quantità di materie prime, quindi più facile disponibilità locale, una diminuzione dei costi di produzione, avendo eliminato una reazione chimica (la sintesi del mattone petrolchimico) ed in alcuni casi una semplificazione del processo di sintesi dell'intermedio e quindi un abbassamento dei costi. Esempio emblematico di questa strategia è l'utilizzo dell'etanolo per l'alchilazione diretta del benzene ad etilbenzene (questo processo è stato realizzato in India) utilizzando zeoliti [26], dove c'è anche il vantaggio che il catalizzatore si disattiva di meno che con etilene, per la sintesi di acetaldeide ed acido acetico (questi processi sono realizzati in Brasile). Altri esempi sono l'utilizzo di acido 3-idrossipropionico o glicerina per la sintesi di acrilonitrile, acroleina ed acido acrilico, invece di utilizzare

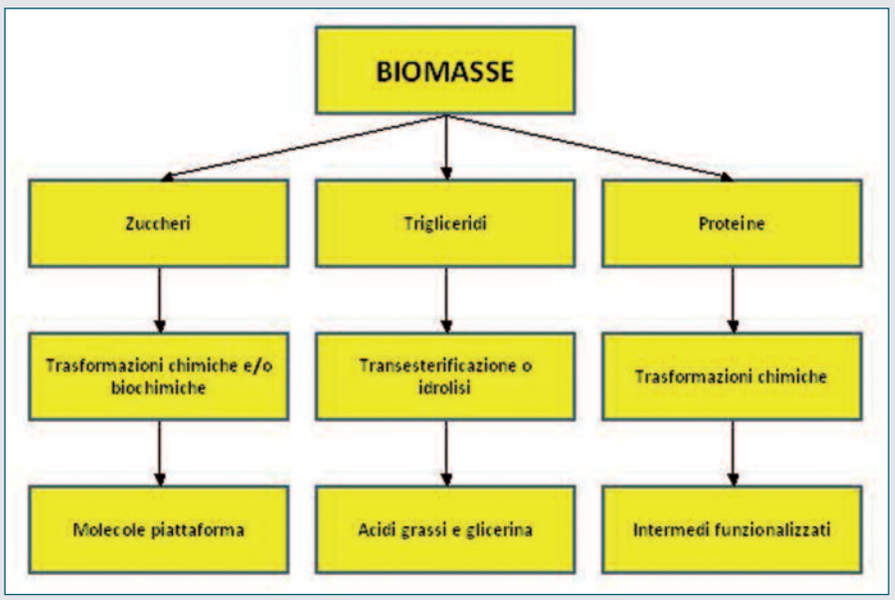


propilene, e la sintesi da glicerina di epicloridrina [27]. Solvay ha messo a punto il processo Epicerol® per la sintesi di epicloridrina a Tavaux (Francia), alternativo a quello attuale che utilizza propilene e cloro: tale processo ha il vantaggio di usare meno cloro e meno materie prime tossiche e infiammabili e di ottenere meno sottoprodotti clorurati. Infine è stata studiata la sintesi di acido tereftalico a partire da 5-idrossimetilfurfurolo e glicerina.

Sintesi diretta dei secondi e successivi intermedi della petrolchimica

In questa strategia si va a cambiare praticamente tutta la chimica di base e non si può parlare più di integrazione della petrolchimica con la chimica da biomasse. In questa strategia ci possono essere degli specifici ulteriori vantaggi a partire da biomasse, come la semplificazione dei processi, un minore utilizzo di energia, minore emissione di sostanze tossiche e la possibilità di operare a più bassa temperatura e pressione. Gli esempi sono molteplici, ne riporteremo solo alcuni.

Si può utilizzare direttamente acido succinico per la sintesi di 1,4-butandiolo, γ-butirrolattone e tetraidrofurano, anziché partire da anidride maleica ottenuta da *n*-butano; il fenolo può essere ottenuto direttamente da trattamenti catalitici della lignina invece che da cumene, come si fa attualmente; l'1,2-propandiolo può essere ottenuto per idrogenolosi della glicerina invece che per idratazione di ossido di propilene [28]; l'1,3-propandiolo può essere ottenuto direttamente per fermentazione da glicerina [29] invece che per idratazione dell'acroleina o per idroformilazione dell'ossido di etilene e successiva sua idrogenazione. Intermedi funzionalizzati possono essere ottenuti dagli amminoacidi come acrilammide da aspargina, 1,2-etanodiammina da serina, 1,4-diamminobutano da serina ed arginina, ε-caprolattame da l-lisina idroclorurata, stirene da fenilalanina, etilammina dalla serina, isobutirraldeide da valina, isoprene da leucina e isopropilammina per decarbossilazione della treonina [23]. Tutti questi prodotti si ottengono attualmente da intermedi petrolchimici in uno o più passaggi.



