

UNIVERSITA' DI PISA



Corso di laurea magistrale in Chimica Industriale

Curriculum: Materiali

Classe: LM 71 (Scienze e Tecnologie Chimiche)

“Solubilizzazione e valorizzazione di biopolimeri tramite liquidi ionici”

Relatore: Dr. Christian Silvio Pomelli

.....

Relatore interno: Prof. Giancarlo Galli

.....

Controrelatore: Prof. Valter Castelvetro

.....

Candidata: Norma Mallegni

Anno Accademico 2013/2014

Riassunto

In questo lavoro di tesi è stata studiata la possibilità di valorizzare biopolimeri come cheratina e chitina (prodotti come scarto in grandi quantità, principalmente nell'industria alimentare e tessile), tramite la loro solubilizzazione in liquidi ionici (IL) o dotati di gruppi funzionali polimerizzabili (PIL). Questi ultimi possono essere copolimerizzati con un monomero neutro al fine di ottenere compositi polimero/biopolimero. Un composito cheratina/polimero o chitina/polimero potrebbe sfruttare i vantaggi delle naturali proprietà di fibre di cheratina (es. resistenza a bassa densità) per creare compositi rinnovabili, biodegradabili capaci di prendere il posto di materiali preparati da fonti non rinnovabili.

Le sorgenti di cheratina utilizzate sono state lana di basso pregio e piume di tacchino mentre per la chitina sono stati utilizzati gusci di gamberi.

È stata sintetizzata una serie di IL e PIL in scelti in base alla loro capacità di inserirsi nelle interazioni non covalenti (legami ad idrogeno, interazioni ione-ione, interazioni idrofobiche) interne ai biopolimeri presi in esame.

In seguito all'esito delle prove di solubilità in essi dei biopolimeri si è deciso di concentrarsi sulla cheratina proveniente da piume. Su una serie di soluzioni contenenti grandi quantità di cheratina disciolta (fino al 60%).

Sono state quindi eseguite copolimerizzazioni con stirene. I Compositi risultanti sono stati caratterizzati tramite tecniche spettroscopiche (FTIR e NMR) e termiche (TGA).

Glossario

[AMIM][Cl]= 1-Allil-3 metil imidazolio cloruro

[AMIM][Br]= 1-Allil-3 metil imidazolio bromuro

[VMIM][MeOCOO]= 1-metil-3 vinilimidazolio metil carbonato

[BMIM][MeOCOO]= 1- metil-3 butil imidazolio metil carbonato

[C₁₂VIM][Cl]= 1-dodecil-3 vinilimidazolio cloruro

Indice

1. Introduzione

- 1.1 I liquidi Ionici
 - 1.1.1 Proprietà
 - 1.1.2 Sintesi
 - 1.1.3 Applicazioni
- 1.2 Estrazione di cheratina da piume mediante liquidi ionici idrofobici
- 1.3 Preparazione di film di cheratina da lana rigenerata mediante una soluzione di cheratina-IL
- 1.4 Solubilizzazione cellulosa in ILs
- 1.5 Produzione di chitina dai gusci di granchio mediante l'utilizzo di liquidi ionici e acido citrico
- 1.6 Poli(liquidi ionici)
- 1.7 Compositi a base di cheratina-polipropilene

2. Scopo della tesi

3 Risultati e discussione

- 3.1 Sintesi di nuovi liquidi ionici
 - 3.1.1 Sintesi del catione tramite reazione S_N2

- 3.1.2 Modifica dell'anione tramite reazione di metatesi
- 3.2 Solubilizzazione della cellulosa in ILs
- 3.3 Solubilizzazione della chitina in ILs
 - 3.3.1 Problemi inerenti alla solubilizzazione della chitina
 - 3.3.2 Prove di solubilità della chitina in ILs
 - 3.3.3 Recupero della chitina
- 3.4 Solubilizzazione della cheratina
 - 3.4.1 Problemi inerenti alla solubilizzazione della cheratina
 - 3.4.2 Prove di solubilità della cheratina in ILs
 - 3.4.3 Recupero della cheratina
- 3.5 Copolimerizzazione di ILs
 - 3.5.1 Caratterizzazione
- 3.6 Conclusioni

4 Parte Sperimentale

4.1 Metodi e Materiali

4.2 Sintesi dei liquidi ionici

Sintesi di: N-(4-sulfonilbutil)-N,N,N-trietil-ammonio

Sintesi di: 1-(4-Sulfonilbutil)-3-metilimidazolio

Sintesi miscela eutettica: cloruro di colina e *N,N,N*-trimetilglicina (o betaina di glicina), ChoCl/BH

Sintesi di 1-Metil-3-Pentametildisilossimetilimidazolio Cloruro

Sintesi di 1-Metil-3 Eptametiltrisilossimetilimidazolio Cloruro

Sintesi di 1-Alil-3 Metil imidazolio Bromuro

Sintesi di 1-Alil-3 Metil imidazolio Cloruro

Sintesi di 1-Butil-3 Metil imidazolio Cloruro

Sintesi di 1-Butil-3 Metil imidazolio Bromuro

Sintesi di 1-Etil-3 Metil imidazolio Bromuro

Sintesi 1-Idrossietil-3 Metil imidazolio

bis(Trifluorometilsufonil)immide

4.3 Solubilizzazione

4.3.1 Solubilizzazione di Piume in liquidi ionici

4.3.2 Solubilizzazione gusci di gambero

4.4 Polimerizzazioni di liquidi ionici

Polimerizzazioni di liquidi ionici contenenti cheratina con diversi rapporti IL:Sty

Polimerizzazione di [AMIM][Br]-Sty 1:0,7

Polimerizzazione di [AMIM][Br]-Sty 1:2

Polimerizzazione di [AMIM][Cl]-Sty 1:0,7

Polimerizzazione 1-Metil-3 Vinilimidazolio Metilcarbonato al 25% in metanolo-Sty 1:1

Polimerizzazione [BMIM][MeOCOO] al 35% in metanolo-
[C₁₂VMIM][Cl]-Sty 1:0,5:0,5

5 Bibliografia

Capitolo 1

Introduzione

1.1 I Liquidi Ionici

Con il termine *liquido ionico* (IL) si identifica una classe ampia di composti ionici (il numero di possibili composti con tali caratteristiche è stato valutato superiore a 10^{18}) che si trovano allo stato liquido a temperature insolitamente basse. Attualmente la definizione più utilizzata ha come punto di riferimento la temperatura di ebollizione dell'acqua: i liquidi ionici sono quindi sali che esistono in forma liquida a temperature inferiori a 100°C [1]. In genere, la loro temperatura di fusione è al di sotto della temperatura ambiente e, spesso, inferiore agli 0°C .

La bassa temperatura di fusione normalmente è associata ad una asimmetria intrinseca del sistema che sfavorisce l'impaccamento nel reticolo cristallino: la maggior parte dei liquidi ionici è costituita da un catione organico asimmetrico, associato ad un anione inorganico o organico poliionico. I sali che sono liquidi a temperatura ambiente sono chiamati *room temperature ionic liquids* (RTILs).

Il primo articolo apparso in letteratura sui liquidi ionici risale al 1914; in questo lavoro pionieristico Walden riportava la reazione dell'etilammina con l'acido nitrico concentrato dalla quale era possibile isolare un sale, $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$, liquido a temperatura ambiente (temperatura di fusione $12\text{-}14^{\circ}\text{C}$) [2].

Il lavoro rimane tuttavia un esempio isolato per molti anni e fino alla metà del secolo scorso le pubblicazioni sui liquidi ionici altro non sono che pochi esempi isolati. A partire dagli anni '70-'80 inizia la vera chimica dei "liquidi ionici" con l'utilizzo di questi sali, prima come elettroliti alternativi nelle batterie,

successivamente come solventi e catalizzatori nella sintesi organica. Si tratta infatti essenzialmente di cloroalluminati con catione organico (piridinio ed imidazolo), [BuPy][AlCl₄], [EtMeIm][AlCl₄], derivati dalle reazione dei corrispondenti cloruri organici con AlCl₃ che, a seconda del rapporto cloruro organico:acido di Lewis, possono funzionare da basi di Lewis (eccesso di cloruro), composti neutri o acidi di Lewis (eccesso di AlCl₃). I liquidi ionici cloroalluminati presentano generalmente buone proprietà chimico-fisiche; in particolare sono caratterizzati da una modesta viscosità e da un'elevata conducibilità. Unico difetto, si trattava di composti estremamente reattivi che possono essere utilizzati esclusivamente in ambiente anidro (drybox). All'inizio degli anni '90 finalmente Wilkes e collaboratori riportano la sintesi dei primi liquidi ionici stabili all'aria e all'umidità, sali a base imidazolio aventi come controioni l'esafluorofosfato [PF₆]⁻ ed il tetrafluoroborato [BF₄]⁻. [3]. Da allora fino ai giorni nostri, l'interesse verso questa classe di composti è cresciuto in modo esponenziale, come dimostra il grafico riportato in Figura: 1.1 [4].

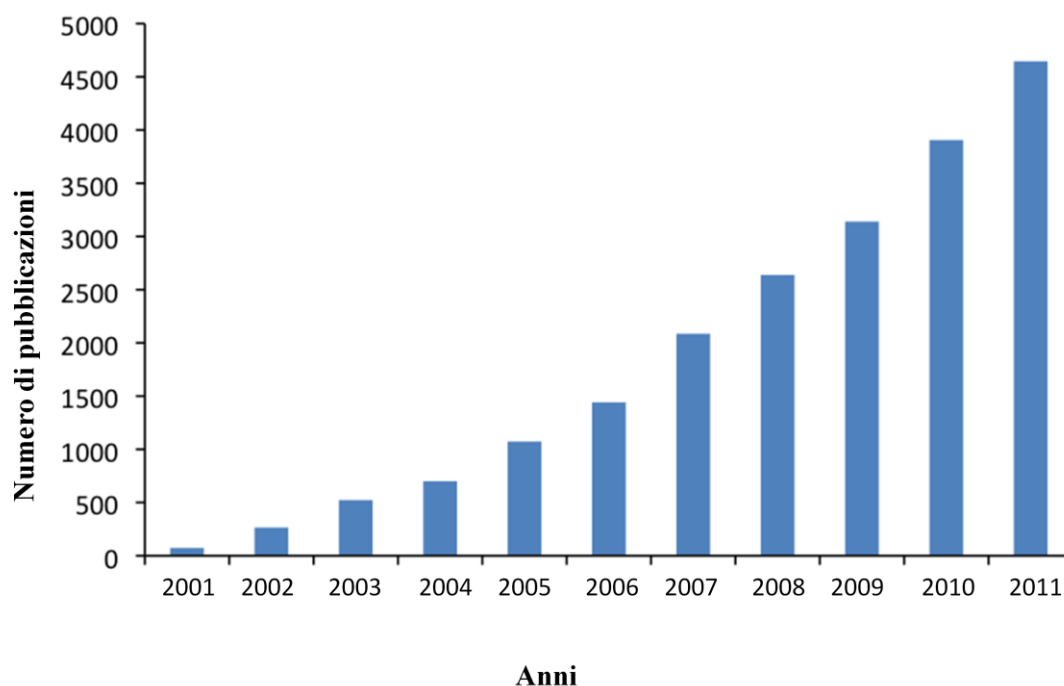


Figura 1.1: andamento delle pubblicazioni su IL negli anni 2001-2011

Ovviamente è cresciuto il numero di anioni e cationi testati, la cui combinazione permette di ottenere nuovi ILs così come è aumentato il numero di applicazioni: solventi nella sintesi, elettroliti in batterie, celle fotovoltaiche ed altri apparati, lubrificanti, additivi, building block per la costituzione di nuovi materiali, etc [5].

Tra i cationi più investigati sono da menzionare: tetraalchilammonio, tetraalchilfosfonio, l'1-alchilpiridinio, 1,3-dialchilimidazolio, N-alchilisoquinolinio, N-N-dialchilpirrolidinio.

(Figura: 1.2)

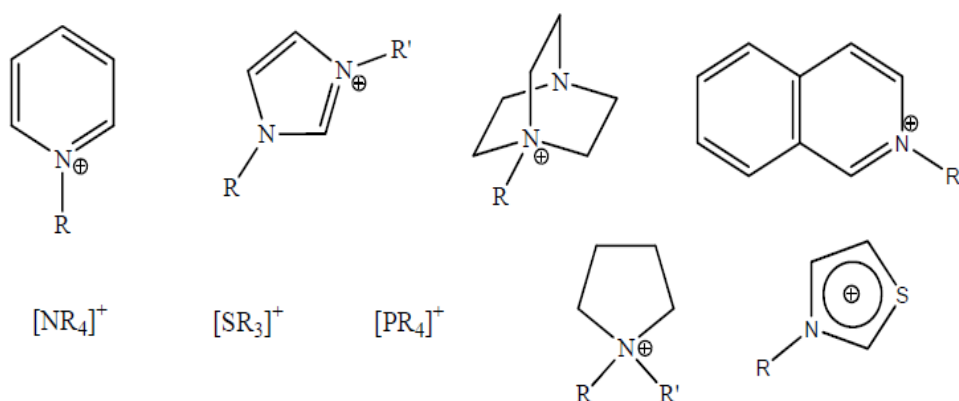


Figura1.2: Cationi più comuni nei liquidi ionici

Gli anioni più comuni sono: alogenuri, tetrafluoroborati, bistrifluorometilsulfonilimmide, dicianammidi, esafluorofosfati, nitriti. (Figura: 1.3).

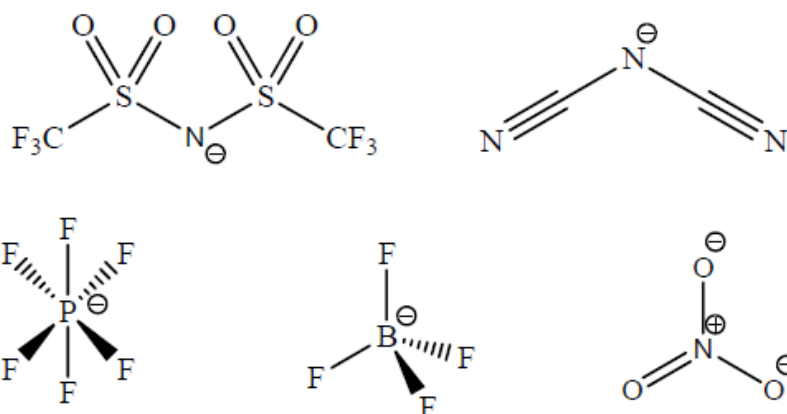


Figura 1.3: Anioni più comuni nei liquidi ionici

1.1.1 Proprietà

Le proprietà chimico-fisiche dei liquidi ionici, come la viscosità, il punto di fusione e la solubilità in acqua, sono influenzate dalla struttura del catione e dell'anione.

Uno delle principali peculiarità dei liquidi ionici è la modularità: variando la combinazione anione-catione o apportando modifiche strutturali sul catione (es. variando la lunghezza delle catene alchiliche) o sull'anione è possibile ottenere il composto che meglio soddisfa le esigenze di una certa applicazione.

Con lo sviluppo di processi industriali basati sul loro uso e le relative applicazioni commerciali, la conoscenza delle proprietà chimico-fisiche dei liquidi ionici è diventata una necessità assoluta e l'attività di ricerca in questo settore è cresciuta esponenzialmente [6].

Solubilità in acqua

La solubilità dei liquidi ionici in acqua e in altri solventi molecolari dipende dalla natura del catione e anione. In particolare, l'anione determina primariamente l'idrofilia del sale: i cloruri sono generalmente composti miscibili in acqua, uniche eccezioni i sali di tetraalchilfosfonio con lunghe catene organiche, mentre anioni fluorurati come $[\text{PF}_6]^-$ (esafluorofosfato) o $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ (trifluorometilsolfonilimmide) conferiscono una notevole idrofobicità. Inoltre cambiando la lunghezza di eventuali catene alchiliche presenti sul catione si può, anche se in misura minore, influenzare l'idrofobicità del liquido ionico.

E' tuttavia da sottolineare che anche i liquidi ionici "idrofobici", che danno un sistemi bifasici con l'acqua, sono in grado di assorbire rilevanti quantità di H_2O dall'ambiente circostante, e la presenza di acqua può modificare in maniera drammatica tutte le principali proprietà chimico-fisiche di un liquido ionico [7]. D'altra parte, l'acqua all'interno del liquido ionico ha normalmente una

distribuzione non omogenea. In genere, si tratta di acqua non libera che, a seconda della struttura dell'anione e del catione, può essere preferenzialmente legata ad una o l'altra componente.

Intervallo liquido, temperatura di fusione e stabilità termica

L'intervallo liquido esibito dai liquidi ionici è molto più ampio (330°-400°C) rispetto ai comuni solventi molecolari. Il limite inferiore coincide con la temperatura di fusione, mentre il limite superiore con la temperatura di decomposizione. Per definizione il loro punto di fusione deve essere inferiore ai 100°C; questa è infatti la caratteristica principale che li contraddistingue dai comuni sali inorganici (es. NaCl, temp. di fusione = 804°C).

È comunque difficile avere un'accurata determinazione della temperatura di fusione, poiché molti liquidi ionici tendono a formare fasi vetrose metastabili, a basse temperature, a causa della lenta cinetica di solidificazione. Pertanto, il metodo più efficiente per misurare la temperatura di transizione solido-liquido, è la calorimetria differenziale a scansione (DSC). Inoltre, l'esclusiva presenza di ioni e la peculiarità strutturale di questi composti con la preponderanza di interazioni elettrostatiche (Coulombiane) multiple tra anioni e cationi riduce la possibilità di formazione di coppie ioniche, una condizione indispensabile per avere un'eventuale "volatilizzazione", in altri termini una tensione di vapore relativamente bassa. La maggior parte dei liquidi ionici ha una tensione di vapore "non misurabile". Tutto questo innalza il limite superiore dell'intervallo che andrà a coincidere con la decomposizione termica, piuttosto che con la vaporizzazione. In molti casi, la decomposizione comporta la completa perdita di massa e la volatilizzazione dei frammenti costituenti (T_{dec} circa 400°C).[8] Tra i processi di decomposizione osservati sono da menzionare: la metatesi dell'anione e del catione quando nel liquido ionico sono presenti specie ioniche diverse dagli ioni costituenti [9] e la deprotonazione del C2-H del catione imidazolio (pK_a 21-23) [10], con formazione di carbeni. Il fenomeno ha luogo anche in presenza di basi relativamente deboli

come lo ione acetato.[11] E' da notare che all'aumentare delle dimensioni dell'anione, essendo la distribuzione di carica altamente delocalizzata, il punto di fusione del sale decresce, riflettendo una più debole interazione di Coulomb nel reticolo cristallino. [12] Per quanto concerne questo parametro, giocano un ruolo importante anche la dimensione e la simmetria del catione. Come detto in precedenza per l'anione, anche in questo caso all'aumentare delle dimensioni del catione si ha una riduzione del punto di fusione. All'aumentare della simmetria del catione, aumenta il punto di fusione, in quanto si ha una maggiore facilità di impacchettamento ione – ione nel reticolo cristallino. Una riduzione nella simmetria del catione al contrario abbassa il punto di fusione.

Colore

Dalla letteratura si apprende che la maggior parte dei liquidi ionici dovrebbero essere incolori. Tuttavia, spesso la sintesi, soprattutto se condotta in condizioni non controllate, porta ad un prodotto altamente colorato. La natura chimica delle impurezze colorate nei liquidi ionici non è ancora ad oggi molto chiara, probabilmente si tratta di composti presenti in tracce e derivanti dai materiali di partenza; prodotti di ossidazione o prodotti di termo degradazione dei materiali di partenza. La colorazione durante la sintesi del liquido ionico può variare significativamente in base al tipo di catione o di anione del liquido ionico stesso, ad esempio i sali di piridinio tendono a formare impurezze colorate molto più facilmente dei sali di imidazolio. Per prevenire in parte tali colorazioni è possibile adottare alcune accortezze, come ad esempio distillare di fresco quando possibile i materiali di partenza, utilizzare temperature di sintesi non troppo elevate e seccare i prodotti ottenuti. Da un punto di vista industriale è possibile ottenere liquidi ionici incolori ma questo ovviamente incide fortemente sul costo. Le caratteristiche dei liquidi ionici commerciali sono una risposta al compromesso tra colorazione ed economicità del processo di produzione. L'eventuale decolorazioni può essere effettuata mediante cromatografia usando carbone attivo e silice.[13]

Conducibilità elettrica

I liquidi ionici hanno in genere una buona conducibilità elettrica, con valori a 25 °C che vanno da 0,1 mS*cm⁻¹ a 18 mS*cm⁻¹; questi valori sono tuttavia inferiori rispetto a quelli caratterizzanti le convenzionali soluzioni elettrolitiche acquose utilizzate in elettrochimica, dove si raggiungono le centinaia di mS*cm⁻¹. La minor conducibilità elettrica è da attribuire alla particolare struttura ingombrante ed asimmetrica dei cationi organici, che permette basse temperature di fusione, ma influenza negativamente la mobilità. Comunque, a temperature superiori alla temperatura ambiente, la conducibilità elettrica dei liquidi ionici è elevata, arrivando ad essere confrontabile con quella degli elettroliti convenzionali. La conducibilità può raggiungere infatti, in alcuni casi, i valori di circa 10 mS*cm⁻¹ a 200°C. Questo perché la conducibilità non dipende unicamente dal numero dei portatori di carica, ma anche dalla loro mobilità, una proprietà che è influenzata dalla temperatura. Aumentando la temperatura, aumenta la mobilità degli ioni e quindi la conducibilità elettrica della soluzione.[14]-[15]

Finestra elettrochimica

La finestra elettrochimica dei liquidi ionici è molto più ampia di quella dei solventi molecolari, inclusa l'acqua. Essa è definita come l'intervallo di potenziale all'interno del quale una certa sostanza non è né ridotta né ossidata, e rappresenta quindi la stabilità elettrochimica del liquido ionico. L'acqua ha una finestra elettrochimica di 1,2 V, mentre i liquidi ionici hanno valori compresi tra 4,0 V e 5,5 V, in funzione del tipo di ioni ed elettrodi.[16]-[17]

Viscosità

I liquidi ionici sono generalmente molto più viscosi dei solventi molecolari e dell'acqua, la viscosità varia da 10 a 1000 cP a temperatura ambiente. La viscosità inoltre varia in base alla struttura del liquido ionico e l'effetto del catione risulta in

genere minore rispetto a quello dell'anione. Se prendiamo ad esempio l'effetto dell'anione $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, questo garantisce una bassa viscosità comparata ad altri anioni, mentre l'anione $[\text{PF}_6]^-$ contribuisce significativamente all'incremento della viscosità del liquido ionico. La dipendenza della viscosità dalla temperatura nel caso dei liquidi ionici è molto più complicata che per i solventi molecolari, perché la maggior parte non segue il classico comportamento di Arrhenius. [18]

Tuttavia, in linea generale, si può dire che la viscosità è fortemente influenzata dalla presenza di impurezze e può diminuire aumentando la temperatura o per aggiunta di piccole quantità di un co-solvente organico o di acqua. Per esempio la viscosità del $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ aumenta del 25% in presenza di $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ di cloruri. La presenza di piccole quantità di acqua influenza la viscosità, facendola diminuire.

L'elevata viscosità dei liquidi ionici gioca effetti negativi sui processi di diffusione di specie ioniche o molecolari in essi disciolte, riducendo drasticamente la velocità di molte reazioni in essi condotte. La viscosità dipende sia dalle interazioni elettrostatiche tra anioni e cationi che dalle interazioni di van der Waals che si possono instaurare tra le catene alchiliche dei cationi nonché dalla capacità del liquido ionico di formare legami ad idrogeno. [19]

Densità

In generale i liquidi ionici sono molto più densi dell'acqua. La densità dei liquidi ionici varia solitamente da 1 a $1,6 \text{ g/cm}^3$ ed è la loro proprietà fisica meno sensibile alle variazioni di temperatura. In generale, la densità diminuisce all'aumentare della massa molare dell'anione. L'impaccamento è migliore quando il catione e l'anione hanno dimensioni simili.

Polarità

Con il termine polarità di un solvente si intendono tutte le possibili interazioni che un liquido può esercitare nei confronti di un soluto, e nel caso dei solventi organici convenzionali, dove le interazioni più frequenti sono di tipo dipolo-dipolo la

polarità è normalmente correlata alla costante dielettrica del mezzo, cioè ad una proprietà macroscopica. Nel caso dei liquidi ionici, la misura di tale proprietà risulta particolarmente difficile, essendo necessaria una determinazione indiretta, infatti spesso si trovano in letteratura valori discordanti per lo stesso liquido ionico [20]-[21]-[22]. Indubbiamente, le numerose pubblicazioni in cui i liquidi ionici sono stati utilizzati come solventi per reazioni organiche hanno dimostrato che le proprietà di questi mezzi corrispondono a quelli dei solventi organici polari quali acetone, dimetil solfossido ecc. Analogamente, le misure solvatocromiche, effettuate utilizzando opportune “sonde molecolari”, confermano un’elevata polarità per tutti i liquidi ionici ad oggi esaminati sebbene parametri specifici, quali quelli di Kamlet-Taft, normalmente utilizzati per quantificare la capacità di un solvente di dare (α) o accettare legame ad idrogeno (β), risultano inferiori a quelli dell’acqua e degli alcoli a catena corta [23] [24]. La polarità dei liquidi ionici dipende inoltre dalla temperatura [25] e dalla presenza di impurezze, in particolare dalla quantità di acqua in essi disciolta. I parametri di polarità, tuttavia, non sono sempre sufficienti per razionalizzare il diverso comportamento di tali sistemi rispetto ai solventi convenzionali; viscosità e capacità di dare sistemi più o meno “organizzati” all’interno della massa liquida possono altresì influenzare in decorso di reazioni in essi condotte.

Sulla base della dipendenza della polarità dalla temperatura nell’intervallo 298-353 K nel caso di un liquido ionico idrofobico e non funzionalizzato, l’1-butil-3-metilimidazolio esafluorofosfato, [BMIM][PF₆], si può notare che la capacità del catione di funzionare da donatore di legame ad idrogeno è influenzata fortemente dalla temperatura, sebbene lo stesso parametro influenza solo moderatamente la capacità del mezzo di funzionare da accettore di legame ad idrogeno. In realtà i parametri solvatocromici e la loro variazione con la temperatura dipendono dalla struttura del catione e anione.

Il parametro di Reichardt, E_T^N , che dà una misura della dipolarità del sistema e della sua capacità di funzionare da donatore di legame ad idrogeno, diminuisce all’aumentare della temperatura nel caso di liquidi ionici a base di piridinio e

pirrolidinio (Figura: 1.4) ma aumenta per i liquidi ionici a base fosfonio (Figura 1.5).

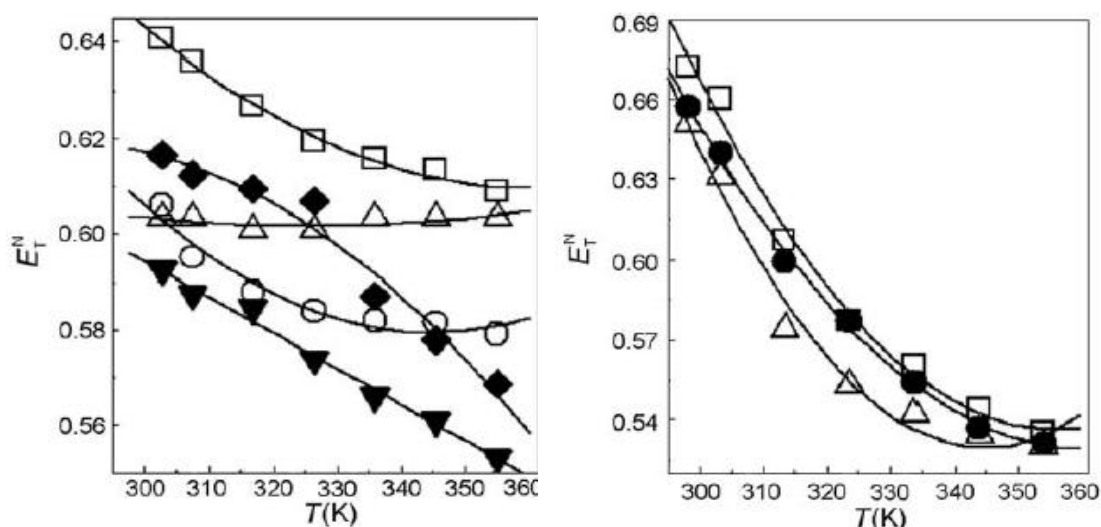


Figura 1.4: dipendenza dalla temperatura del parametro E_T^N per i liquidi ioni a base di piridinio (grafico a sinistra) e per i liquidi ionici a base di pirrolidinio (grafico a destra)

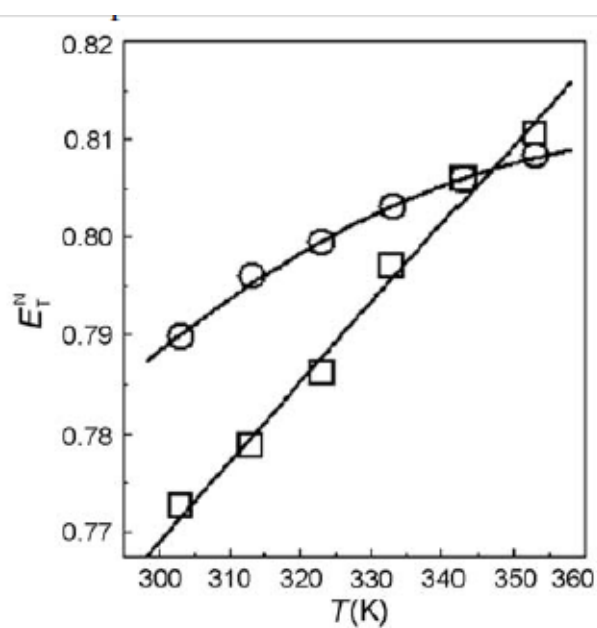


Figura 1.5: dipendenza del parametro E_T^N in base alla temperatura nel caso di liquidi ionici a base di fosfonio

Questo dato dimostra che la scelta del catione può determinare la variazione del potere solvente in funzione della temperatura.

Organizzazione strutturale

Per molti anni i liquidi ionici a base di imidazolo sono stati descritti come sistemi “omogenei” e le loro proprietà sono state comparate con quelle dei classici solventi organici “polari”. Tuttavia i parametri normalmente utilizzati per i solventi convenzionali si sono dimostrati spesso non in grado di descrivere il comportamento di tali sali. Alla luce di ciò, oggi i liquidi ionici, ed in particolare i sali di 1,3-dialchilimidazolio, sono meglio descritti come strutture polimeriche sovramolecolari (materiali altamente ordinati), tenute insieme da un'estesa rete di interazioni (legami ad idrogeno e forze elettrostatiche) catione-anione.

Indagini strutturali condotte mediante diffrazione di raggi X rivelano che la fase solida è caratterizzata da una struttura tipica in cui l'unità monomerica è costituita da un catione imidazolio circondato da almeno tre anioni e dall'anione circondato da almeno tre cationi $\{[(DAI)_3(X)]^{2+}[(DAI)(X)_3]^{2-}\}_n$, (dove DAI è il catione dialchilimidazolio e X è l'anione).

L'arrangiamento tridimensionale, dovuto alle interazioni π - π e CH- π tra i cationi imidazolio genera canali, nei quali gli anioni sono generalmente accomodati come catene.

Queste caratteristiche strutturali si mantengono in larga misura anche in fase solida. Tuttavia, l'introduzione di altre molecole o macromolecole può provocare una parziale distruzione della rete di legami idrogeno, determinando in alcuni casi la formazione di aggregati nanostrutturati con domini polari e non polari, all'interno dei quali si possono formare complessi di inclusione.

A diluizione infinita, la struttura supramolecolare collassa fino a formare coppie ioniche separate dal solvente.[26]-[27] (Figura 1.6)

Liquido ionico puro:
Struttura polimerica supramolecolare



Aggregati supramolecolari
e complessi di inclusione



Ioni tripli



Coppie ioniche



Diluizione infinita:
ioni separati dal solvente

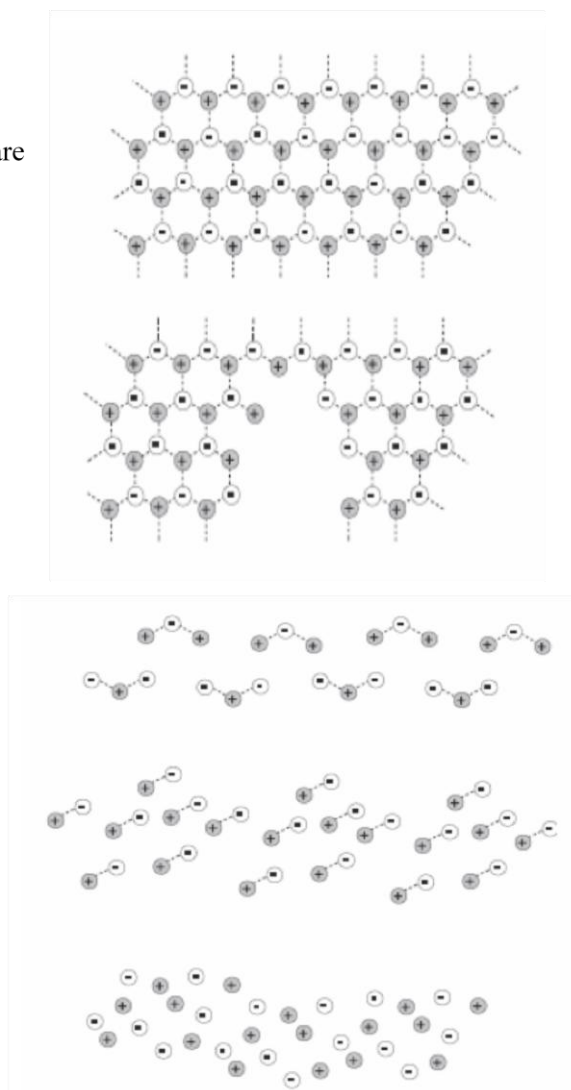


Figura 1.6:. Schema bidimensionale dell'organizzazione strutturale dei liquidi ionici 1,3-dialchilimidazolio all'aumentare della diluizione.

1.1.2 Sintesi

La sintesi di un liquido ionico procede generalmente in due stadi: la formazione del catione desiderato (1°stadio) associato ad un anione alogenuro e lo scambio dell'anione (2°stadio).

Nel primo stadio, ad esempio, un'ammina o una fosfina viene alchilata per formare la struttura cationica desiderata; frequentemente vengono utilizzati come agenti alchilanti alogenuri alchilici e la reazione porta alla formazione dell'alogenuro del

catione desiderato. Mediante reazione di alchilazione è possibile introdurre sul catione anche specifici gruppi funzionali (es. OH, SH, NR₂, COOH SO₃H) in grado di conferire al liquido proprietà aggiuntive; quali ad esempio l'abilità di funzionare da donatore di legame ad idrogeno, base o acido di Bronsted (Figura 1.7).

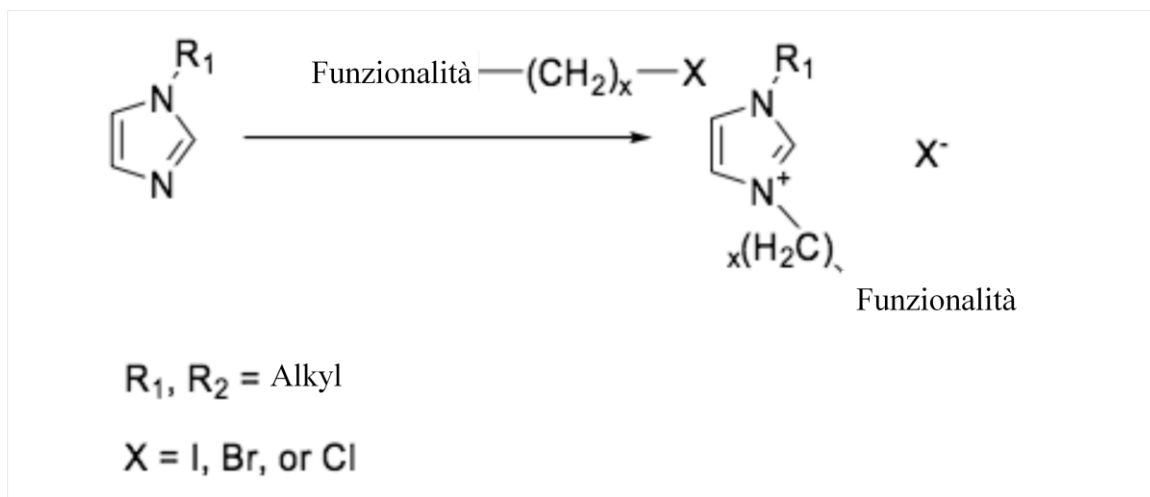


Figura 1.7: Primo stadio–reazione di quaternizzazione.

Nello stadio successivo si procede allo scambio dell'anione mediante l'aggiunta di un sale di un metallo alcalino alla soluzione dell'alogenuro in un solvente organico (con precipitazione dell'alogenuro del metallo alcalino), o attraverso trattamento dell'alogenuro con acido forte (con rimozione di HX), con acido di Lewis o attraverso l'uso di una resina a scambio ionico (Figura 1.8).

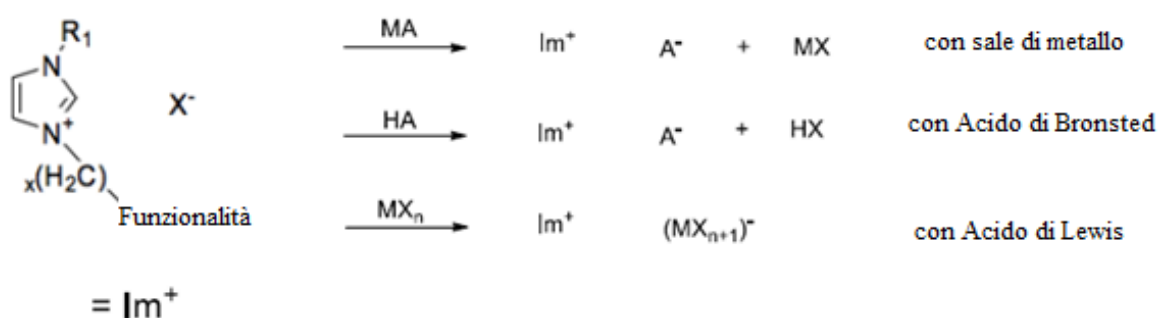


Figura 1.8: Secondo stadio reazioni di metatesi

1.1.3 Applicazioni

La conoscenza sempre più estesa delle proprietà chimico-fisiche e strutturali dei liquidi ionici, la loro bassa tensione di vapore, l'elevato potere solvente nei confronti di specie organiche, inorganiche e polimeriche, ne ha favorito l'applicazione come solventi e co-solventi in reazioni enzimatiche, [28]-[29] in molte reazioni organiche come, ad esempio, l'alchilazione o l'acilazione di Friedel-Crafts, [30] come mezzi di reazione per catalisi con metalli di transizione, [31] in processi di desulfurazione di olii, [32] come lubrificanti, [33] come supporto per l'immobilizzazione di enzimi, [34] come fasi stazionarie per cromatografia, [35] come matrici per la spettroscopia di massa. [36]

I vari campi di applicazione dei liquidi ionici sono riportati nel seguente schema in (Tabella 1)

Recentemente sono sempre più frequentemente utilizzati in settori specifici quali l'estrazione e la separazione di ioni metallici [37], la cattura di CO₂, la solubilizzazione di materiale ligno-cellulosico come riportato in Tabella 1.1

Solventi e catalizzatori per le reazioni organiche:	Solventi nei processi di separazione:	Altro:
• Reazioni di Friedel-Craft • Alchilazioni • Isomerizzazioni • Acilazioni • Esterificazioni • Cracking • Reazioni di Diels-Alder • Reazioni di Wittig • Polimerizzazioni	• Estrazioni di metalli e composti organici • Trattamento di acque reflue nucleari • Produzione di sensori e membrane liquide selettive • Purificazione di gas	• Elettroliti • Lubrificanti • Elasticizzanti • Battericidi • Fungicidi • Agenti anti-elettrostatici • Assorbenti selettivi di composti solforati da benzine ed olii

Tabella 1.1: Schema delle applicazioni dei liquidi ionici

1.2 Estrazione di cheratina da piume mediante liquidi ionici idrofobici

Durante gli ultimi anni, molti sforzi sono stati concentrati sul recupero della cheratina dai materiali di scarto. La mole di rifiuti da trattare è composta di solito da lane di bassa qualità, lana di scarto industriale, piume, corna e unghie provenienti dagli scarti di macelleria. La cheratina è una delle più abbondanti proteine che si possono trovare in natura, è una materia prima rinnovabile e a buon mercato. Milioni di tonnellate l'anno vengono smaltite in discarica dal momento che lo smaltimento mediante combustione risulta essere inefficiente ed inquinante, per l'elevato contenuto di zolfo. [38]-[39]. La cheratina ha proprietà idrofile, brucia con difficoltà, è biodegradabile, è biocompatibile e può essere sfruttata in diversi modi attraverso vari trattamenti chimici. La cheratina viene estratta con trattamenti di riduzione o di ossidazione dei ponti disolfuro presenti nella cisteina e può essere rigenerata sotto varie forme nella bioindustria, come ad esempio: film [40]-[41], spugne [42]-[43], fibre [44]-[45]. Da sola o mescolata con polimeri naturali o sintetici può trovare valide applicazioni per la produzione di nuovi materiali. L'idrolisi di lana o piume in polipeptidi o in amminoacidi è stata proposta come percorso alternativo per fornire elementi costitutivi per la sintesi di nuovi polimeri. L'idrolisi può essere effettuata in diverse condizioni e con diversi agenti chimici. Il riscaldamento alla temperatura di ebollizione di soluzioni alcaline rappresenta la via più comune per effettuare un'idrolisi spinta della cheratina così da ottenere la scissione dei legami peptidici, dei legami ammidici primari e dei legami disolfuro a carico dei residui di cisteina. Processi green come ad esempio la "steam explosion", o trattamenti con acqua surriscaldata sono stati presi in considerazione [39]-[46]-[47] più recentemente.

Se si considera ad esempio la sola industria del pollame, essa produce una grande quantità di piume di scarto; ogni anno solo negli Stati Uniti se ne producono 1,8 milioni di tonnellate [48], provocando di conseguenza un grave impatto ambientale dovuto soprattutto alla difficoltà smaltimento. Pertanto sia dal punto di vista

economico che ambientale è auspicabile riuscire a sviluppare un processo redditizio ed efficace per fare di questi scarti una risorsa. Attualmente le piume vengono impiegate nei mangimi per animali, ma i ricercatori stanno cercando nuovi utilizzi. Ad esempio, recentemente fibre di cheratina ottenute da piume sono state utilizzate per la preparazione di compositi a base di polietilene.[49] Le stesse fibre sono state anche utilizzate come rinforzo in matrici di poli(metilmetacrilato) [50] e con poliuretano per sintetizzare membrane sintetiche applicabili nei processi di separazione [51].

Le piume sono costituite al 90% da cheratina [52] contenente il 7% di cisteina [53]-[54]. La componente principale delle piume è quindi una proteina strutturale caratterizzata da un alto contenuto di cisteina ed una significativa quantità di amminoacidi idrossilici, soprattutto serina (circa 15%) [55]-[56]. La cheratina è sostenuta da una struttura secondaria e terziaria che si basa su molteplici interazioni non covalenti (forze elettrostatiche, legami ad idrogeno, forze idrofobiche) ed interazioni covalenti, i legami disolfuro, che devono essere distrutti per ottenere la dissoluzione delle piume stesse. A causa della presenza dei ponti covalenti disolfuro e dell'alto grado di impaccamento ad α elica ed a β foglietto della catena polipeptidica. La cheratina è insolubile sia nei solventi polari come l'acqua, acidi e basi deboli che nei solventi apolari. Considerando la peculiare capacità di alcuni liquidi ionici di solubilizzare macromolecole biologiche, quali cellulosa e chitina, recentemente è stata verificata la possibilità di utilizzare gli stessi liquidi ionici per la dissoluzione di piume ed il recupero della cheratina. [BMIM]Cl e [AMIM]Cl, cioè i liquidi ionici di primaria scelta nel caso di materiale ligno-cellulosico, hanno in realtà dato risultati modesti, in particolare in relazione al recupero della cheratina nella fase successiva alla dissoluzione nel liquido ionico, cioè dopo aggiunta di acqua. Il processo di dissoluzione provoca infatti una frammentazione della catena peptidica che ne aumenta la solubilità nel sistema liquido ionico-acqua. Risultati più incoraggianti, sebbene non ancora di interesse applicativo considerando il costo del mezzo, sono stati ottenuti più recentemente usando come solvente un liquido ionico idrofobico [HOEMIM][NTf₂]; in questo caso il recupero di cheratina è risultato

intorno al 21%, espresso come percentuale in peso rispetto alla massa totale di piume secche.