Nuovi intermedi e prodotti

I nuovi prodotti diversi ed alternativi nel loro utilizzo a quelli petrolchimici non solo hanno i vantaggi di tutte le sostanze chimiche prodotte da biomasse, ma anche quelli di avere un minore impatto ambientale, essendo biodegradabili e meno tossici, di utilizzare processi più semplici di produzione ed in alcuni casi di avere anche un miglioramento di alcune proprietà specifiche. Questi prodotti si pregiano di utilizzare il prefisso bio, di potere in molti casi ottenere l'ecolabel e di non avere frasi R nella scheda di sicurezza e nelle etichette. I bioprodotti tradizionali, oramai sul mercato da molti anni, sono i biocarburanti, i biodetergenti, i bioadesivi, le bioplastiche a base di acetati, le fibre e le gomme, i cosmetici ed i farmaci, mentre i nuovi bioprodotti sono i biolubrificanti, i biosolventi e le nuove bioplastiche.

Tutti questi bioprodotti sono ottenuti o dalle molecole piattaforma già descritte precedentemente o a partire dalle materie prime rinnovabili in diversi passaggi chimici, biochimici e termici, ma senza separazioni, in quelle che vengono chiamate "one pot synthesis" [30].

Di seguito verranno riportati solo alcuni esempi della grande varietà di bioprodotti già sul mercato. I biolubrificanti sono utilizzati in tutti i motori ed apparecchiature a contatto con l'acqua, i cibi, le persone o con il terreno agricolo affinché non si abbiano emissioni di sostanze tossiche, in particolare siano biodegradabili (>90%), abbiano una bassa volatilità e non contengano aromatici.

Le materie prime per produrre i biolubrificanti sono sostanze oleose, come oli di colza, di girasole, di palma e di cocco e sono sotto inve-

stigazione anche oli geneticamente modificati. I biosolventi sono stati sviluppati per sostituire quelli clorurati e quelli volatili (VOC), quindi per avere un minore impatto ambientale durante il loro uso, e sono utilizzati nella preparazione di resine epossidiche, di inchiostri, di prodotti per le pulizie domestiche, nelle pitture e vernici ed anche per sintesi chimiche. I biosolventi più noti sono gli esteri dei trigliceridi con metanolo o isopropilalcool [30], gli esteri dell'acido lattico con metanolo o etanolo, il D-limonene, ottenuto dalla bucce degli agrumi e dai terpeni, il polidrossialcanoato (PHA), ottenuto dalla fermentazione degli zuccheri e dei lipidi, e il tetraidrofurano prodotto dall'acido succinico, anche se ha lo svantaggio di essere VOC.

Le nuove bioplastiche, che sono biodegradabili, sono polimeri dell'acido lattico (PLA), copolimeri di 3-idrossibutirrato valerato (PHBV), polibutilsuccinato (PBS), polidrossi alcanoato (PHA), policaprolattone (PLC), del copolimero polibuten adipato e tereftalato (PBAT), poliodrossivalerato (PHV) e polidrossiesanoato (PHH). Ci sono inoltre plastiche ottenute non da molecole piattaforma ma dagli amidi come il Mater-Bi, biodegradabile e compostabile, e da cellulosa come l'acetato, la nitrocellulosa e i polimeri ottenuti da trattamenti diversi della lignina. È stato proposto un nuovo polimero alternativo al PET, sintetizzato dall'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) e da acroleina.

Ci sono esempi di nuovi intermedi come i polioli ottenuti per idrogenazione da soluzioni acquose di sorbitolo, utilizzabili per la sintesi di polimeri alchidici per produrre pitture e vernici e quelli a partire dalle molecole piattaforma prodotte dagli zuccheri, dagli acidi grassi e dalla glicerina od estratti dalle piante, come l'acido ferulico [31], l'acido gallico e l'acido levulinico, che per il momento non hanno applicazioni industriali, ma nel futuro, dietro sforzi di ricerca, troveranno senz'altro un impiego.