1.3 Preparazione di film di cheratina da lana rigenerata mediante una soluzione di cheratina–IL

La lana ha un'immensa importanza come materia prima rinnovabile nell'industria tessile. Tuttavia, ogni anno una grande quantità di fibre corte e grezze vengono scartate durante la tessitura e questo comporta l'accumulo di un'ingente quantità di rifiuti da smaltire, che non solo si riflette sull'ambiente [57] ma causa anche lo spreco di materiali importanti quali la cheratina. La possibile rivalutazione delle fibre di lana di scarto risulta essere quindi un argomento di rilevante interesse in un'ottica di risparmio di materie prime e recupero di scarti. Le fibre di cheratina nella lana generalmente sono costituite da quattro parti: l'epidermide, la corteccia, il midollo ed infine cellule a membrana complessa

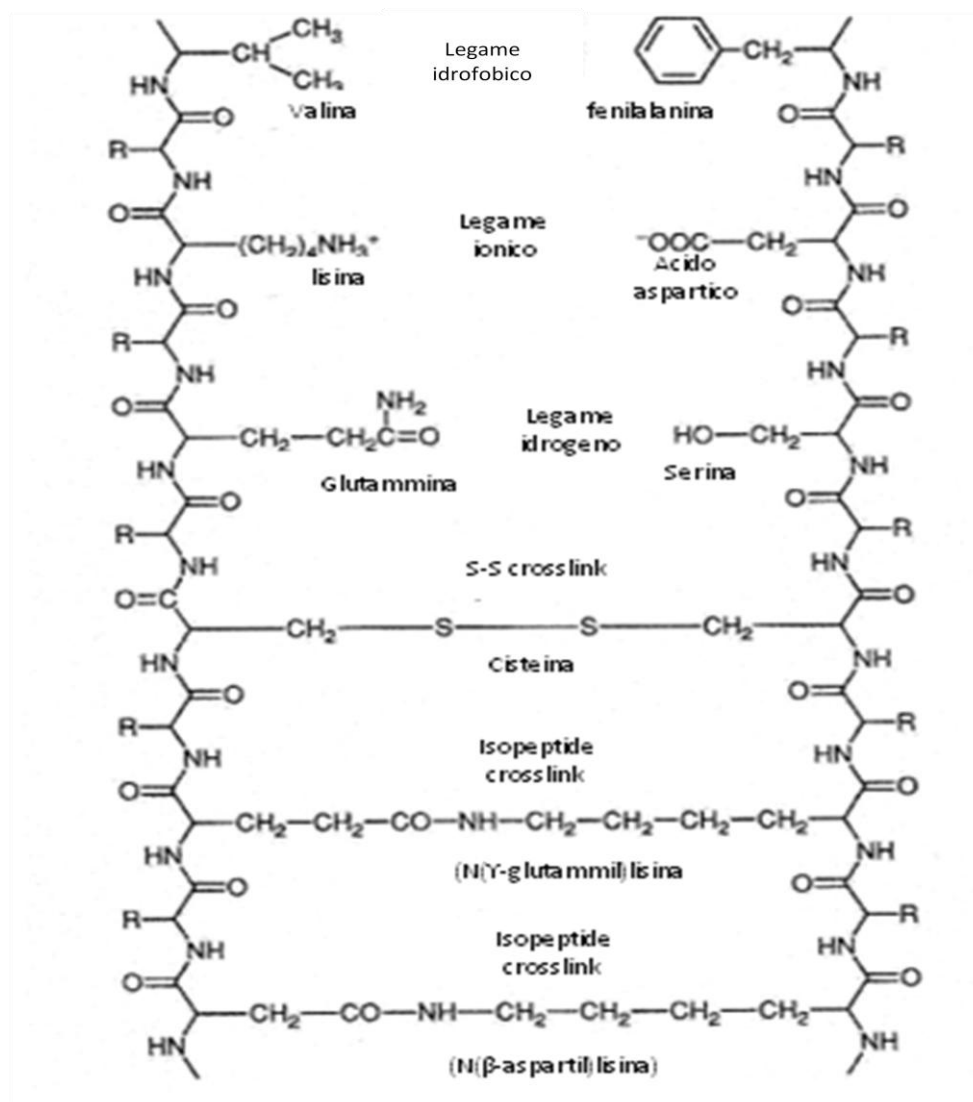


Figura1.9: Struttura della cheratina

In condizioni normali le molecole di cheratina (Figura 1.9) sono difficilmente solubilizzabili, infatti sono altamente reticolate formando una struttura ad elevata stabilità tridimensionale grazie alla presenza di ponti disolfuro, legami ad idrogeno ed altri legami [58]. Il recupero e la rivalutazione della cheratina presente nelle fibre di scarto richiede quindi lo sviluppo di adeguati processi.

Sebbene l'uso di liquidi ionici nella dissoluzione di fibre di lana di scarto sia un argomento ad oggi solo marginalmente studiato, film di cheratina sono stati ottenuti recentemente a partire da soluzioni di fibre di lana in 1-allile-3-metil cloruro imidazolio ([AMIM]Cl) o [BMIM]Cl. In particolare, l'[AMIM]Cl è risultato essere

un solvente migliore del [BMIM]Cl, essendo in grado di sciogliere il 21% di lana per riscaldamento a 130°C, per 10 ore.

1.4 Solubilizzazione cellulosa in ILs

L'uso di cellulosa, emicellulosa e chitina come materie prime per processi industriali è stato storicamente sottovalutato, in parte a causa della ampia disponibilità di combustibili fossili, ancora oggi fonti primarie della maggior parte delle materie prime in uso, in parte quale conseguenza della loro scarsa solubilità nei comuni solventi organici che rende difficile sia l'isolamento che la successiva trasformazione. La prospettiva di un assottigliamento delle risorse fossili, associata ai recenti cambiamenti climatici e agli innegabili problemi ambientali, ha portato a riconsiderare la possibilità di ottenere materie prime da fonti rinnovabili, utilizzando in particolare processi di più basso impatto ambientale. Se si considera inoltre che i liquidi ionici, nuovi solventi alternativi eco-compatibili, si sono dimostrati recentemente i soli mezzi in grado di solubilizzare biopolimeri quali la cellulosa, è inevitabile che l'interesse in questo settore sia cresciuto recentemente in maniera esponenziale.

In particolare, l'attività in questo settore è iniziata a partire dal recente lavoro di [59] che ha dimostrato per la prima volta la capacità di un liquido ionico comune, il [BMIM][Cl], di solubilizzare la cellulosa senza necessità di attivazione o pretrattamento e la possibilità di rigenerare e recuperare lo stesso polimero per aggiunta di contro-solvente (acqua o alcool). La capacità di sciogliere la cellulosa è in realtà una peculiarità di alcune combinazioni di catione-anione; è infatti fondamentale la capacità che hanno di formare legami ad idrogeno con i gruppi ossidrici dei carboidrati.[60] A tale scopo, è fondamentale la capacità dell'anione di funzionare da accettore di legame ad idrogeno (i più promettenti sono risultati essere; cloruro, acetato, formiato ed alchilofosfonato), una proprietà che è tuttavia modulata dalla capacità del catione di funzionare da donatore di legame ad idrogeno. Forti interazioni anione-catione riducono la capacità dell'anione di

interagire con i gruppi ossidrilici della cellulosa riducendone la solubilità. Probabilmente, attraverso un meccanismo simile, acqua e alcool competono con la cellulosa nell'interazione con l'anione del liquido ionico e diminuiscono la solubilità del bio-polimero nel mezzo ionico. La cellulosa, ri-precipitata dopo aggiunta di acqua o alcool, può essere facilmente recuperata per filtrazione o centrifugazione e, in seguito, lavata in modo da rimuovere l'eccesso di liquido ionico.

1.5 Produzione di chitina dai gusci di granchio mediante l'utilizzo di liquidi ionici e acido citrico.

La chitina é un amminopolisaccaride naturale costituito da una catena β (1 $\rightarrow$ 4)) N-acetil-D-glucosammina, (-2-acetammide-2-deossi-D-glucosio).

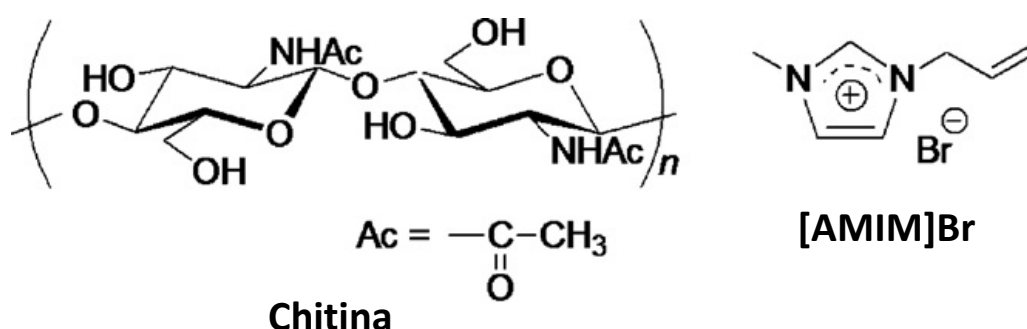


Figura 1.10: Struttura della chitina e di [AMIM]Br

La chitina è la principale componente dell'esoscheletro dei crostacei come granchi e gamberi [61]-[62]. I gusci sono costituiti da tre elementi fondamentali, ovvero la chitina, i minerali e le proteine. La chitina serve come scheletro, mentre i minerali, che sono principalmente sali carbonato inorganici, impartiscono la necessaria resistenza al guscio. Le proteine infine rendono i gusci un tessuto vivente.

La chitina dei gusci ha una struttura fibrosa ed è associata alle proteine presenti nei complessi chitina-proteina. L'isolamento della chitina richiede la rimozione dai

gusci dei minerali e delle proteine. I processi tradizionali di produzione di chitina da crostacei e da conchiglie si basano sull'uso di acidi e basi forti per la demineralizzazione e la deproteinizzazione [63]-[64]. Tuttavia il trattamento acido riduce il peso molecolare della chitina ottenuta, mentre l'utilizzo di soluzioni alcaline può causare reazioni di deacetilazione, che alterano le proprietà della chitina stessa. In recenti studi sono stati utilizzati anche sistemi biologici sia per la demineralizzazione e la deproteinizzazione, in particolare sono stati utilizzati microbi come il *Lactobacillus* [65], lo *Pseudomonas aeruginosa* K-187 [66], il *Bacillus subtilis* [67] e il *pentosus Lactobacillus* 4023[68]. In questi processi biologici la demineralizzazione e la deproteinizzazione avvengono contemporaneamente sebbene non completamente.

La dissoluzione della chitina è stata recentemente effettuata anche mediante l'uso di liquidi ionici [69]-[70]. In particolare per l'estrazione diretta di chitina dai gusci di gamberi è stato inizialmente utilizzato, con relativo successo, l'1-etil-3-metilimidazolio acetato [EMIMOAc] [71]. Tuttavia, considerando il più alto costo di questo liquido ionico rispetto agli analoghi sali con controanione alogenuro[72], recentemente è stata anche utilizzata la miscela [AMIM]Br e acido citrico, quest'ultimo con funzione di agente chelante. Il liquido ionico [AMIM] Br (Figura: 1.10), riesce infatti a rigonfiare la chitina ed a formare una sorta di gel [73].

1.6 Poli(liquidi ionici)

Con il termine poli(liquidi ionici), o liquidi ionici polimerizzati (PILs), si identifica una sottoclasse di polielettroliti la cui unità monomerica che si ripete deriva da un liquido ionico (IL) contenente un gruppo funzionale polimerizzabile. Alcune delle proprietà dei ILs vengono così incorporate all'interno della catena polimerica, dando origine ad una nuova classe di materiali polimerici. I PILs hanno recentemente suscitato un notevole interesse nel campo della chimica dei polimeri e della scienza dei materiali trasformando la tradizionale visione riguardante i

polielettroliti solidi evolvendola in una casistica più complessa e versatile che può risultare di interesse in svariati campi applicativi.

I principali vantaggi derivanti dall'uso dei PILs al posto dei normali liquidi ionici sono identificabili nella maggiore stabilità meccanica e nella maggiore versatilità che consente la fabbricazione di materiali in forma di film, fibre, compositi e miscele. La ricerca nel campo dei PILs ha avuto inizio intorno agli anni '70, quando la polimerizzazione di monomeri vinilici cationici, via radicali liberi, era un'area di grande interesse [74]-[75], tuttavia sono negli ultimi anni sono divenuti oggetto di un rinnovato interesse (Figura 1.11)

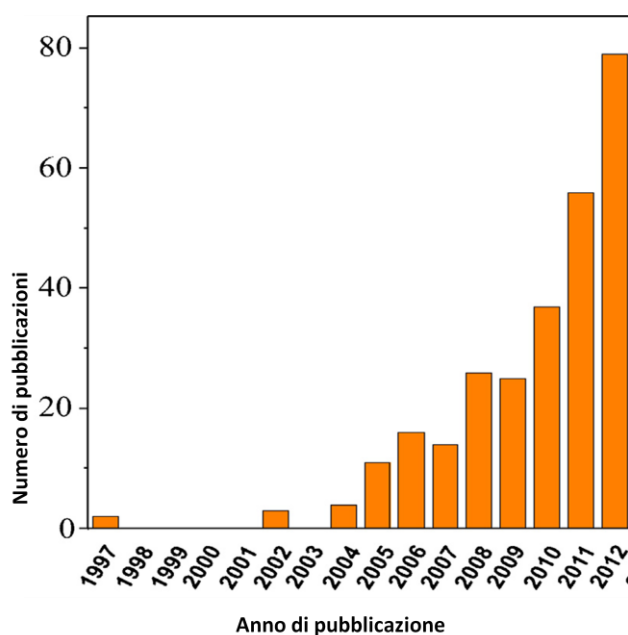


Figura 1.11: Numero di pubblicazioni annuali sui PILs

I PILs sono generalmente amorfi e caratterizzati da temperature di transizione vetrosa (T_g) comprese in un ampio intervallo, fino a valori anche inferiori a -60°C [76]. In aggiunta i PILs hanno la caratteristica di essere solubili in molti solventi organici, dai più polari ai meno polari, a seconda della natura stessa del PIL.

Mentre per i liquidi ionici la definizione è ormai nota, per quanto riguarda i PILs non c'è attualmente una definizione chiara e riconosciuta. Il concetto base dei PILs è semplice e si basa su come questi sono stati generati, ad esempio dal tipo di polimerizzazione del monomero del IL. Le proprietà fisiche dei PILs e dei liquidi ionici sono strettamente vicine ma non necessariamente collegate le une alle altre.

1.7 Compositi a base di cheratina-polipropilene

Lo sviluppo di nuove materie prime derivanti da biomasse è particolarmente interessante, soprattutto per quanto riguarda la conversione dei rifiuti agricoli e dei rifiuti industriali in materiali con un valore commerciale. Negli ultimi anni molti studi si sono orientati ad esempio verso la valorizzazione della cheratina presente nei materiali di scarto attraverso il “grafting” di quest'ultima sulla superficie di polimeri sintetici, o mediante miscelazione fisica per ottenere compositi polimerici innovativi. Utilizzando fibre di cheratina estratte dalle piume, sono stati infatti preparati compositi di cheratina /HDPE (polietilene ad alta densità) e cheratina /LDPE (polietilene a bassa densità). Questi compositi si sono dimostrati avere proprietà meccaniche interessanti. [77]

Le proprietà fisico-meccaniche di tali compositi sono peraltro risultate fortemente influenzate sia dalla natura della matrice polimerica sia dalle condizioni di miscelazione termica e meccanica. In particolare, le fibre di cheratina estratte dalle piume di tacchino hanno dato risultati promettenti quando utilizzate come sostanza di rinforzo per compositi con poli(metil metacrilato). [78]. Il modulo di Young a temperatura ambiente risultava significativamente incrementato nel composito e ad alte temperature il rinforzo risultava avere una maggiore stabilità.

Capitolo 2

Scopo della tesi

Lo scopo di questo lavoro di tesi era la sintesi di alcuni liquidi ionici capaci di estrarre biopolimeri contenuti in materiali di scarto industriali e la loro rivalutazione.

In prima istanza verrà effettuata la sintesi di liquidi ionici con caratteristiche tali da riuscire a solubilizzare i materiali di scarto ed estrarre i biopolimeri. Sono stati scelti i liquidi ionici per la loro natura di solventi green, ed inoltre noto in letteratura cheratina e chitina risultano insolubili nella maggior parte dei solventi organici ma abbiano una certa solubilità in alcuni liquidi ionici.

Come materiali di scarto ci focalizzeremo su lana, piume e gusci di gambero. Tali materiali sono prodotti in grosse quantità ed il loro smaltimento risulta essere molto complesso ed oneroso. Ci focalizzeremo sul recupero di tali materiali cercando di estrarre quindi cheratina e chitina seguendo due vie, una via diretta aggiungendo al liquido ionico nel quale sono solubilizzati i materiali di scarto citati prima un non solvente che, sfruttando la differenza di polarità faciliti il recupero di questi biopolimeri.

L'altra via che seguiremo sarà l'utilizzo di un liquido ionico con gruppi funzionali polimerizzabili per ottenere un composito che abbia le proprietà dei biopolimeri unite a quelle del monomero che nel nostro caso è stirene. Tali copolimerizzazioni verranno svolte con rapporti variabili di IL/Sty. Nel liquido ionico verrà solubilizzato il 10% in peso di biopolimero, la variazione di tali rapporti sarà

necessaria per cercare di capire come quest'ultima possa influenzare le caratteristiche del composito finale. Un altro fattore che verrà preso in considerazione durante questo lavoro sarà l'economicità e la possibilità di scale up a livello industriale.

Mediante analisi termo gravimetrica si potrà capire come la cheratina possa influenzare la temperatura di degradazione del composito finale

Capitolo 3

Risultati e discussione

3.1 Sintesi di nuovi liquidi ionici

I liquidi ionici utilizzati durante questa tesi sono stati sintetizzati partendo per lo più da ammine eterocicliche o da ammine alifatiche non cicliche. Queste sono state trasformate nei corrispondenti sali d'ammonio quaternario tramite reazioni di sostituzione nucleofila (S_N2), usando essenzialmente alogenuri alchilici primari. In alcuni casi, l'anione è stato successivamente scambiato per reazione di metatesi.

Come liquidi ionici sono stati selezionati sali con anioni e/o cationi in grado di dare interazioni di tipo non covalente (legami ad idrogeno, interazioni elettrostatiche e/o idrofobiche) con i gruppi polari presenti sulle macromolecole biologiche (cellulosa, cheratina, chitina). Per il processo di dissoluzione è infatti fondamentale l'interazione macromolecola-liquido ionico e la capacità di quest'ultimo di competere con le forti interazioni inter- e/o intramolecolari presenti all'interno del biopolimero.

I sali di imidazolio sono generalmente considerati i migliori solventi per questo tipo di applicazione; essi sono infatti in grado di solubilizzare rilevanti quantità di macromolecole quali la cellulosa, con le quali sono possibili interazioni analoghe. Inoltre, i liquidi ionici a base imidazolio presentano proprietà chimico-fisiche

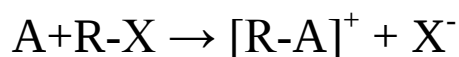
ottimali per questo tipo di applicazione; ad esempio, presentano un'elevata stabilità termica ed una viscosità relativamente contenuta.

Poiché l'obiettivo primario di questa tesi era quello di riuscire a valorizzare alcuni materiali industriali di scarto, quali piume, lana e gusci (ossia l'esoscheletro), cercando di isolare, ed eventualmente trasformare, i principali composti chimici macromolecolari ivi contenuti, attraverso processi semplici e di basso impatto ambientale, la loro solubilizzazione in solventi eco-compatibili, come i liquidi ionici, rappresentava uno stadio di primaria importanza.

Per evitare la possibile degradazione dei biopolimeri abbiamo utilizzato principalmente liquidi ionici neutri in maniera tale da ridurre al minimo l'idrolisi dei legami peptidici o acetalici. In alcuni casi sono stati tuttavia testati anche liquidi ionici acidi. Inoltre, durante la fase di dissoluzione non abbiamo mai superato i 130 °C per evitare fenomeni di idrolisi e di denaturazione di chitina e cheratina.

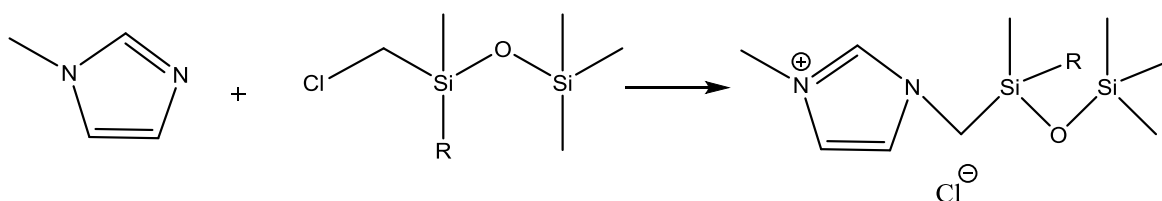
3.1.1 Sintesi del catione tramite reazione S_N2

Una prima tipologia di liquidi ionici non funzionalizzati (ove per liquido ionico non funzionalizzato si intendono delle specie in cui il catione contenga anche un gruppo funzionale polimerizzabile) è stata preparata per reazione della base azotata (N-metilimidazolo o trietilammina) con l'opportuno alogenuro alchilico primario (cloruro o bromuro). Le reazioni sono state generalmente effettuate alla temperatura di riflusso, utilizzando la minima quantità di solvente organico (acetonitrile).



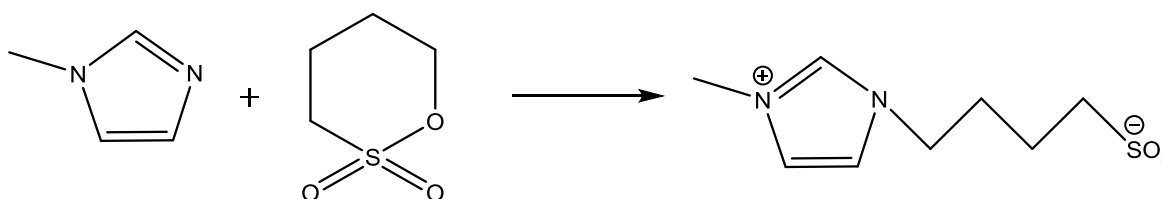
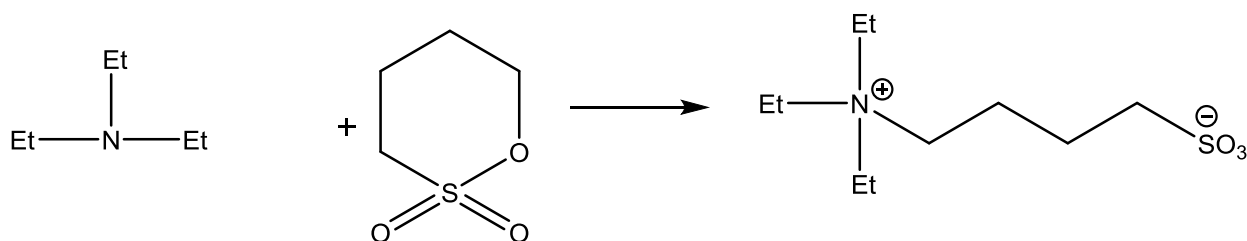
Dove A= N-metilimidazolo, trietilammina X= Cl, Br

R= etile, butile, idrossietile, SiOSiC₆H₁₇, SiOSi(OSi)C₈H₂₃



Questi liquidi ionici sono stati utilizzati come tali o dopo sostituzione dell'anione, mediante reazione di metatesi.

Per quanto concerne la sintesi di liquidi ionici acidi di Brønsted, caratterizzati dalla presenza sulla catena alchilica di un gruppo acido (SO_3H), questi sono stati preparati a partire dalle stesse basi azotate per reazione con 1,4-butansultone in acetonitrile.



Lo zwitterione formatosi è stato in entrambi i casi isolato per filtrazione e trasformato nel liquido ionico desiderato per aggiunta di un equivalente di un acido forte (H_2SO_4 , HCl , HNO_3)

Il solvente utilizzato è stato acetonitrile, la reazione è stata messa a refluxo per 3 giorni a $T=85^{\circ}\text{C}$, successivamente è stato posto in congelatore ed infine il solido ottenuto è stato filtrato e lavato con etil acetato.

3.1.2 Modifica dell'anione tramite reazione di metatesi

L'anione cloruro e bromuro dei sali, derivanti dalle reazioni di quaternizzazione precedentemente descritte, è stato sostituito mediante reazione di metatesi, in acqua, utilizzando l'opportuno sale inorganico.

A seconda della natura dell'anione il risultante liquido ionico può essere idrofobico, e quindi dare una seconda fase con il sistema acquoso, o idrofilico. Nel primo caso è possibile ottenere il liquido ionico per semplice separazione delle fasi, nel secondo è necessario ricorrere ad estrazione con solventi organici.

Tutti i liquidi ionici sintetizzati risultavano puri all'analisi NMR come è possibile vedere nella parte sperimentale.

3.3 Solubilizzazione della chitina in ILs

3.3.1 Problematiche inerenti alla solubilizzazione della chitina

Come discusso nell'introduzione, la maggior parte degli studi relativi all'impiego di liquidi ionici per la solubilizzazione di biopolimeri si è concentrato sulla cellulosa. Tuttavia sono stati condotti anche diversi studi tendenti a verificare la possibilità di impiego questi stessi solventi per solubilizzare altri biopolimeri [79] quali: la seta, la cheratina e la chitina (il polimero rinnovabile più abbondante nel mondo dopo la

cellulosa, presente in crostacei, insetti e funghi). In questi casi, tuttavia, la correlazione tra potere solvente e struttura del liquido ionico è al momento meno nota e apparentemente molto più condizionata dalle condizioni di processo. Innanzitutto, la dissoluzione di questi biopolimeri è stata studiata in una gamma di liquidi ionici più ristretta rispetto a quanto fatto per la cellulosa e molti dei liquidi testati erano già stati usati per la cellulosa, sebbene la correlazione strutturale tra cellulosa e gli altri biopolimeri (in particolare, la cheratina) non sia sempre così immediata. In particolare, sono stati utilizzati come solventi il [BMIM][Cl], il [BMIM][AcO] e [AMIM][Cl], tutti liquidi ionici che avevano dato risultati positivi per quanto concerne la solubilizzazione di materiale ligno-cellulosico. Sulla base di quanto riportato in letteratura il [BMIM][Cl] è in grado di solubilizzare il 10% in peso di chitina a 110°C in 5 ore, mentre il [BMIM][OAc] può raggiungere il 20% in peso a 110°C in 19 ore.

3.3.2 Prove di solubilità della chitina in ILs

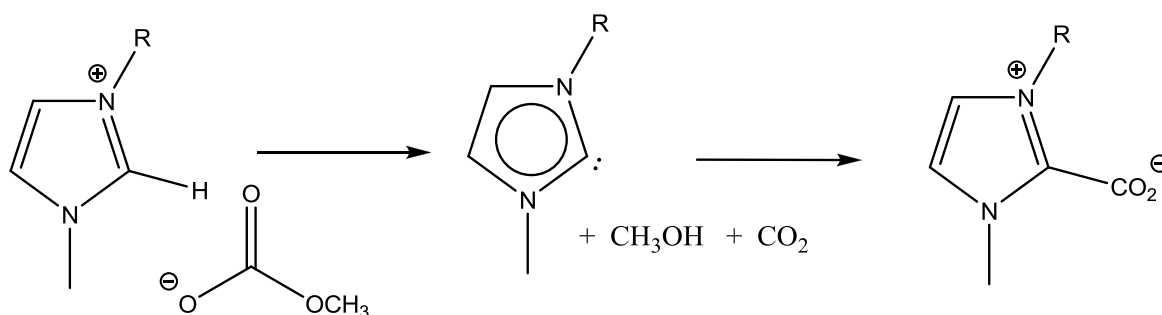
Seguendo quanto riportato in letteratura [80] le prove di solubilità sono state effettuate lavorando a temperature comprese nell'intervallo 100-130°C. I gusci di gambero, precedentemente lavati accuratamente con acqua distillata e seccati in stufa per togliere l'acqua in eccesso, sono stati triturati in pezzetti di circa 4 mm in modo da facilitare sia il processo di dissoluzione che l'agitazione meccanica. Tuttavia, poiché non si osservava una apprezzabile dissoluzione dei gusci anche protrando il riscaldamento per tempi superiori alle 4 ore, i gusci sono stati triturati più finemente, utilizzando un mulino a coltelli, allo scopo di aumentare la superficie del campione esposta al liquido ionico. I primi esperimenti sono stati condotti utilizzando dei liquidi ionici che, sulla base di quanto riportato in letteratura, ci si aspettava fossero in grado di solubilizzare la chitina, cioè [AMIM][Cl] e [BMIM][Cl]. Successivamente, lo screening è stato esteso ad altri liquidi ionici riportati in Tabella 3.1, che sono stati selezionati considerando come parametro

chimico principale la capacità dell'anione di funzionare da accettore di legame ad idrogeno.

Catione	Anione	Solubilizzazione Gusci(%p/p)
N-Butil N-metil Imidazolio	Cl	n.s.
	CH ₃ COO	45
	Br	n.s.
	CH ₃ OCOO (in metanolo)	n.s.
N-Etil N-metil Imidazolio	Br	n.s.
	CH ₃ COO	n.s.
	CH ₃ OCOO(in metanolo)	n.s.
N-Allil N metil imidazolio	Cl	25
	Br	25
N ottil N-metil imidazolio	CH ₃ OCOO(in metanolo)	n.s.
Trietil ammina butan sultone	Cl	n.s.
	HSO ₄	10
N Metil imidazolio butan sultone	HSO ₄	10
	NO ₃	10
2-Idrossi etil metil imidazolio	Tf ₂ N	n.s.
N-Metil N- pentametil disilossimetil imidazolio	Tf ₂ N	n.s.
N-Metil N- eptametil trisilossi metil imidazolio	Tf ₂ N	n.s.

Tabella 3.1: solubilità della chitina nei vari IL n.s= non solubilizzato

Dai dati riportati in Tabella 3.1 si può notare che la maggior parte dei liquidi ionici testati non sono stati in grado di solubilizzare i gusci di gambero. Una moderata capacità di solubilizzazione è stata osservata nei liquidi ionici funzionalizzati portanti un gruppo acido (SO_3H) in catena laterale, sebbene il liquido ionico migliore sembri essere il $[\text{BMIM}][\text{AcO}]$, in grado di solubilizzare circa il 45% in peso di chitina rispetto al liquido ionico. Rispetto agli altri liquidi ionici, questo composto è caratterizzato dall'avere come anione una specie con spiccate caratteristiche di accettore di legame ad idrogeno. Il $[\text{BMIM}][\text{AcO}]$ presenta infatti un valore del parametro di Kamlet-Taft β (H-bond basicity) prossimo ad 1, decisamente superiore a quello caratterizzante il $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ e $[\text{BMIM}]\text{Br}$. E' infine da notare che nel caso dei liquidi ionici con anione metilcarbonato per i quali sarebbero attesi valori del parametro di Kamlet-Taft β superiori a quello di $[\text{BMIM}][\text{OAc}]$, l'elevatissima capacità dell'anione di funzionare da accettore di legame ad idrogeno indica la instabilità di questi composti (in particolare di quelli a catione imidazolo) che devono essere quindi utilizzati in soluzione alcolica (metanolo). In assenza di solvente l'anione metilcarbonato è in grado di rimuovere il protone imidazolico in posizione 2, con formazione di uno ione carbene, che rapidamente cattura la CO_2 formata per dare una specie zwitterionica stabile.



Come atteso, sfortunatamente in soluzione metanolica i due liquidi ionici a anione metilcarbonato non sono in grado di solubilizzare la chitina, il metanolo probabilmente funzionando da controsolvente ostacola il processo di dissoluzione.

3.3.3 Recupero della chitina

Dopo la solubilizzazione dei gusci di gambero nei liquidi ionici riportati in Tabella 1, si è provato ad aggiungere un solvente protico (metanolo o acqua) con un rapporto IL/solvente protico di 1:5 nel tentativo di riprecipitarla e recuperarla dall'ambiente ionico. In accordo con quanto riportato in letteratura [81], l'aggiunta di acqua determina la flocculazione della chitina che precipita. Il precipitato, separato per centrifugazione, è stato lavato con acqua ed essiccato in stufa. La quantità di prodotto ottenuta in tutti i casi era tuttavia notevolmente inferiore a quella solubilizzata circa il 4,3%. Dati tali risultati e la difficoltà di reperibilità del materiale di partenza e confrontandoli con quelli più incoraggianti sulla solubilità di piume e lana si è pensato di dedicare l'attività di ricerca verso quest'ultimi materiali.

3.4 Solubilizzazione della cheratina

3.4.1 Problematiche inerenti alla solubilizzazione della cheratina

La cheratina è una proteina filamentosa ricca di zolfo, contenuto nei residui amminoacidici di cisteina; è molto stabile e difficilmente solubile nei più comuni solventi organici. È prodotta dai cheratinociti ed è il principale costituente dello strato corneo dell'epidermide, delle unghie e di appendici quali capelli, corna, piume e lana. Si divide in α -cheratina, presente nei mammiferi, e β -cheratina, presente nei rettili e negli uccelli. Nei mammiferi possiamo classificare le cheratine in due gruppi distinti in base alla struttura e alle caratteristiche fisiche: le cheratine molli e le cheratine dure. Le prime sono traslucide, di consistenza plastica, si desquamano

facilmente in piccole scaglie; esposte al calore si contraggono, mentre in acqua fredda si idratano rigonfiandosi. Le cheratine dure sono invece compatte, di colore giallastro, non desquamabili e molto resistenti sia all'acqua sia al calore. Le cheratine, analogamente alle altre macromolecole polisaccaride che viste in precedenza, sono difficilmente solubilizzabile nei normali solventi organici. Esse presentano infatti una struttura tridimensionale altamente reticolata e stabile, a cui co-operano essenzialmente ponti disolfurici, legami ad idrogeno ed altri tipi di legami più deboli. Gli amminoacidi presenti nella cheratina di piume degli uccelli [82] sono principalmente: l'acido aspartico, l'acido glutammico, l'arginina, la prolina, la glicina, la fenilalanina, l'alanina, la cisteina e l'isoleucina, come riportato in Tabella 3.2

Gruppo funzionale	Amminoacido	Contenuto (% moli)
Carica negativa	Acido aspartico	5
	Acido glutammico	7
Carica positiva	Arginina	5
Conformazione speciale	Prolina	12
	Glicina	11
Idrofobo	Fenilalanina	4
	Alanina	4
	Cisteina	7
	Valina	9
	Isoleucina	5
	Leucina	6
	Tirosina	1
Idrofilo	Treonina	4
	Serina	16

Tabella 3.2: Composizione aminoacidica della cheratina di piume di volatile

In genere, quale conseguenza della scarsa solubilità nella maggior parte dei solventi organici, la dissoluzione della cheratina avviene con denaturazione proteica e contemporanea idrolisi. In letteratura sono ampiamente riportati diversi metodi di degradazione della cheratina per idrolisi enzimatica, acida o basica. Come la maggior parte delle proteine, inoltre, la cheratina è termolabile con cambiamenti strutturali che avvengono già a partire dai 130°C (in soluzione acquosa), mentre a temperature più elevate (intorno ai 200°C) si ha la completa decomposizione della catena amminoacidica [83]. La stabilità termica della cheratina dipende inoltre dalla presenza di acqua; in presenza di H₂O la sua temperatura di denaturazione diminuisce. Questo comportamento è attribuito alla più facile rottura in presenza di acqua dei ponti disolfurici tra le α -eliche.[84].

Anche per quanto concerne la cheratina, lo scopo di questa tesi era quello di valutare la possibilità di ottenere la sua solubilizzazione nell'ambiente ionico mantenendo, quanto più possibile, inalterate le proprietà della molecola stessa in maniera tale da poterla utilizzare come “filler” in compositi, e/o per poterne sfruttare appieno le sue comprovate proprietà (termo)rinforzanti [85]. Poiché la cheratina rigenerata ha normalmente scarse proprietà meccaniche essa viene generalmente trattata con un'altra sostanza (ad es. polietilenossido, PVA, ecc.) al fine di estenderne i campi di applicazione. Le fibre e membrane di cheratina rigenerata risultano facilmente biodegradabili in vivo e in vitro e potrebbero quindi essere utilizzate come scaffolds per applicazioni biomediche: ad es. per promuovere la rigenerazione del tessuto nervoso dove potrebbero favorire lo sviluppo di nuovi trattamenti nei casi in cui i nervi siano tagliati o danneggiati dopo un trauma.

3.4.2 Prove di solubilizzazione della cheratina in ILs

Nel corso di questa tesi abbiamo investigato l'efficienza dei liquidi ionici nella solubilizzazione della cheratina valutando in particolare la resa della fase di

recupero e la possibilità di modificazione in situ del biopolimero. In un primo momento ci siamo concentrati sull'utilizzo di liquidi ionici insolubili in acqua al fine di valutare la possibilità di favorire, dopo l'aggiunta dell'anti-solvente (acqua), la precipitazione della cheratina ed il riciclo del liquido ionico. La formazione di un sistema trifasico, cheratina-acqua-liquido ionico avrebbe potuto infatti garantire un facile recupero della cheratina e il riciclo del liquido ionico. I risultati poco incoraggianti ottenuti con i liquidi ionici idrofobici (anione bistriflimide, Tf₂N), ci hanno tuttavia indotto a prendere in considerazione i più classici liquidi ionici solubili in acqua. In questo caso l'aggiunta dell'acqua porta alla formazione di un sistema bifasico (cheratina e miscela liquido ionico /acqua) che non inficia il recupero della cheratina ma rende meno agevole l'eventuale riciclo del solvente ionico, essendo infatti necessaria l'evaporazione dell'acqua a pressione ridotta. Tutte le prove di solubilizzazione (Tabella 3.3) sono state eseguite seguendo la metodologia riportata in letteratura [86] consistente nell'addizione progressiva di aliquote di materiale (ca. 5% in peso rispetto IL ogni aliquota) al liquido ionico sotto agitazione meccanica mantenendo la temperatura intorno ai 130°C.

		Frazione di materiale solubilizzato %(p/p)	
		Lana	Piume
N-Butil N-metil Imidazolio	Cl	20	20
	CH ₃ COO	25	60
	Br	n.s.	n.s.
	CH ₃ OCOO	n.s.	40
N-Etil N-metil Imidazolio	Br	n.s.	n.s.
	CH ₃ COO	n.s.	n.s.
	CH ₃ OCOO	n.s.	40
N-Allil N metil imidazolio	Cl	30	30
	Br	30	30
N Metil N-Vinil imidazolio	CH ₃ OCOO	n.s.	15
N ottil N-Metil imidazolio	CH ₃ OCOO	n.s.	40
Trietil ammina butan sultone	Cl	20	20
	HSO ₄	30	30
N metil imidazolio butan sultone	HSO ₄	30	30
	NO ₃	30	30
2-Idrossi etil Metil imidazolio	Tf ₂ N	10	10
N-Metil N- pentametil disilossimetil imidazolio	Tf ₂ N	n.s.	n.s.
N-Metil N- eptametil trisilossi metil imidazolio	Tf ₂ N	n.s.	n.s.

Tabella 3.3: solubilità della cheratina in vari ILs n.s= non solubilizzato

Come riportato in Tabella 3.3, diversi liquidi ionici sono in grado di “sciogliere” le piume. La dissoluzione delle piume è in realtà un processo suddivisibile in due stadi: all’iniziale fase di rigonfiamento normalmente fa seguito un processo di solubilizzazione e modifica della struttura proteica. Nella prima fase il solvente dovrebbe permeare gradualmente all’interno delle piume e le interazioni tra i singoli residui amminoacidici della cheratina vengono progressivamente sostituite da interazioni intermolecolari che si instaurano tra le componenti del solvente (nel nostro caso, catione e/o anione) e la cheratina stessa. Nella fase successiva si perde la struttura ad α -elica della cheratina quale conseguenza della rottura dei ponti disolfuro, normalmente per effetto del riscaldamento. Questo secondo processo lascia ampio spazio all’inserzione di molecole di solvente all’interno della struttura peptidica e all’instaurarsi di nuove e più forti interazioni: interazioni di tipo ionico, idrofobiche e legami ad idrogeno, più forti e competitive rispetto a quelle non covalenti tra alfa-eliche denaturate [87].

La temperatura ha una forte influenza sulla solubilizzazione della cheratina, e solo nel caso di utilizzo di liquidi ionici acidi (trietilamminobutansultone con controanione $[\text{Cl}]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$; e 1-metilimidazolio3-butansultone con controanione $[\text{Cl}]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$) è stato possibile solubilizzare le piume ad una temperatura inferiore a 130 °C. E’ inoltre da notare che questi liquidi ionici erano in grado di solubilizzare lana grezza.

3.4.3 Recupero cheratina

La fase di recupero della cheratina dal liquido ionico è risultata particolarmente problematica e tutti i tentativi effettuati hanno portato a rese in prodotto isolato estremamente basse (5%). L’aggiunta di acqua alle soluzioni di cheratina nei diversi liquidi ionici ha infatti sempre portato alla precipitazione di una frazione modesta

del materiale proteico disciolto. Sebbene non si possa escludere che questa aumentata solubilità nell'ambiente acquoso derivi da una riduzione delle dimensioni delle catene peptidiche, il test colorimetrico della ninidrina (colorazione viola più intenso proporzionale alla presenza dei gruppi amminici, presenti in quantità maggiori se la proteina è parzialmente idrolizzata) permetteva di respingere l'ipotesi di una completa idrolisi della catena peptidica.

3.5 Copolimerizzazioni di IL

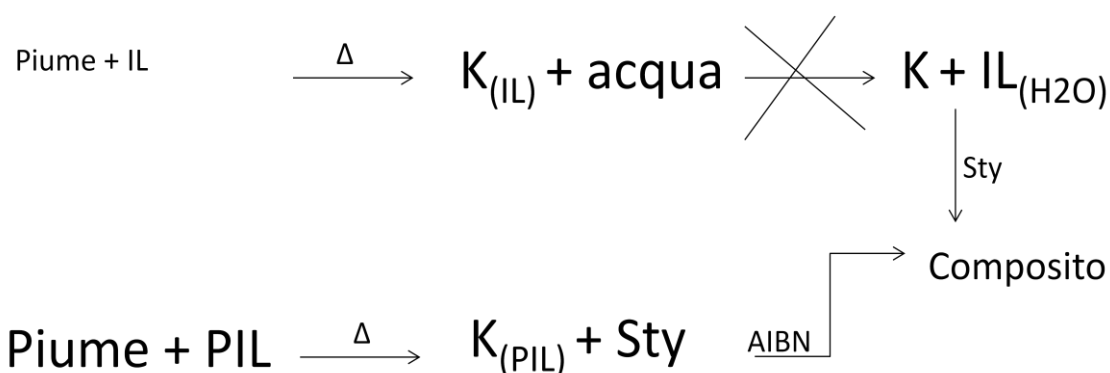


Figura 3.1: schema della via diretta e indiretta seguita durante il lavoro di tesi.

$K_{(IL)}$ = cheratina solubilizzata nel liquido ionico $K_{(PIL)}$ = cheratina solubilizzata in liquido ionico polimerizzabile.

Per evitare i problemi derivanti dalla scarsa efficacia di recupero della cheratina dal solvente ionico, derivante dalla metodologia diretta la quale consisteva dopo la solubilizzazione di una certa quantità prestabilita di piume nel IL l'aggiunta di un cosolvente come l'acqua di modo che il IL idrofilo facesse una fase unica con l'acqua mentre la cheratina precipitasse in quanto idrofobica ed in considerazione del fatto che un obiettivo della ricerca era lo studio di metodologie basate sull'impiego di liquidi ionici per produrre materiali polimerici termoplastici rinforzati con biopolimeri fibrosi, abbiamo deciso di seguire un percorso indiretto

basato sempre sull'utilizzo di liquidi ionici in grado di solubilizzare la cheratina, ma impiegando un liquido ionico con una funzionalità polimerizzabile di tipo vinilico che potesse, in una fase successiva, consentire la copolimerizzazione radicalica con un opportuno comonomero. Va sottolineato peraltro che la cheratina in un sistema di questo tipo potrebbe prendere parte attiva nel processo di polimerizzazione condotto direttamente nel liquido ionico; infatti i gruppi tiolici cisteinici possono facilmente prendere parte a reazioni di trasferimento di catena, favorendo così la formazione di strutture copolimeri che innestano. Per implementare l'efficienza del processo era innanzitutto necessario trovare, un liquido ionico capace di solubilizzare la cheratina che fosse, al tempo stesso, opportunamente funzionalizzato con un gruppo polimerizzabile. Considerando infatti recenti dati riportati in letteratura, ed esperimenti effettuati in questi ultimi anni nello stesso laboratorio in cui è stata condotta questa tesi, che hanno dimostrato la possibilità di ottenere a partire da liquidi ionici funzionalizzati con gruppi insaturi (allili e stirili) e stirene co-polimeri ionici, abbiamo cercato di ottenere delle miscele di biopolimero-polimero sintetico, generando quest'ultimo *in situ*. In particolare, il polimero sintetico, derivante dalla co-polimerizzazione dello stirene con la componente cationica del liquido ionico, poteva mantenere almeno alcune delle caratteristiche che avevano determinato la dissoluzione della cheratina e favorire quindi il "blending" dei due sistemi.

Considerando le difficoltà di dissoluzione della cheratina, per cui solo pochi liquidi ionici risultano mezzi efficienti di dissoluzione, abbiamo scelto come liquidi ionici "polimerizzabili", 1-allil-3-metilimidazolo bromuro e cloruro ([AMIM]Cl, [AMIM]Br) come co-monomero lo stirene, la cui polimerizzazione in liquidi ionici non presenta alcuna difficoltà. Per valutare se, e in che misura, l'aggiunta di cheratina fosse in grado di apportare miglioramenti al co-polimero sintetico, il liquido ionico e lo stirene sono stati mescolati in rapporti diversi e le prove di polimerizzazione sono state condotte in assenza e presenza di biopolimero (circa 10% in peso rispetto a IL).

E' da notare che, mentre la copolimerizzazione dei due monomeri sintetici, ovvero il liquido ionico e lo stirene, avviene praticamente in un sistema bifasico, la stessa

copolimerizzazione in presenza di cheratina risulta avvenire, con alcuni IL, in fase omogenea; la cheratina agirebbe quindi da compatibilizzante per i due monomeri.