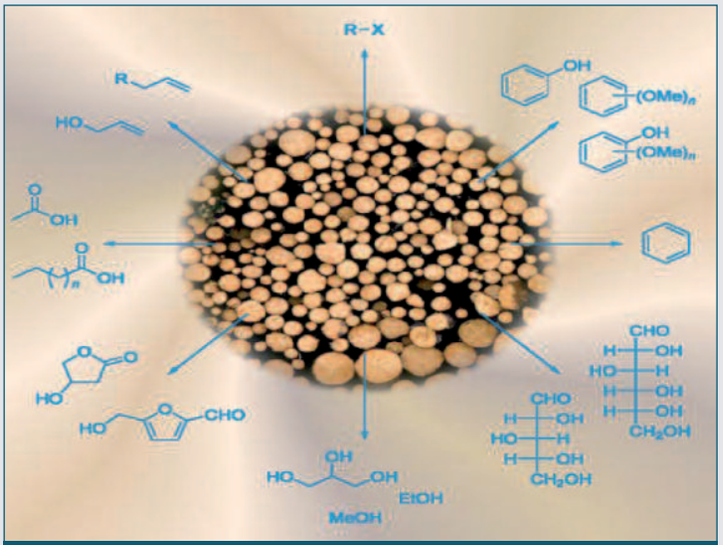


Immagine ripresa da [2]

Bibliografia

[1] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.,* 2006, **106**(9), 4044.
[2] A.L. Marshall, P.J. Alaimo, *Chem. Eur. J.,* 2010, **16**, 4970.
[3] www.mpri.lsu.edu/Integrating_Biomass_Feedstocks_into_Chemical_Production_Complexes_-_a_White_paper.pdf
[4] www.nrel.gov/docs/gen/fy04/36831f.pdf
[5] P. Gallezot, *Green Chem.,* 2007, **9**, 295.
[6] www.coebio3.org/Links/biorefinery%20reports%20and%20roadmaps.asp
[7] S. Nonhebel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 2005, **9**(2), 191.
[8] www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-14808.pdf
[9] S. Albertazzi, F. Basile, F. Trifirò, in Renewable Resources and Renewables Energy, a cura di M. Graziani e P. Fornasiero, Taylor (France), 2007, p. 197.
[10] S. Albertazzi *et al.,* in Handbook of Environmental Research, Nova Scientia Publisher, New York, 2010, ch. 21, p. 539.
[11] S. Czernik, A.V. Bridgwater, *Energy Fuels,* 2004, **18**(2), 590.
[12] A. Gallo, *Chimica e Industria,* 2011, **33**(1), 94.
[13] T.P. Vispute *et al., Science,* 2010, **330**(6008), 1222.
[14] S. Yaman, *Energy Conversion and Management,* 2004, **45**, 651.
[15] R. Carlson *et al., Topics Catalysis,* 2009, **52**, 241.
[16] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.,* 2007, **107**(6), 2411.
[17] T.R. Carlson *et al., Energy Environ. Sci.,* 2011, **4**, 145.
[18] Y. Zhao *et al., Energy Fuels,* 2010, **24**, 5735.
[19] G.W. Huber, *Angew. Chem.,* 2004, **116**(12), 1575.
[20] N. Li, A. Tompsett, G.W. Huber, *Chem Suschem,* 2010, **3**, 1154.
[21] J. Nchedda, C.W. Huber, J.A. Dumesic, *Angew. Chem.,* 2007,**119**, 7298.
[22] R. Weingarten *et al., Journal of Catalysis,* 2011, **279**(1), 174
[23] E. Peter, J. Sanders, *Appl. Microbiol. Biotechnol.,* 2007, **75**(4), 751.
[24] www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-16983.pdf
[25] www.gowenport.com/BIOP/PPT_pdf/SMITH_Patrick.pdf
[26] J.-J. Yuan, B.S. Gevert, *Indian Journal of Chemical technology,* 2006, **13**, 334.
[27] M.A. Dasari *et al., Applied Catalysis A: General,* 2005, **281**, 225.
[28] R.A. Urban, B.R. Bakshi, *Eng. Chem. Res.* 2009, **48**, 80.
[29] R. Schoevaart, T. Kieboom, *Topics in Catalysis,* 2004, **27**(1-4), 3.
[30] A. Bouaid *et al., Enzyme and Microbial Technology,* 2007, **41**(4), 533.
[31] D.R. Dodds, R.A. Gross, *Science,* 2007, **318**(5854), 1250.