1. [AMIM][Br]/Sty 1:0,7
2. [AMIM][Br]/Sty 1:2
3. [AMIM][Cl]/Sty 1:0,7

Tutte le copolimerizzazioni sono state condotte per via radicalica in massa variando i rapporti molari tra IL e stirene ma mantenendo costante la quantità di cheratina (10% in peso rispetto IL) solubilizzata nel liquido ionico.

Le prove di dissoluzione e copolimerizzazione del liquido ionico sono state effettuate anche utilizzando la soluzione metanolica dell'1-metil-3-vinilimidazolo metilcarbonato che si era dimostrata in grado di sciogliere la cheratina ed al contempo contiene un catione funzionalizzato con un gruppo polimerizzabile. In questo caso il solvente, parzialmente allontanato durante la fase di dissoluzione del biopolimero.

- 4 [VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1

Infine abbiamo anche testato la possibilità di usare come solvente di dissoluzione della cheratina e di polimerizzazione, l'1-metil-3-butylimidazolio metilcarbonato in metanolo, in pratica un liquido ionico non polimerizzabile, a cui sono stati aggiunti i due i due monomeri, l'1-metil-3-stirylimidazolio cloruro e lo stirene.

- 5 [BMIM][MeOCOO]/C₁₂VMIM][Cl]/Sty 1:0,5:0,5

Le modalità con cui sono state condotte le prove di polimerizzazione e le successive fasi di isolamento del prodotto ottenuto sono descritte nella parte sperimentale

3.5.1. Caratterizzazione

I materiali polimerici ottenuti sono stati caratterizzati mediante IR e TGA

La spettroscopia IR è un metodo ampiamente diffuso per la caratterizzazione dei polimeri. Questa spettroscopia può essere infatti utilizzata per identificare la composizione di materiali polimerici, per monitorare i processi di polimerizzazione, per caratterizzare struttura polimerica, per esaminare la superficie del polimero, e per indagare eventuali processi di degradazione.

In figura 3.1 è riportato lo spettro IR della cheratina ottenuta mediante precipitazione dopo l'aggiunta di acqua al liquido ionico [BMIM][CH₃COO] e successivo essiccamento in stufa.

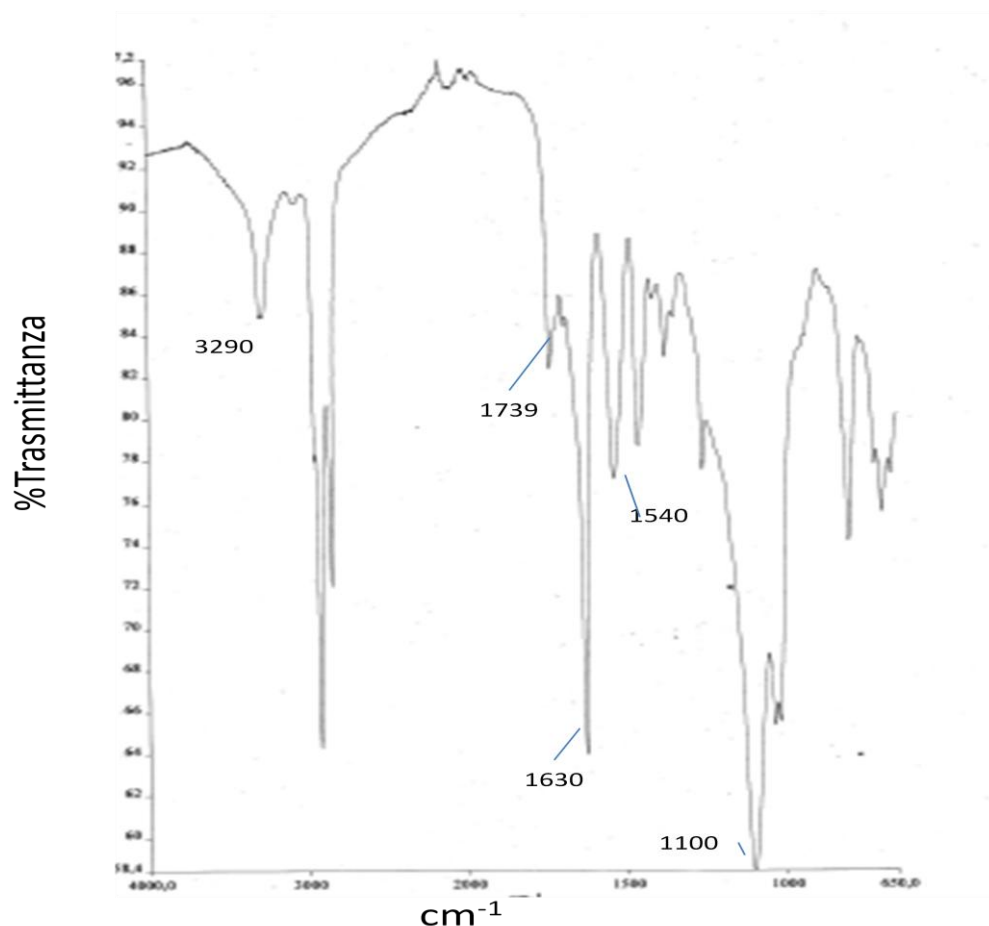


Figura 3.2: spettro infrarosso della cheratina recuperata dopo precipitazione con acqua da [BMIM][CH₃COO].

Lo spettro IR della cheratina recuperata da liquido ionico può fornire utili indicazioni sulla conformazione delle catene polipeptidiche. Lo spettro riportato in Figura 3.1 presenta nella zona tra 3300 cm⁻¹ ed 3060 cm⁻¹ le bande associate allo stretching NH principale (ammide A) ed in particolare è evidente la banda a 3290 cm⁻¹ associabile all'ammide A dei peptidi nella conformazione ad α -elica. Analogamente, ai peptidi nella stessa conformazione (α -elica) deve essere attribuita la banda ammidine I (C=O) a 1650-1630 cm⁻¹, mentre la banda a 1739 cm⁻¹ è da attribuire alla vibrazione di stretching C=O dei peptidi nella conformazione β -sheet. Infine i picchi a 1540, 1449 e 1243 cm⁻¹ sono da attribuire ai bending nel piano del gruppo NH nella conformazione β -sheet. [88].

Copolimerizzazione (1): [AMIM][Br]/Sty 1:0,7

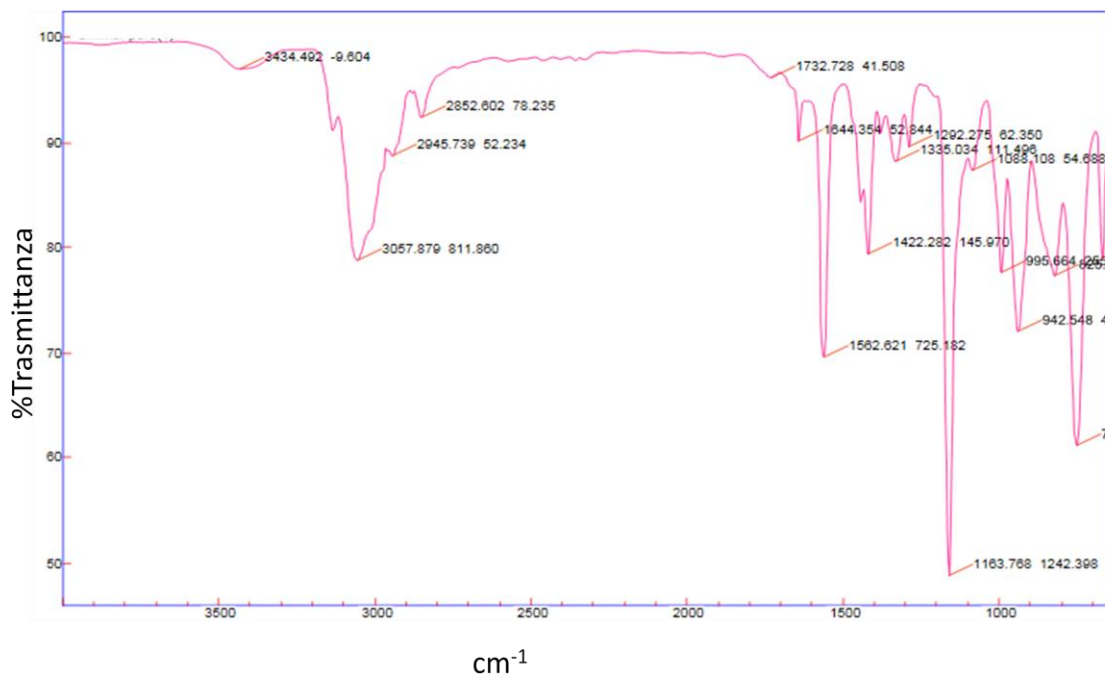


Figura 3.3:spettro infrarosso del monomero puro [AMIM][Br]

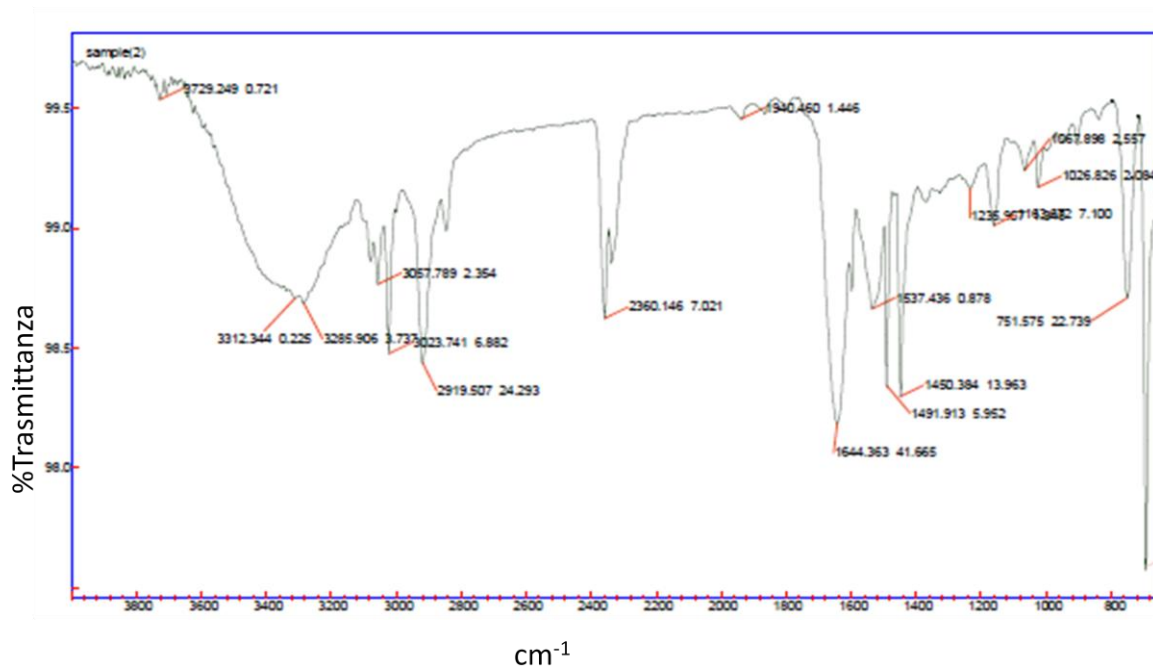


Figura 3.4:spettro infrarosso copolimero [AMIM][Br]/Sty 1:0,7

	Ammide I	Ammide II	Stretching metilene	Breathing anello aromatico	Bending imidazolio	Stretching CN
Cheratina	1650	1540	-	-	-	-
Polistirene	-	-	2926-2851	1601-1493-1452		
[AMIM][Br]					1163	1562-1422
[AMIM][Br]/ Sty 1:0,7	1644	1537	2919	1491-1450	1163	n.v

n.v=non visibile

Tabella 3.4: Dati infrarossi relativi al copolimero [AMIM][Br]/Sty 1:0,7

I segnali associati all'Ammide I e all'Ammide II della cheratina pura rispettivamente a 1650 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} nello spettro del copolimero in Figura 3.3 risultano essere leggermente spostati a numeri d'onda inferiori, probabilmente a causa dei legami ad idrogeno formati tra le catene del copolimero, nel prodotto è ben riconoscibile il segnale del bending dell'imidazolio a 1163 cm^{-1} , a differenza il segnale associato allo stretching CN non è facilmente visibile in quanto coperto da altri segnali. I segnali associati allo stirene copolimerizzato risultano essere leggermente inferiori comparati a quelli del polistirene puro.



[AMIM][Br]/Sty 1:0,7

Figura 3.5: copolimero [AMIM][Br]/Sty 1:0,7

Copolimerizzazione (2): [AMIM][Br]/Sty 1:2

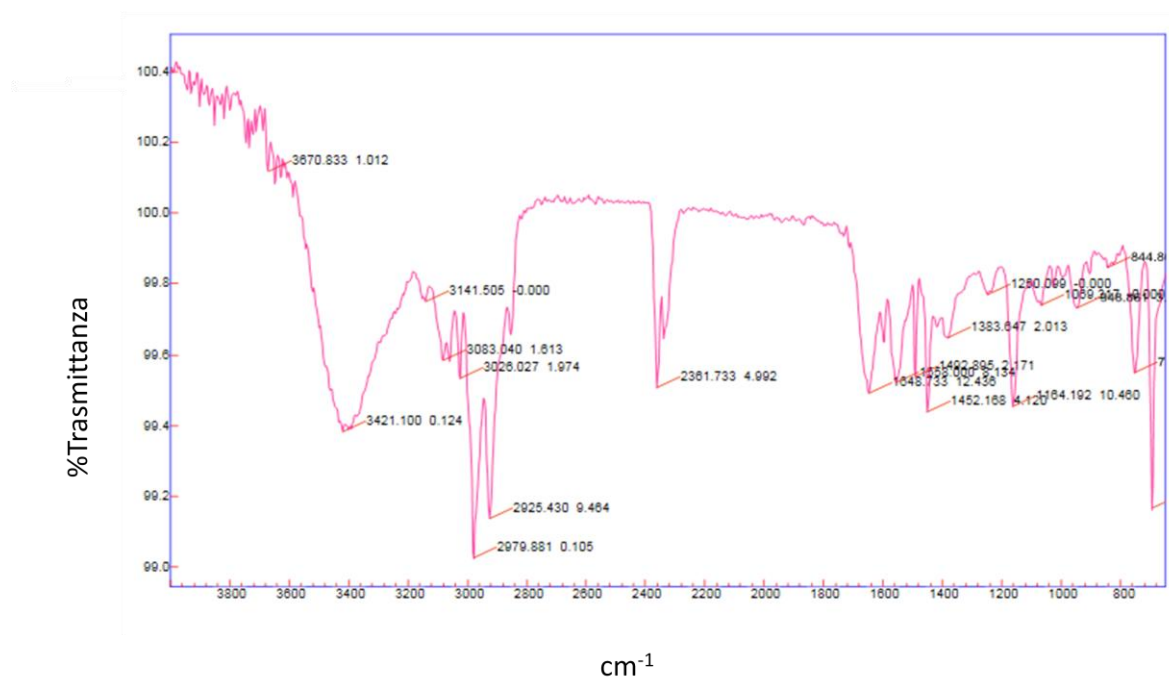


Figura 3.6: spettro IR del copolimero [AMIM][Br]/Sty 1:2

	Ammide I	Ammide II	Stretching metilene	Breathing anello aromatico	Bending Imidazolio	Stretching CN
Cheratina	1650	1540	-	-	-	-
Polistirene	-	-	2926-2851	1601-1493-1452	-	-
[AMIM][Br]	-	-	-	-	1163	1562-1422
[AMIM][Br]/Sty 1:1	1648	1558	2979-2925	1492-1452	1164	n.v

n.v= non visibile

Tabella 3.5: Dati infrarossi relativi al copolimero [AMIM][Br]/Sty 1:2

In questo caso i segnali associati all'Ammide I e all'Ammide II del nostro prodotto sono spostati nel primo caso a numeri d'onda minori ma nel secondo caso a numeri d'onda maggiori comparandole sempre con lo spettro della cheratina pura. Questi spostamenti di segnali sono sempre legati presumibilmente alla presenza di legami ad idrogeno. Anche in questo caso è facilmente riconoscibile il segnale associato al bending dell'imidazolio.



[AMIM][Br]/Sty 1:2

Figura 3.6 copolimero ottenuto da [AMIM][Br]/Sty 1:2

Copolimerizzazione (3): [AMIM][Cl]/Sty 1:0,7

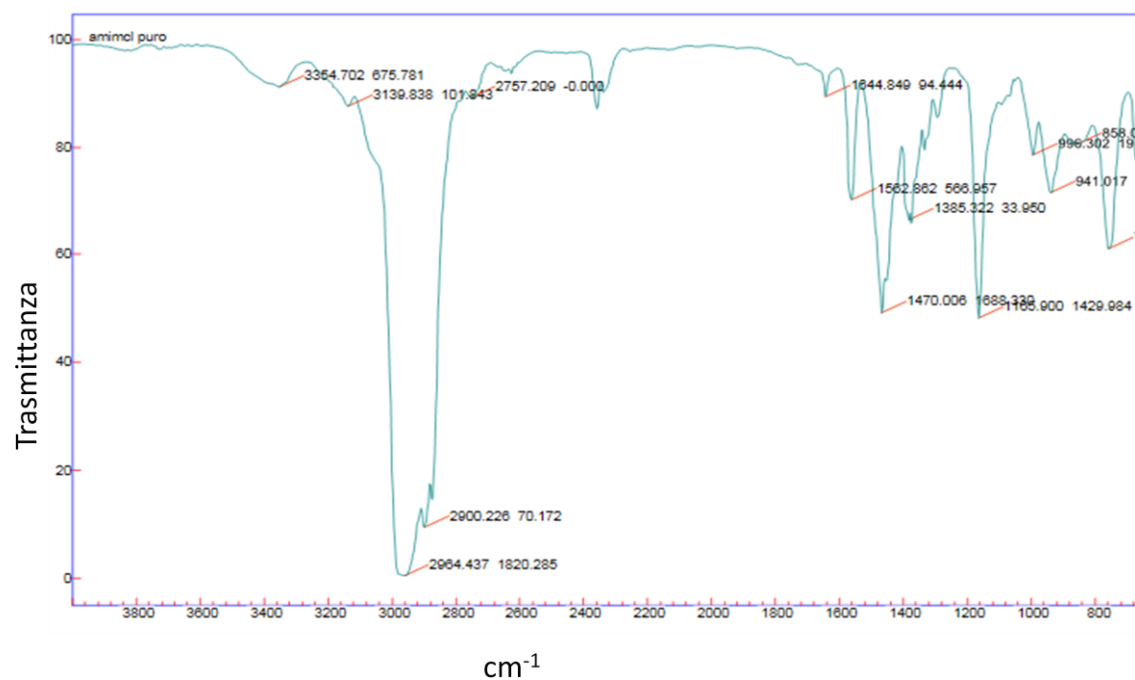


Figura 3.7: spettro infrarosso del monomero puro [AMIM][Cl]

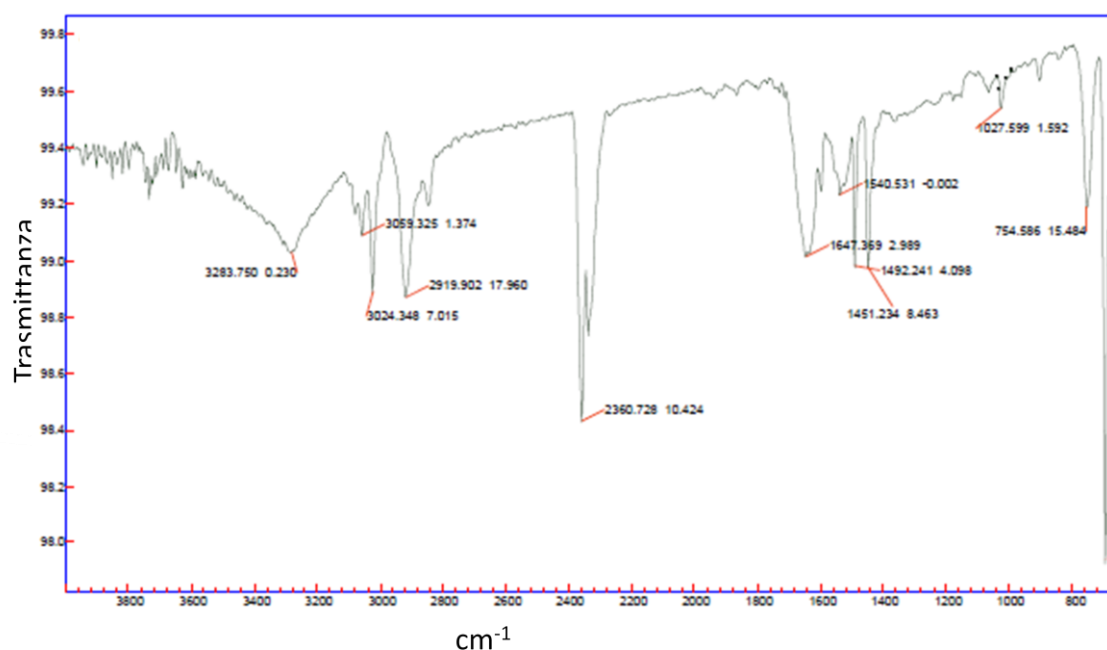


Figura 3.8: spettro infrarosso del copolimero [AMIM][Cl]/Sty 1:0,7

	Ammide I	Ammide II	Stretching metilene	Breathing anello aromatico	Bending imidazolio	Stretching CN
Cheratina	1650	1540	-	-	-	-
Polistirene	-	-	2926-2851	1601-1493-1452	-	-
[AMIM][Cl]	-	-	-	-	1165	1562-1470
[AMIM][Cl]/ Sty 1:0,7	1647	1540	2919-3024	1492-1454	1027	n.v

n.v= non visibile

Tabella 3.6: Dati infrarossi relativi al copolimero [AMIM][Cl]/Sty 1:0,7

I dati riportati in Tabella 3.6 mostrano che anche in questo caso il segnale associato all'Ammide I è leggermente spostato verso numeri d'onda minori, mentre il segnale associato all'Ammide II combacia perfettamente con il segnale della cheratina pura. A differenza dei casi precedenti il bending dell'imidazolio in questo caso è

notevolmente spostato a numeri d'onda minori rispetto ai segnali presenti nello spettro del liquido ionico puro. Si può supporre che in questo caso le interazioni dovute alla presenza di legami ad idrogeno siano maggiori rispetto ai casi visti in precedenza.



Figura 3.9: copolimero ottenuto [AMIM][Cl]/Sty 1:0,7

Copolimerizzazione (4): [VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1

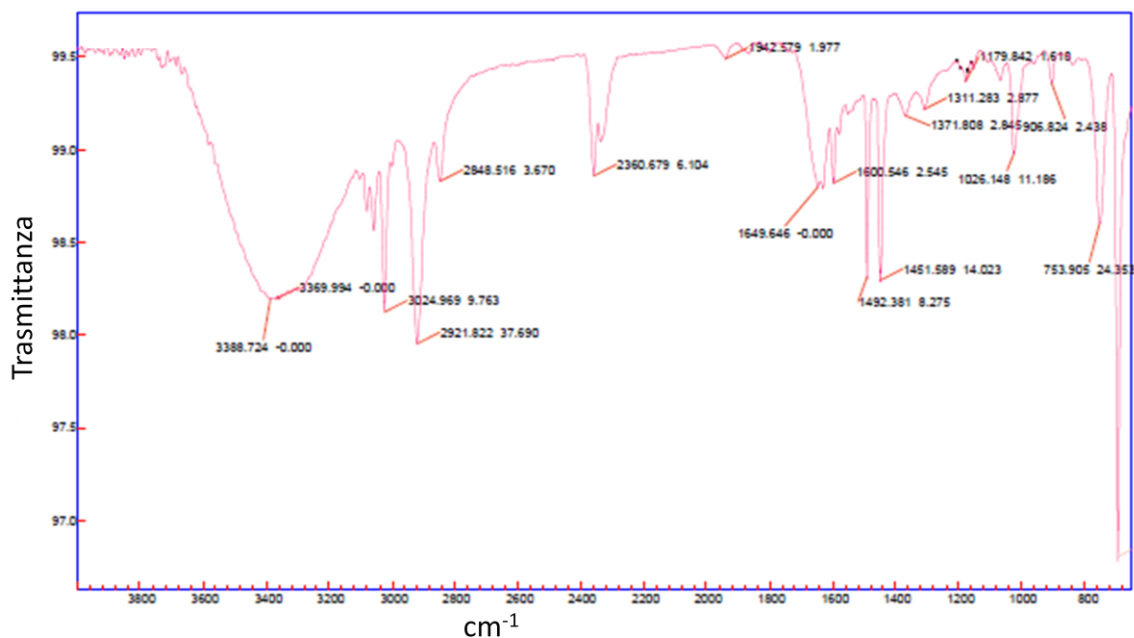


Figura 3.10: infrarosso copolimero [VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1

	Ammide I	Ammide II	Stretching metilene	Breathing anello aromatico	Bending imidazolio	Stretching CN
Cheratina	1650	1540	-	-	-	-
Polistirene	-	-	2926-2851	1601-1493-1452	-	-
[VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1	1649	n.v	2921-2848	1600-1492-1451	n.v	n.v

n.v= non visibile

Tabella 3.7: Dati infrarossi relativi al copolimero [VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1

Il segnale associato all'Ammide I come nei casi precedenti è spostato verso numeri d'onda minori, mentre quello associato all'Ammide II non è visibile in quanto

coperto da altri segnali, come del resto i segnali associati al bending dell'imidazolio e dello stretching del CN.



[VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1

Figura 3.11: copolimero ottenuto da [VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1

Copolimerizzazione (5): [BMIM][MeOCOO]/C₁₂VIM][Cl]/Sty 1:0,5:0,5

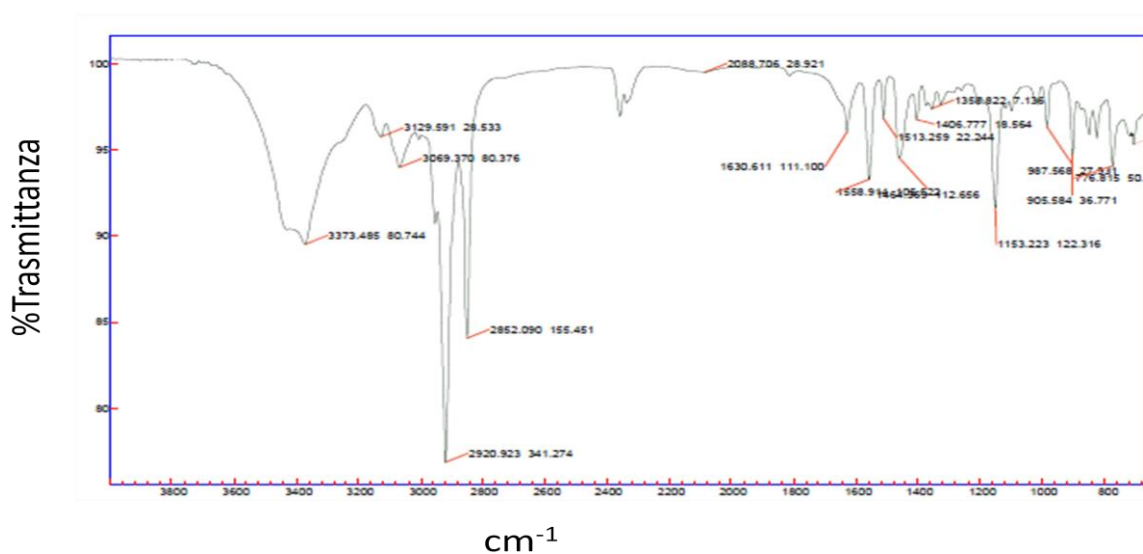


Figura 3.12: Spettro infrarosso di [C₁₂VIM][Cl] puro

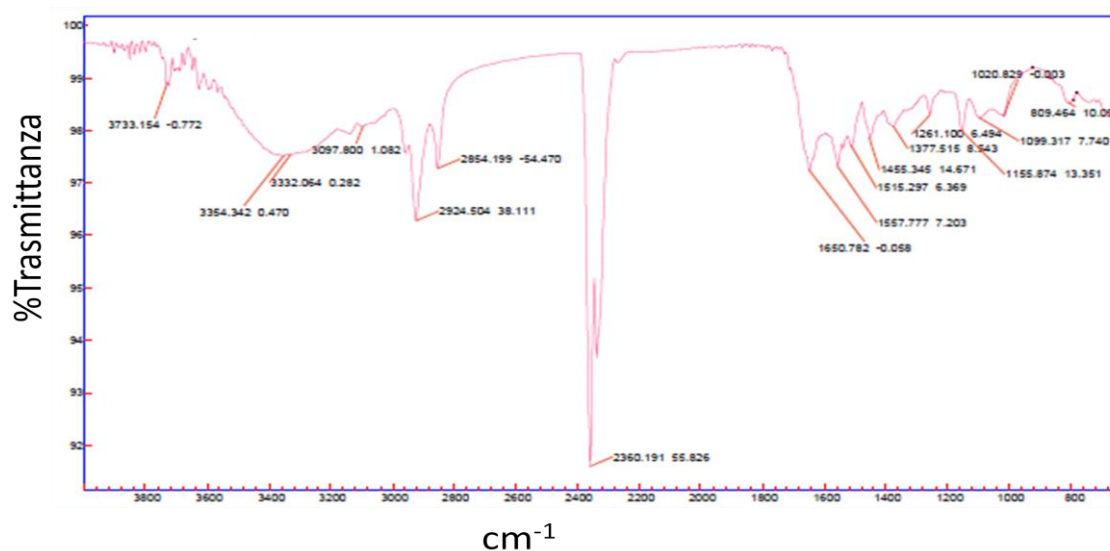


Figura 3.13: Infrarosso copolimero [BMIM][MeOCOO]/[C₁₂VIM][Cl]/Sty 1:0,5:0,5

	Ammide I	Ammide II	Stretching metilene	Breathing anello aromatico	Bending imidazolio	Stretching CN
Cheratina	1650	1540	-	-	-	-
Polistirene	-	-	2926-2851	1601-1493-1452	-	-
[C₁₂VIM][Cl]	-	-			n.v	n.v
[C₁₂VIM][Cl]/Sty/ [BMIM][MeOCOO] 1:0,5:0,5	1650	1557	2924-2854	1515-1455	n.v	n.v

Tabella 3.7: Dati spettroscopici del copolimero ottenuto

In questo caso si è ottenuto una quantità modesta di prodotto (usato in toto per analisi infrarosse).

Analisi termogravimetrica (TGA)

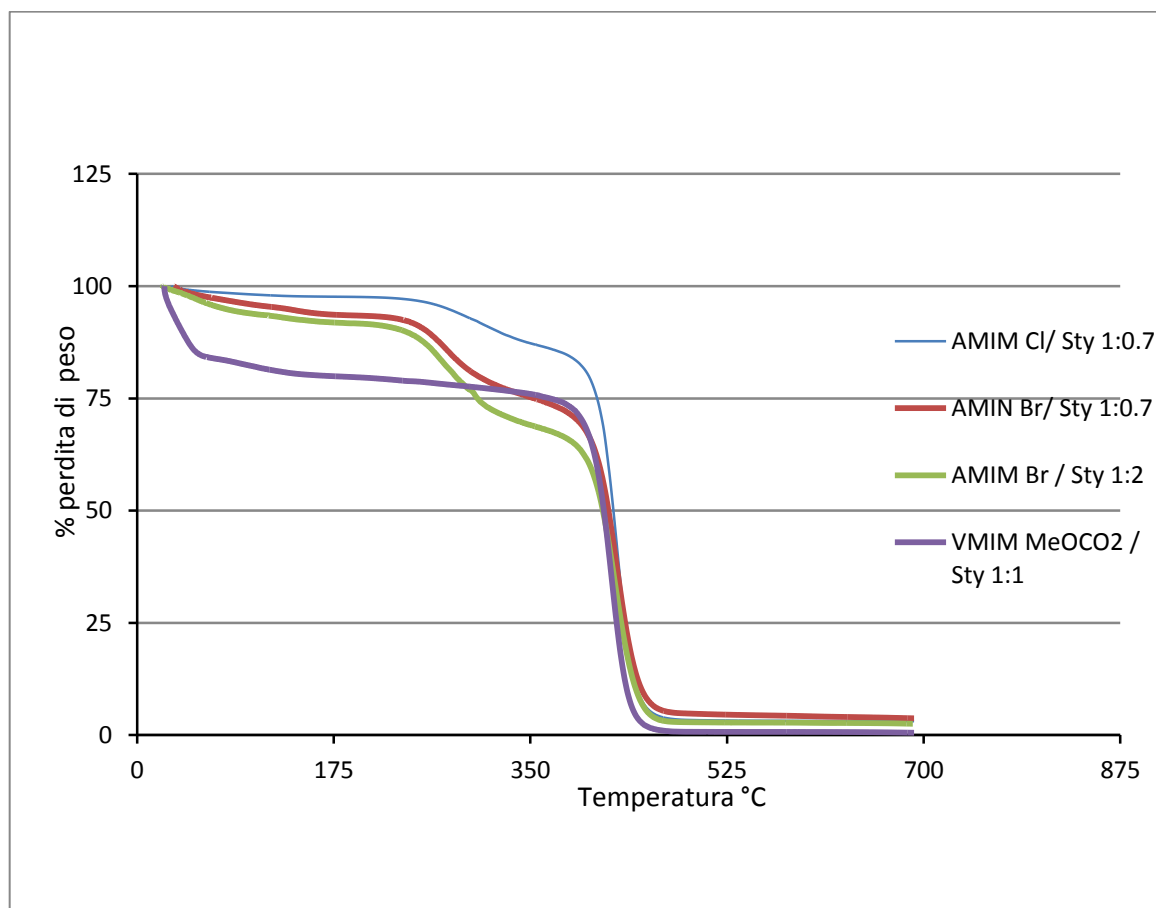


Figura 3.15: Tracciato termogravimetrico dei copolimeri contenenti il 10% di cheratina in peso rispetto IL: [AMIM][Br]/Sty 1:0,7, [AMIM][Br]/Sty 1:2, [AMIM][Cl]/Sty 1:0,7, [VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1

Dalle curve termogravimetriche riportate in Figura 3.15 si può notare che si ha un andamento simile per quanto riguarda [AMIM][Cl]/Sty 1:0,7, [AMIM][Br]/Sty 1:0,7 e [AMIM][Br]/Sty 1:2, questo può essere riconducibile al fatto che il catione dell' IL utilizzato è il medesimo e cambia solamente l'anione. Andando ad osservare meglio il grafico si nota un incremento nella perdita di peso nel primo

step degradativo passando da [AMIM][Cl]/Sty 1:0,7 ($T_{\text{onset}} = 263\text{ }^{\circ}\text{C}$, tabella 3.9) ad [AMIM][Br]/Sty 1:0,7, ($T_{\text{onset}} = 244\text{ }^{\circ}\text{C}$) associabile alla decomposizione del sale di imidazolio legato alla struttura polimerica e/o al sale residuo non polimerizzato ma fortemente legato al copolimero e non facilmente estraibile. Nel caso [AMIM][Br]/Sty 1:2 l'andamento segue i due precedenti ma con un ulteriore incremento della perdita di peso alla prima T_{onset} , questo può essere dovuto alla maggiore presenza di liquido ionico libero o incorporato nel copolimero o in forma omo-oligomerica. Nel caso del [VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1 il grafico risulta diverso rispetto ai precedenti, inizialmente si ha una rapida perdita in peso al di sotto dei 100°C dovuta probabilmente oltre che all'evaporazione di residui di metanolo, solvente in cui è disciolto il IL usato, alla decomposizione dello ione metilcarbonato o della combinazione anello imidazolio/anione metilcarbonato (nel caso di [VMIM] copolimerizzato) o dell'intero [VMIM] [MeOCOO] se non copolimerizzato. Le ultime due ipotesi paiono più rispondenti ai risultati sperimentali in quanto, successivamente a questo primo stadio di perdita di peso, si osserva solo un piccolo gradino con onset a $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ (peraltro forse presente anche negli altri termogrammi) seguito dallo step degradativo finale comune ai quattro campioni, la perdita in peso compresa tra la T_1 onset e la T_2 onset risulta essere a differenza degli altri casi più uniforme mancando lo step degradativo associato alla decomposizione del catione imidazolio.

	$T_1(\text{onset})^{\circ}\text{C}$	Perdita di peso%	$T_2(\text{onset})^{\circ}\text{C}$	Perdita di peso%	Residuo finale%
[AMIM][Br]/Sty 1:0,7	244	6,7	404	29,7	3,87
[AMIM][Br]/Sty 1:2	248	8,8	402	35,2	2,5
[AMIM][Cl]/Sty 1:0,7	263	2,7	406	17,4	3,1
[VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1	151,5	20,3	404	25,4	0,5

Tabella 3.9: Dati termo gravimetrici dei copolimeri

L'attribuzione del primo step degradativo, quello con onset a 244-263 °C, alla degradazione del liquido ionico presente all'interno del copolimero è desumibile dai dati riportati in letteratura, in base ai quali, la T(onset) del [AMIM]Cl puro è di 273°C [89] temperatura che può variare in base al contenuto di acqua all'interno del IL stesso. Nel caso di [AMIM][Br] la T(onset) del IL puro è di 282°C e, come nel caso precedente, la temperatura di decomposizione è influenzata dalla presenza di acqua. In letteratura [90] è riportato che nella maggior parte dei casi i liquidi ionici puri quando degradano non lasciano alcun residuo. Per quanto riguarda lo stadio finale di completa degradazione e volatilizzazione del materiale, esso sarà quindi associato alla decomposizione dell'omopolimero stirenico o del copolimero con il monomero IL tal quale o derivante dalla parziale degradazione avvenuta in corrispondenza del primo step degradativo

La temperatura di degradazione del polistirene è di 394°C [91]. Poiché in tutti e quattro i campioni tale temperatura risulta essere più alta, possiamo ricondurre tali dati copolimerizzazione col IL o, più probabilmente, alla presenza di cheratina la quale come già appreso dalla letteratura fa innalzare la temperatura di degradazione [92], (la cheratina è stata studiata per le sue proprietà di ritardante di fiamma [93]. Mediamente si può vedere che la temperatura si è innalzata di circa 10°C solamente grazie all'aggiunta del 10% in peso rispetto al IL di piume.

	[AMIM][Cl]/Sty 1:0,7	[AMIM][Br]/Sty 1:0,7	[AMIM][Br]/Sty 1:2	[VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1
IL Partenza (g)	2	2	2	2
IL Recupero (g)	1,34	0,92	0,71	0,21
IL Reagito (g)	0,66	1,08	1,29	1,79
Peso MIM (g)	0,34	0,44	0,52	0,80
% Peso MIM/IL	51,76	40,43	40,43	44,57
Peso MX (g)	0,21	0,40	0,50	-
% Peso MX	13,30	21,94	15,11	-
% Peso MIM tot	21,63	24,26	15,61	27,32
Stirene aggiunto (g)	0,92	0,72	2,05	1,13
% Peso IL	41,80	60	38,61	61,30
PM IL	158,63	203,08	203,08	184,19
PM Sty	104,15	104,15	104,15	104,15
Moli IL	0,0053181	0,0053181	0,0063522	0,0097182
Moli Sty	0,0088238	0,0069131	0,0196928	0,0108497
% Moli	0,3204317	0,4347977	0,2438930	0,4724934
% TGA	13,85	20,81	23,41	4

Tabella 3.10. Dati Stechiometrici.

(IL partenza)=quantità di liquidi ionico utilizzato per solubilizzare le piume (IL recupero)= quantità di liquido ionico recuperato dopo la copolimerizzazione (IL reagito)= quantità di liquido ionico presente nel copolimero (peso g MIM)= peso del metil imidazolo presente nel copolimero (% MIM/IL)= percentuale del metilimidazolo presente IL (peso g MX)= peso del metil alogenuro presente nel copolimero (%MX)= percentuale del metil alogenuro presente nel copolimero (% peso MIM tot)= percentuale di metilimidazolo nel copolimero (Sty aggiunto g)= grammi del monomero (% IL)= percentuale di IL nel copolimero (PM IL)= peso molecolare IL (PM Sty)= peso molecolare stirene (% Moli)= percentuale di moli di IL nel copolimero (%TGA)= percentuale perdita di peso alla T₁ onset

Per quanto riguarda i meccanismi pirolitici a carico dei IL costituiti da alogenuri di imidazolio, dalla letteratura [90] si apprende che la degradazione termica comporta sia un riarrangiamento della molecola e, nel nostro caso formazione di un imidazolo neutro e di un alogenuro metilico (Figura 3.16)

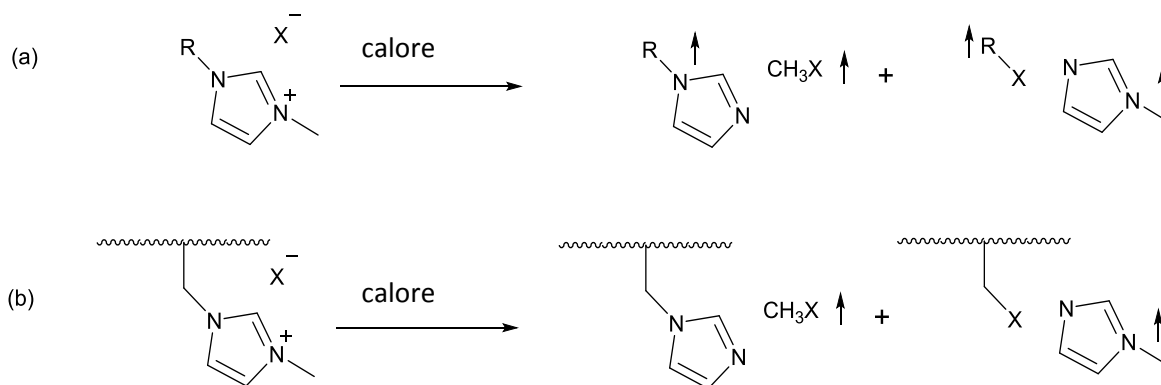


Figura 3.16: meccanismo di arrangiamento del IL

Una conseguenza di tale meccanismo, nel caso in cui il IL un imidazolio dialchil sostituito con una catena laterale incorporata in una struttura copolimerica ed un metile libero e più favorevole dal punto di vista sterico, è che lo stadio di decomposizione associabile al IL non comporti la degradazione della catena polimerica nemmeno nel caso in cui essa sia costituita da un copolimero tra sirene e IL polimerizzabile, come schematizzato nella figura 3.16. Dai dati riportati in Tabella 3.10 si nota che la percentuale in peso di metil alogenuro, (calcolato dividendo il peso del metil alogenuro per la somma del IL recuperato e dello stirene aggiunto nell'alimentazione) è praticamente equivalente alla percentuale di perdita in peso relativo a T_1 onset. Quindi è probabile che almeno nei primi due casi ([AMIM][Cl]/Sty 1:0,7 e [AMIM][Br]/Sty 1:0,7) sia avvenuta la reazione b) riportata in Figura 3.16, quindi la relativa perdita di peso rilevata durante analisi termo gravimetrica sarebbe relativa all'evaporazione del metil alogenuro derivante dalla degradazione del IL che potrebbe essere sia di tipo monomerico (non copolimerizzato), sia incorporato nella struttura copolimerica con lo stirene. Nel caso di [AMIM][Br]/Sty 1:2 invece non si può fare un discorso analogo in quanto sia la percentuale di metil alogenuro calcolato come prima, sia quella di metil

imidazolo (calcolato dividendo il peso del metil imidazolo per la somma del IL recuperato e dello stirene aggiunto nell'alimentazione) sono molto diverse dalla percentuale di perdita di peso relativa alla $T_{1\text{ onset}}$. Quindi non è facilmente riconducibile alla perdita del metil alogenuro o a quella del metil imidazolo.

Sui copolimeri ottenuti sono state calcolate in base ai dati gravimetrici ed a quelli di alimentazione le percentuali di IL e di stirene presenti. In particolare si è considerato il prodotto solido (polimerico) come contenente l'intero carico di cheratina e la frazione di liquido ionico non polimerizzato recuperato dai solventi di estrazione, mentre per lo stirene si considera il quantitativo risultante dal dato di alimentazione a meno della differenza di peso riscontrata tra il totale (cheratina + IL + stirene) alimentata meno la somma di prodotto solido e IL di recupero.

	[AMIM][Cl]/Sty 1:0,7	[AMIM][Br]/Sty 1:0,7	[AMIM][Br]/Sty 1:2	[VMIM][MeOCOO]/Sty 1:1
IL (reagito g)	0,66	1,08	1,29	1,79
Cheratina (g)	0,20	0,20	0,20	0,20
Solido (g)	1	1,41	2,2	0,73
Stirene (g)	0,14	0,13	0,71	-
% moli Sty	24	19	52	-
% moli IL	76	81	48	-

Tabella 3.11: Dati relativi alla composizione dei vari prodotti di copolimerizzazione

Dai dati ottenuti, riassunti in Tabella 3.11, si può notare che l'andamento delle percentuali di IL e di stirene presenti nei prodotti finali ottenuti addizionando al liquido ionico recuperato dopo la copolimerizzazione la quantità di cheratina che riteniamo essere andata tutta nel prodotto finale e sottraendo il prodotto solido finale, sono in ragionevole accordo con i rapporti iniziali di alimentazione.

Confrontando tali dati con quelli termogravimetrici riportati in Tabella 3.10, si nota che nel caso di [AMIM][Br]/Sty 1:0,7 e [AMIM][Cl] /Sty 1:0,7 la percentuale in peso di IL nel prodotto è molto simile ma la perdita in peso è maggiore nel primo caso nonostante i rapporti siano i medesimi, questo può essere dovuto ad una copolimerizzazione meno efficace (e quindi alla presenza di una frazione maggiore di IL non polimerizzato che darebbe luogo ad una perdita di peso proporzionalmente maggiore in quanto includerebbe anche il frammento vinilico) forse legata alla differenza di dimensioni tra i due anioni. Nel caso dell'[AMIM][Br]/Sty 1:2 si ha una minore percentuale di IL nel prodotto finale ma in questo caso la perdita in peso misurata dalla curva termogravimetrica risulta essere maggiore rispetto ai casi precedenti. Questo può essere legato alle diverse caratteristiche della miscela da copolimerizzare, che è risultata eterogenea a differenza dei casi precedenti; ciò potrebbe spiegare una meno efficace incorporazione del monomero IL nel copolimero stirenico, e la presenza di una maggiore frazione di IL non polimerizzato (e non efficacemente estratto a causa delle forti interazioni con la componente solida) oppure convertito in bassi omopolimeri determinando un incremento della perdita di peso nel primo step degradativo. Come detto in precedenza la cheratina svolge un'azione compatibilizzante tra IL e stirene, quindi si può ipotizzare che nel caso di miscele con rapporti bassi IL/Sty (miscele 1:0,7) i due monomeri siano miscibili in presenza di cheratina e ciò risulti in una più efficace copolimerizzazione (associata ad una perdita di peso comparativamente minore derivante dal IL non copolimerizzato. Al contrario se tale rapporto viene incrementato (IL/Sty 1:2) la cheratina presente non sarebbe più sufficiente o comunque non più in grado di agire efficacemente da compatibilizzante tra i due monomeri e quindi la copolimerizzazione risulterà un copolimero per lo più formato da stirene e basse conversioni del IL. Nel caso del [VMIM][MeOCOO] non è stato possibile determinare tramite misure gravimetriche la sulla composizione del prodotto in quanto parte di esso è stato perso accidentalmente durante le operazioni di purificazione.

3.6 Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati e caratterizzati nuovi liquidi ionici e si è indagata la loro efficienza nella solubilizzazione dei principali biopolimeri costituenti materie prime ampiamente disponibili come scarti produttivi quali la lana, le piume ed i gusci di gambero.

La migliore solubilizzazione si è ottenuta nel caso delle piume infatti è stato possibile scioglierne a 130°C quasi il 60% in peso rispetto al IL ([BMIM][CH₃COO]). A temperature inferiori (T=90°C) si sono ottenute solubilizzazioni efficaci solamente quando sono stati utilizzati liquidi ionici acidi. Nel caso della solubilizzazione dei gusci di gamberi, un risultato soddisfacente, circa il 45% in peso rispetto al IL, è stato ottenuto utilizzando sempre [BMIM][CH₃COO].

Il recupero dei biopolimeri ha presentato difficoltà inattese ed i metodi adottati, basati sulla precipitazione con un antisolvente organico e/o misto organico-acquoso, sono risultati in generale scarsamente efficaci. Infatti, dopo l'aggiunta di un solvente protico si è sempre osservato una flocculazione ma l'aliquota di biopolimero recuperata era nettamente inferiore a quella solubilizzata. Per ovviare a tali problemi di recupero si è optato per una diversa procedura basata sulla solubilizzazione della cheratina in un IL polimerizzabile. Questa è stata successivamente copolimerizzata con stirene. Le copolimerizzazioni sono state condotte cambiando sia il tipo di IL sia i rapporti IL/stirene ma mantenendo costante la quantità di cheratina disciolta nel IL (10% in peso rispetto al IL). La cheratina ha svolto anche un ruolo di compatibilizzante tra IL e stirene che altrimenti sarebbero stati immiscibili. Sul come la cheratina si sia inserita nel composito ci sono ancora dubbi infatti non siamo certi se si sia aggraffata allo

stirene o se la cheratina abbia creato dei legami ad idrogeno con il liquido ionico e lo stileone funzioni da spaziatore tra le molecole cariche.[94]

Dalle analisi termogravimetriche si nota che la temperatura associata alla degradazione dello stileone sia effettivamente aumentata di circa 10°C in tutti i casi sperimentati, questo è dovuto sicuramente alla presenza della cheratina.

Capitolo 4

Parte Sperimentale

4.1 Metodi e Materiali

Gli spettri ^1H -NMR e ^{13}C -NMR sono stati registrati con uno strumento Bruker Avance 250 (250 MHz), in CDCl_3 e D_2O . Le frequenze di risonanza sono state espresse in ppm, le costanti di accoppiamento in Hz, indicando con *s* singoletto, *d* doppietto, *t* tripletto, *dd* doppio doppietto, *dt* doppio tripletto e *m* multipletto.

Gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrometro FTIR Agilent Cary 660 con ATR Pike Miracle con cristallo in ZnSe.

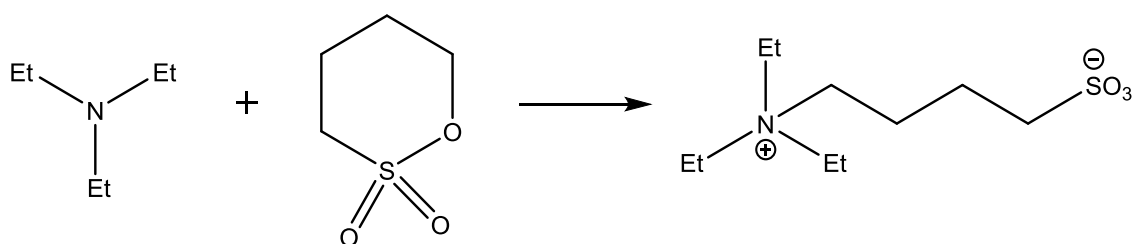
Le analisi termiche (TGA) sono state condotte con Termogravimetric Analyzer TGA Q500 su quantità di campione comprese tra i 10 e 20 mg in atmosfera inerte di azoto. L'intervallo di temperatura studiato è da 25 a 600°C con una velocità di riscaldamento impostata a 10°C/min.

I principali solventi e reagenti utilizzati sono stati: LiTf_2N (99%, io-li-tec.), Et_3N (99.5%, Sigma Aldrich), 2,6-tert-butyl-4-metilfenolo (BHT), acetone (Carlo Erba),

diclorometano (Sigma Aldrich), acetonitrile (Panreac), etanolo assoluto (Carlo Erba), 1-4 butansultone (99% Sigma Aldrich), 1-metilimidazolo (Sigma Aldrich), [BMIM] [AcO] (95% Sigma Aldrich), [EMIM] [AcO] (97%, Sigma Aldrich), 1-Metil-3 vinilimidazolio metilcarbonato (25% in metanolo Sigma Aldrich), 1-(2-idrossi etil)-3-metilimidazolio cloruro (99% io-li-tec), H₂SO₄ (96% Sigma Aldrich), HCl (37% Sigma Aldrich), HNO₃ (65% Sigma Aldrich), allil bromuro (99% Sigma Aldrich), allil cloruro (99% Sigma Aldrich), 1-cloro butano (99,5% Sigma Aldrich), 1-bromobutano (99% Sigma Aldrich), bromo etano (98% Sigma Aldrich), stirene (99% Sigma Aldrich), 2,2-azobis(2-metilpropionitrile) (98% Sigma Aldrich), [BMIM][MeOCOO] (35% in metanolo io-li-tec), betaina di glicina (Sigma Aldrich), cloruro di colina (Sigma Aldrich), [EMIM][MeOCOO] (30% in metanolo io-li-tec), N ottil N-metil imidazolio metilcarbonato (43% in metanolo io-li-tec). 1 dodecil-3vinilimidazolio cloruro (disponibile in laboratorio)

4.2 Sintesi dei liquidi ionici

Sintesi di: N-(4-sulfonilbutil)-N,N,N-trietil-ammonio



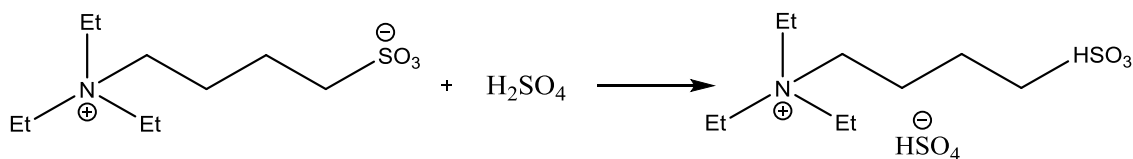
A temperatura ambiente, 65 ml di 1,4-butan sultone (0,63 moli) sono stati aggiunti a 87 ml (0,63 moli) di trietilammina. La miscela è stata lasciata a reagire per 72 ore sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente, quindi il solido formatosi, di color bianco sporco, è stato filtrato e lavato con etere etilico (3x20ml).

Successivamente il solido bianco ottenuto è stato messo a seccare per 24 ore alla pompa meccanica in modo da togliere i residui di solvente. Resa 59%

Dati nmr:

H-NMR. δ H(250 MHz; D₂O d^2): 1,20 (9H, m, NCH₂CH₃), 1,83 (2H, t, SO₃CH₂CH₂), 2,04 (2H, t, NCH₂CH₂), 2,92 (2H, t, NCH₂), 3,18-3,25-3,28 (2H, t, NCH₂), 4,57 (2H, t, SO₃CH₂).

N-(4-acido sulfonico)butil-N,N,N-trietilammonio idrogeno solfato

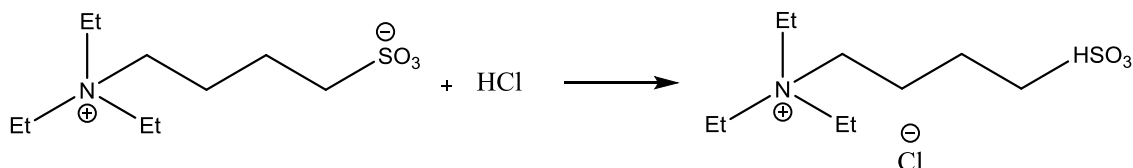


A 14,72 gr di N-(4-sulfonilbutil)-N,N,N-trietil-ammonio (0,062 moli) sono stati aggiunti 3,45 ml (0,062 moli) di H₂SO₄ al 96%. La miscela è stata lasciata sotto agitazione magnetica per 24 ore, successivamente l'acqua è stata allontanata a pressione ridotta ed il prodotto essiccato alla pompa meccanica per circa 24 ore. Il prodotto finale è risultato essere un liquido giallognolo mediamente viscoso. Resa 63%

Dati nmr:

H-NMR. δ H(250 MHz; D₂O d^2): 0,82 (9H, m, NCH₂CH₃), 1,35 (2H, t, SO₃CH₂CH₂), 1,37 (2H, t, NCH₂CH₂), 2,51 (2H, t, NCH₂), 2,77-2,82-2,87 (2H, t, NCH₂), 3,17 (2H, t, SO₃CH₂).

N-(4-acido sulfonico) butil-N,N,N-trietilammonio cloruro

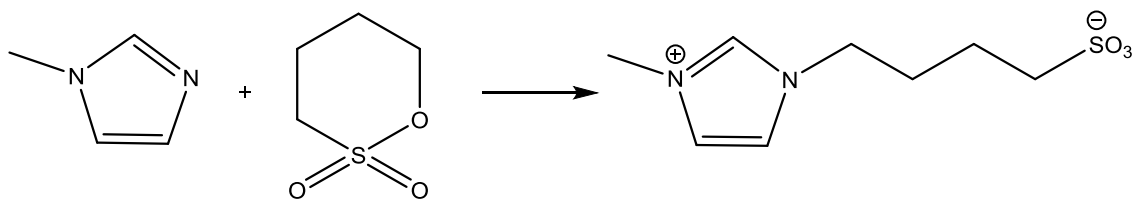


A 29,44 gr (0,12 moli) di N-(4-sulfonilbutil)-N,N,N-trietil-ammonio sono stati aggiunti 10,31 ml (0,12 moli) HCl al 37%. La miscela è stata lasciata sotto agitazione magnetica per 24 ore, successivamente l'acqua è stata allontanata a pressione ridotta ed il prodotto essiccato alla pompa meccanica per circa 24 ore. Il prodotto finale è risultato essere un liquido giallognolo mediamente viscoso. Resa 67%

Dati nmr:

H-NMR. δ H(250 MHz; D₂O d^2): 1,02 (9H, m, NCH₂CH₃), 1,27 (2H, t, SO₃CH₂CH₂), 1,35 (2H, t, NCH₂CH₂), 2,73 (2H, t, NCH₂), 2,92-2,95-2,98 (2H, t, NCH₂), 3,23 (2H, t, SO₃CH₂).

Sintesi di: 1-(4-Sulfonilbutil)-3-metilimidazolio

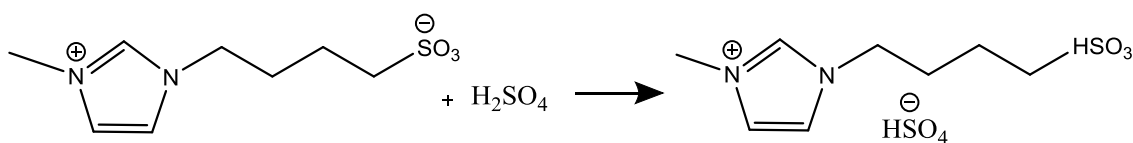


In una palloncino da 50 ml, a 3,11 gr (0,022 moli) di 1,4-butan sultone sono stati aggiunti 1,81 ml (0,22 moli) di 1-metilimidazolo. La miscela è stata mantenuta sotto agitazione meccanica, a temperatura ambiente, per 24 ore. Il prodotto risultante, un solido bianco sporco, è stato filtrato e lavato con etere dietilico (3x20ml) e successivamente, essiccato a pressione ridotta (pompa meccanica per 24 ore). Resa 75%

Dati nmr:

δ H: (250 MHz, D₂O) / ppm 8,72 (1H, s, N₂CH), 7,48 (1H, s, NCH), 7,42 (1H, s, NCH), 4,26 (2H, t, S-CH₂), 3,87 (3H, s, NCH₃), 2,96 (2H, t, NCH₂), 1,76 (2H, m, N-CH₂-CH₂), 2,07 (2H, m, S-CH₂-CH₂)

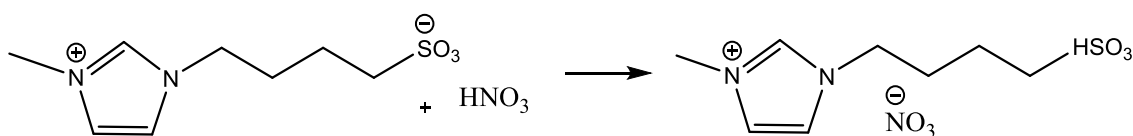
1-(4-sulfonic acid) butil-3-metilimidazolio idrogensolfato



In una palloncino da 50 ml, a 1,2 gr (0,22 moli) di 1-(4-Sulfonilbutil)-3-metilimidazolio sono stati aggiunti 1,2 ml (0,022 moli) di H₂SO₄ al 96%. La miscela è stato lasciata a reagire per 24 ore a temperatura ambiente sotto agitazione magnetica. Il prodotto ottenuto, un liquido incolore, è stato essiccato a pressione ridotta (rotavapor e pompa meccanica) per 24 ore. Resa 78%

Dati nmr:

δ H: (250 MHz, D₂O) / ppm 8,43 (1H, s, N₂CH), 7,38 (1H, s, NCH), 7,10 (1H, s, NCH), 4,01 (2H, t, S-CH₂), 3,57 (3H, s, NCH₃), 2,67 (2H, t, NCH₂), 1,46 (2H, m, N-CH₂-CH₂), 1,93 (2H, m, S-CH₂-CH₂)

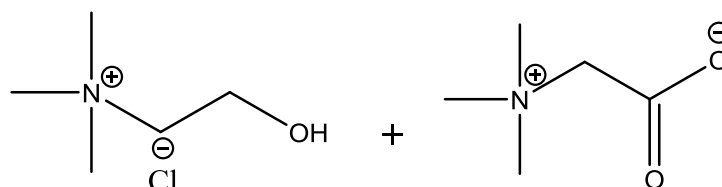
1-(4-sulfonic acid) butil-3-metilimidazolio nitrato

A 2 gr (0,01 moli) di 1-(4-Sulfonilbutil)-3-metilimidazolio sono stati aggiunti 0,72 ml (0,01 moli) di HNO₃ al 65%. La miscela è stata lasciata a reagire per 24 ore a temperatura ambiente sotto agitazione magnetica. Il prodotto ottenuto, un liquido incolore, è stato essiccato a pressione ridotta (rotavapor e pompa meccanica) per 24 ore. Resa 75%

Dati nmr:

H-NMR. δ H(250 MHz; DMSO *d*⁶): 1,65 (2H, t, NCH₂CH₂), 1,98 (3H, t, SO₃HCH₂CH₂), 2,67 (3H, s, NCH₃), 4,16 (2H, t, NCH₂), 4,29 (2H, t, SO₃HCH₂), 7,81 e 7,81 (1H, s, NCH), 9,24 (1H, s, N₂CH).

Sintesi miscela eutettica: cloruro di colina e *N,N,N*-trimetilglicina (o betaina di glicina), ChoCl/BH

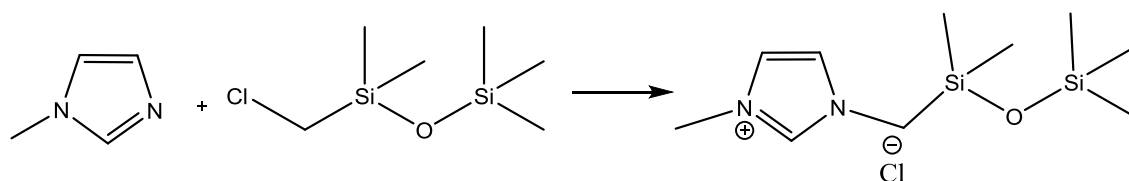


In un pallone da 50 ml, a 10,48 gr (0,0682 moli) di *N,N,N*-trimetilglicina (B) sono addizionati 5,66 ml (0,0682 moli) di HCl al 37% e la miscela è stata mantenuta sotto agitazione magnetica per 24 ore. Successivamente sono stati aggiunti 9,52 gr (0,0682 moli) di colina ChoCl e la miscela è stata mantenuta sotto agitazione magnetica a 75°C per circa 24 ore. Resa 78%

Dati nmr:

H-NMR. δ H(250 MHz; DMSO d^6): 4,93 (18H, s, NCH₂CH₃ e NCH₃), 5,23 (2H, s, NCH₂), 5,66 (2H, s, NCH₂), 6,44 (2H, s, NCH₂CH₂).

Sintesi di: 1-Metil-3-Pentametildisilossimetilimidazolio Cloruro

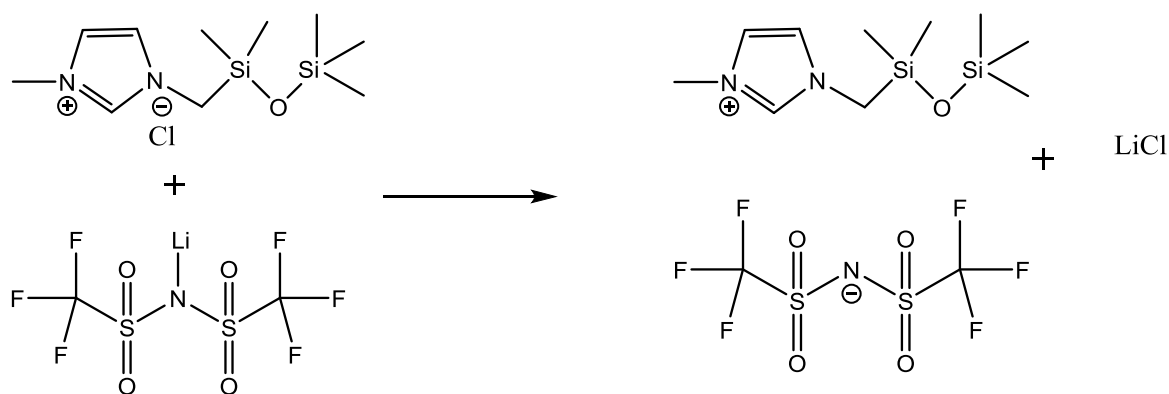


In un palloncino da 250 ml, equipaggiato con un condensatore e sotto agitazione magnetica, ad una soluzione di 1-metilimidazolo 7,10 ml (0,089 moli) in acetonitrile (25 ml) è stato aggiunto in atmosfera inerte, a goccia a goccia clorometilpentametildisilossano 25,5 ml (0,1157 moli). La soluzione è stata lasciata a reagire per 3 giorni a 85°C, successivamente è stata raffreddata a temperatura ambiente ed quindi è stata posta in congelatore per 2 giorni. L'acetonitrile è stato cautamente decantato dal prodotto solido formatosi, il quale è stato lavato con EtOAc (3x20 ml). Il solido separato è stato quindi essiccato sotto vuoto a 50°C per 24 ore. Resa 79%.

Dati nmr:

H-NMR (250 MHz, DMSO- d^6) / ppm 8.93 (1H, s, N_2CH), 7.71 (1H, s, NCH), 7.55 (1H, s, NCH), 3.86 (2H, s, $NCH_2Si(CH_3)_2$), 3.85 (3H, s, NCH_3), 0.17 (6H, s, $NCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$) e 0.04 (9H, s, $NCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$).

1-Metil-3-Pentametildisilossimetilimidazoliobis(Trifluorometilsulfonil)immide



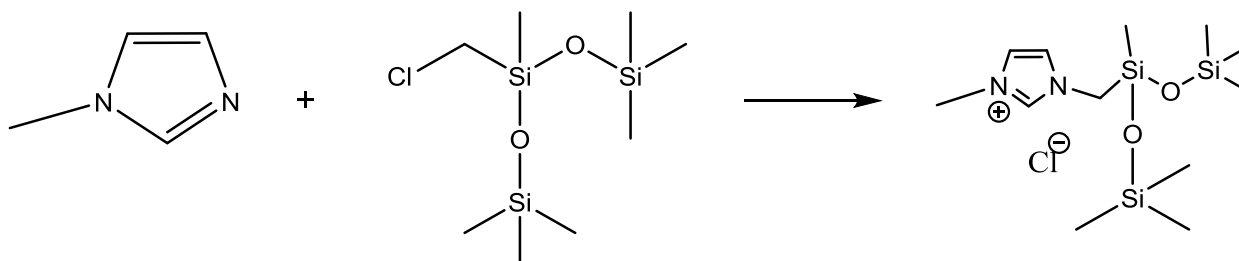
In un palloncino da 250 ml, a 9,6 gr (0,034 moli) di 1-metil-3-pentametildisilossimetilimidazolio cloruro sono stati aggiunti 9,8 gr (0,034 moli) di litio bistrifluorometilsulfonilimmide e circa 75 ml di diclorometano. La miscela è

stata mantenuta sotto agitazione per circa 48 ore e quindi filtrata. Il sale formatosi è stato lavato con diclorometano (2x30 ml), la fase organica riunita è stata posta in imbuto separatore e lavata con acqua finché la fase acquosa è risultata essere negativa al test con nitrato di argento. Il solvente è stato rimosso per evaporazione a pressione ridotta. Al liquido risultante è stato aggiunto carbone attivo, che è stato rimosso per filtrazione dopo 24 ore, al fine di ottenere un liquido incolore. Il liquido ionico ottenuto è stato seccato sotto vuoto a 50°C per 48 ore. Resa 79,26%.

Dati nmr:

δ H: (250 MHz, DMSO- d^6) / ppm 8.91 (1H, s, N_2CH), 7.69 (1H, s, NCH), 7.54 (1H, s, NCH), 3.86 (5H, s, $NCH_2Si(CH_3)_2$ and NCH_3), 0.17 (6H, s, $NCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$) e 0.05 (9H, s, $NCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$).

Sintesi di 1-Metil-3 Eptametiltrisilossimetilimidazolio Cloruro

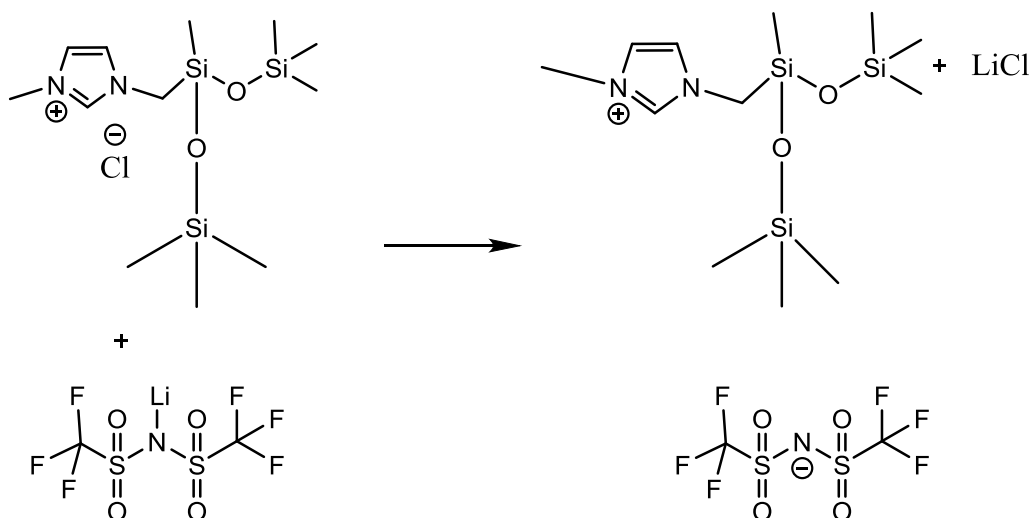


In un palloncino da 250 ml equipaggiato con refflusso, ad una soluzione di 1-metilimidazolo 4,5 ml (0,0567 moli) in acetonitrile (25 ml), sono stati aggiunti mediante l'utilizzo di un imbuto gocciolatore 22 ml di 3-(clorometil)eptametiltrisilossano (0,0737 moli). La soluzione è stata riscaldata a 75°C per 10 giorni in atmosfera inerte, quindi è stata lasciata a temperatura ambiente per 2 giorni. Il solvente è stato rimosso per evaporazione ed il solido giallo ottenuto è stato lavato con EtOAc (3x20ml) e seccato sotto vuoto a 50°C per 24 ore. Resa 78%

Dati nmr

δ H: (250 MHz, DMSO- d^6) / ppm 9.01 (1H, s, N_2CH), 7.74 (1H, s, NCH), 7.53 (1H, s, NCH), 3.87 (3H, s, NCH_3), 3.81 (2H, s, NCH_2Si), 0.17 (3H, s, NCH_2SiCH_3) e 0.08 (18H, s, $Si(CH_3)_6$).

1-metil-3-eptametiltrisilossimetillimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)immide

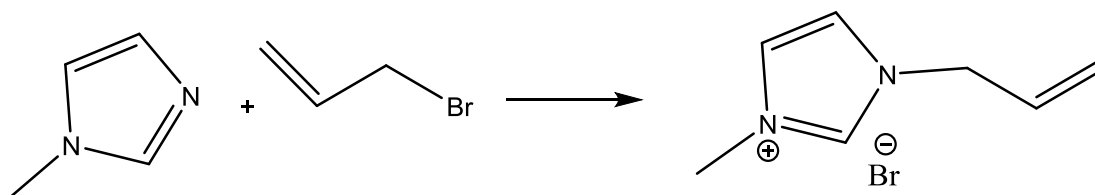


Al prodotto precedentemente ottenuto si sono addizionati, 6,23 gr (0,0217) di Litio bis(trifluorometilsulfonil)immide in 25 ml di diclorometano. La soluzione è stata tenuta in agitazione per 48h e filtrata. Il residuo solito ottenuto è stato lavato con diclorometano (2x20ml), la fase organica è stata lavata con acqua fino a che è risultata essere negativa al test del nitrato d'argento. Il solvente è stato rimosso per evaporazione, il liquido risultante è stato messo in agitazione con carboni attivi per 24 ore, i quali sono stati rimossi per filtrazione. Il liquido ionico ottenuto è stato fatto seccare sotto vuoto in un bagno ad olio ad una temperatura di 50°C per 48 ore. Resa 75%

Dati nmr:

δ H: (250 MHz, DMSO- d^6) / ppm 8.91 (1H, s, N_2CH), 7.71 (1H, s, NCH), 7.51 (1H, s, NCH), 3.86 (3H, s, NCH_3), 3.80 (2H, s, NCH_2Si), 0.17 (3H, s, NCH_2SiCH_3) e 0.08 (18H, s, $Si(CH_3)_6$).

Sintesi di: 1-Allil-3-Metilimidazolio Bromuro

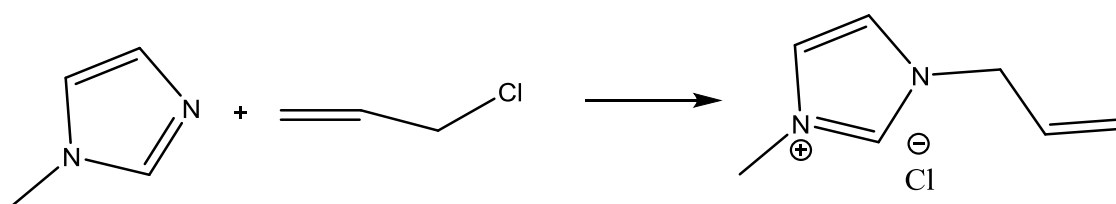


In un palloncino da 250 ml, a 12 ml (0,1477 moli) di 1-metilimidazolo sono stati aggiunti a 0 °C 17 ml (0,1920 moli) di allil bromuro. La miscela è stata lasciata reagire per circa 4 ore, quindi l'eccesso di bromuro allilico è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto, un liquido viscoso di color arancione, è stato isolato in resa dell'83%.

Dati nmr:

δ H: (250 MHz, DMSO- d^6) / ppm 8,19 (1H, s, N_2CH), 6,53 (1H, s, NCH), 6,50 (1H, s, NCH), 4,43 (1H, s, $CH_2=CH$), 3,71(2H, s, $N-CH_2$), 3,56 (2H, s, CH_2), 2,53 (3H, s, $N-CH_3$)

Sintesi di: 1-Allil-3-Metilimidazolio Cloruro



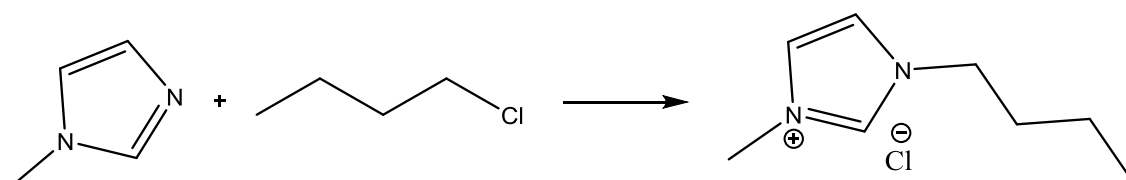
In un palloncino da 250 ml posto, a 20 ml (0,25 moli) di 1-metilimidazolo sono stati aggiunti a 0 °C 25 ml (0,325 moli) di allil cloruro [95]. Dopo 2 ore a temperatura ambiente, la miscela è stata riscaldata a 55 °C per 8 ore. L'eccesso di allil cloruro è

stato allontanato per distillazione a pressione ridotta ed il liquido ionico, un liquido viscoso ambrato, è stato isolato in resa del 78%

Dati nmr:

δ H: (250 MHz, DMSO- d^6) / ppm 9,53 (1H, s, N_2CH), 7,73 (2H, s, NCH), 5,46 (1H, s, $CH_2=CH$), 4,63 (2H, s, $N-CH_2$), 4,55 (2H, s, CH_2), 3,59 (3H, s, $N-CH_3$)

Sintesi di: 1-Butil-3-Metilimidazolio Cloruro

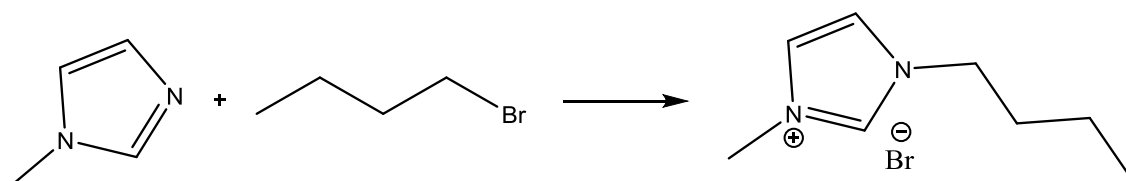


In un pallone ad un collo da 500 mL si pongono 63.8 ml (0,80 moli) di 1-Metilimidazolo insieme a 92.57 ml (0,88 moli) di 1-Clorobutano il tutto viene messo a refluxo in 100 ml di acetonitrile per 4 giorni. L'eccesso di 1-Clorobutano e di solvente viene eliminato mediante evaporazione a pressione ridotta, in seguito viene aggiunto acetone e posto in freezer, ottenendo così un solido bianco cristallino. Resa 98%

Dati nmr:-

1 H-NMR (250 MHz, $CDCl_3-d^1$) δ : 10.54 (1H, s, $NCHN$), 7.55 (1H, m, $CH_3NCHCHN$), 7.40 (1H, m, $CH_3NCHCHN$), 4.26 (2H, t, $J=7.3$ Hz, $NCH_2(CH_2)_2CH_3$), 4.11 (3H, s, NCH_3), 1.82 (2H, m, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.30 (2H, m, $N(CH_2)_2CH_2CH_3$), 0.89 (3H, t, $J=7.3$ Hz, $N(CH_2)_3CH_3$).

Sintesi 1-Butil-3-Metilimidazolio Bromuro

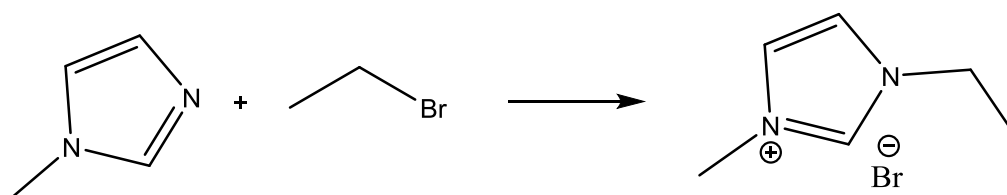


In un pallone ad un collo sono stati posti 91 ml (1,14 moli) di N-metilimidazolo e 156 ml (1,14 moli) di 1-bromobutano in 10 ml di [BMIM][Br]. La miscela è stata riscaldata a 80° per 2 giorni, quindi il prodotto solido è stato precipitato a temperatura ambiente e purificato per cristallizzazione con acetone anidro. Resa 65%

Dati nmr

H-NMR (250 MHz, Acetone-*d*₆) δ : 10.19 (1H, s, NCHN), 8.03 (1H, m, CH₃NCHCHN), 7.95 (1H, m, CH₃NCHCHN), 4.47 (2H, t, J=7.2 Hz, NCH₂(CH₂)₂CH₃), 4.12 (3H, s, NCH₃), 1.93 (2H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.36 (2H, m, N(CH₂)₂CH₂CH₃), 0.93 (3H, t, J=7.2 Hz, N(CH₂)₃CH₃).

Sintesi di 1-Etil-3-Metilimidazolio Bromuro

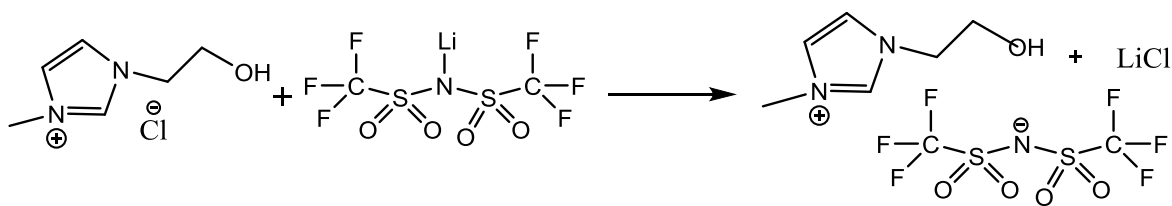


In un palloncino da 250 ml a temperatura ambiente sono stati aggiunti lentamente 98 ml (1,32 moli) di 1-bromoetano ad una soluzione di N-metil-imidazolo 100 ml (1,25 moli) in 100 ml di acqua. La miscela è stata riscaldata alla temperatura di riflusso sotto agitazione magnetica per 6 giorni. L'alogenuro alchilico in eccesso e l'acqua residua sono stati eliminati per distillazione a pressione ridotta. Il prodotto ottenuto è stato essiccato sotto vuoto. Resa 96%

Dati nmr:

H-NMR. δ H(250 MHz; DMSO d^6): 0,55 (3H, t, CH_3), 3,19 (3H, s, NCH_3), 3,51 (2H, q, NCH_2CH_3), 7,08 e 7.87 (1H, s, CH), 8,75 (1H, s, CH).

Sintesi di: 1-Idrossietil-3-Metilimidazolio bis(Trifluorometansulfonil)immide



All'interno di un palloncino ad un collo, si pongono 10,61 gr (0,065 moli) di 1-(2-idrossi etil)-3-metilimidazolio cloruro e lo si sciolgono nella minima acqua necessaria, a parte si sciolgono 18,66 gr (0,065 moli) di Litio bis(trifluorometansulfonil)immide nella minima acqua. I due composti vengono successivamente uniti e lasciati reagire a temperatura ambiente per circa 4 ore. Successivamente è stata fatta un'estrazione con imbuto separatore estraendo con $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$, la fase organica è stata recuperata ed è stato aggiunto Solfato di Magnesio per eliminare gli ultimi residui di acqua, in seguito l'essiccamento è stato filtrato ed il prodotto è stato recuperato per allontanamento del solvente al rotavapor. Resa 78,97%

Dati nmr:

H-NMR. δ H(250 MHz; DMSO d^6): 3,27 (3H, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3,40 (3H, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,64 (3H, t, CH_3N), 6,75 e 6,83 (1H, s, CHN), 7,92 (1H, s, N_2CH).

4.3 Solubilizzazione

4.3.1 Solubilizzazione di piume in liquidi ionici

In un palloncino da 25 ml sono stati posti 2 gr di liquido ionico, il 10% in peso di piume precedentemente triturate in un mulino a coltelli. Il tutto è stato posto su una piastra ad una temperatura di 130°C mantenendo la soluzione in agitazione per circa 24h.

4.3.2 Solubilizzazione gusci di gambero

In un palloncino da 25 ml sono stati introdotti 2 gr di liquido ionico, il 10% in peso di gusci di gambero i quali sono stati precedentemente lavati con acqua e seccati mediante rotavapor per eliminare l'acqua ivi presente. Il tutto è stato posto su una piastra ad una temperatura di 130°C mantenendo la soluzione in agitazione per circa 24h.

4.4 Polimerizzazioni di liquidi ionici

Le polimerizzazioni dei liquidi ionici contenenti il 10% in peso di piume solubilizzate sono state svolte secondo le procedure sotto riportate.

4.4.1 Polimerizzazioni di liquidi ionici contenenti cheratina con diversi rapporti IL:Sty

Polimerizzazione di [AMIM][Br]-Sty 1:0,7

In un palloncino da 25 ml sono stati fatti 3 cicli di vuoto azoto e successivamente aggiunti 2 gr (0,0098 moli) di IL contenente il 10% in peso di piume solubilizzate e 2 ml (0,00686 moli) di stirene, il tutto è stato portato ad una temperatura di 70 °C. Raggiunta tale temperatura è stato aggiunto 1% in peso rispetto al monomero di iniziatore radicalico (AIBN). Tutte le aggiunte sono state fatte sotto flusso battente di azoto. La soluzione è stata lasciata a reagire per 24 ore. Una volta staccata la reazione sono stati addizionati 7 ml di cloroformio per solubilizzare il tutto, in un secondo momento è stato fatto precipitare goccia a goccia in una beuta con agitazione meccanica in 150 ml di metanolo. Il solido ottenuto è stato filtrato mediante l'utilizzo di pompa ad acqua e seccato al rotavapor.

Polimerizzazione [AMIM][Br]-Sty 1:2

Tale polimerizzazione è stata eseguita come sopra detto utilizzando 2 gr di IL (0,00984 moli) e 2,26 ml (0,0196 moli) di stirene

Polimerizzazione di [AMIM][Cl]- Sty 1:0,7

In un palloncino da 25 ml sono stati fatti 3 cicli di vuoto azoto e successivamente aggiunti 2 gr (0,0126 moli) di IL contenente il 10% in peso di piume solubilizzate e 1,014 ml (0,0088 moli) di stirene, il tutto è stato portato ad una temperatura di 70 °C. Raggiunta tale temperatura è stato aggiunto 1% in peso rispetto al monomero di iniziatore radicalico (AIBN). Tutte le aggiunte sono state fatte sotto flusso battente

di azoto. La soluzione è stata lasciata a reagire per 24 ore. Una volta staccata la reazione sono stati addizionati 7 ml di cloroformio per solubilizzare il tutto, in un secondo momento è stato fatto precipitare goccia a goccia in una beuta con agitazione meccanica in 150 ml di metanolo. Il solido ottenuto è stato filtrato mediante l'utilizzo di pompa ad acqua e seccato al rotavapor.

Polimerizzazione 1-Metil-3 Vinilimidazolio Metilcarbonato al 25% in metanolo-Sty 1:1

Polimerizzazione eseguita come sopra riportato, utilizzando 8 gr (0,010 moli) di IL in questo caso il [VMIM][MeOCOO] in soluzione metanolica al 25% e 1,248 ml (0,010 moli) di stirene.

Polimerizzazione [BMIM][MeOCOO] al 35% in metanolo-[C₁₂VIM][Cl]-Sty 1:0,5:0,5

Polimerizzazione eseguita come le precedenti utilizzando 2gr (0,01085 moli) di [BMIM][MeOCOO] in soluzione metabolica al 35%, ai quali si è aggiunto 2,11 gr (0,0054 moli) di [C₁₂VIM][Cl] e 0,62 ml (0,0054 moli) di stirene.

Capitolo 5

Bibliografia

- [1] R. D. Holbrey, J. D. Roger, "Green chemistry and ionic liquids: Synergies and ironies," *ACS Symp. Ser.*, vol. 818, pp. 2–14, 2002.
- [2] P. Walden, "No Title," *Bull. Acad. Imper. Sci.*, p. 1800, 1914.
- [3] M. J. J. Wolkes, J.S. Zaworotko, "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids," *Chem Soc., Chem. Commun.*, p. 965, 1992.
- [4] Sigma Aldrich, "Enabling Technologies," vol. 5, no. 6.
- [5] K. Przybysz, E. Drzewin, A. Stanislawski, A. Wysocka-Robak, "Ionic liquids and Paper," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 4599–4604, 2005.
- [6] Q. Z. et al. S. Zhang, X. Lu, *Ionic Liquids- Physicochemical Properties*. Elsevier, p. 200.
- [7] Welton, "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 99(8), pp. 2071–2084, 1999.
- [8] M. R. Chan, Chang, Grimmett, "The synthesis and thermolysis of imidazole quaternary salts," *Aust. J. Chem.*, vol. 30, 1977.
- [9] J. Suarez, Dullius, Einloft, De Souza, Dupont, "Two-phase catalytic hydrogenation of olefins by Ru(II) and Co(II) complexes dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 255, p. 207, 1997.
- [10] T. Amyes, Diver, Richard, Rivas, "Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid pKa of imidazolium cations in aqueous solution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, p. 4366, 2004.
- [11] A. J. Arduengo, "Effects of Electronic and Steric Modification on Carbene Reactivity," *Acc. Chem. Res.*, vol. 32, p. 913, 1999.
- [12] M. Noda, A. Hayamizu, K. Watanabe, "Pulsed-gradient spin-echo ¹H and ¹⁹F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, p. 4603, 2001.

- [13] T. Wasserscheid, P. Welton, *Ionic Liquid in Synthesis*. 2003, pp. 23–24.
- [14] M. et all Galiński, "No Title," *Electrochim. Act*, vol. 51, pp. 5567–5580, 2006.
- [15] C. Chiappe, D. Pieraccini, "Ionic liquid:solvent properties and organic reactivity," *D. J. Phys. Org. Chem.*, vol. 18, p. 275, 2005.
- [16] S. Endres, F. Zein El Abedin, "Air and water stable ionic liquids in physical chemistry," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 2101–2116, 2006.
- [17] F. Endres, "Ionic liquids, solvents for the electrodeposition of metals and semiconductor," *ChemPhysChem.*, vol. 3, pp. 144–154, 2002.
- [18] Wilkes, "No Title," *J. Mol. Catal. A Chem*, vol. 214, p. 11, 2004.
- [19] J. K. Davis, J. H. Jr. Forrester, "Thiazolium-ion based organic ionic liquids (OILs).1,2 Novel OILs which promote the benzoin condensation," *Tetrahedron Lett.*, vol. 40, p. 1621, 1999.
- [20] G. W. D. Huang, M.M. Jiang, P. Sasisanker, "Static Relative Dielectric Permittivities of Ionic Liquids at 25°C," *J. Chem. Eng.*, vol. 56, pp. 1494–1499, 2011.
- [21] Z. H. Weingartner, "The Static Dielectric Constant of Ionic Liquids," *Phys. Chem*, vol. 220, pp. 1395–1405., 2006.
- [22] J. T. Singh and A. Kumar, "Self-aggregation of ionic liquids in aqueous media: A thermodynamic study," *Phys. Chem. B*, vol. 112, pp. 12968–12972., 2008.
- [23] J. F. Mellein, B. R. Aki, S. N. V. K. Ladewsky, R. L & Brenneke, "Solvatochromic studies of ionic liquid/organic mixtures," *J. Phys. Chem. B.*, vol. 111, p. 131, 2007.
- [24] T. Crowhurst, L. Mawdsley, P. R. Perez-Arlandis, J. M. Salter, P. A. & Welton, "Polarity and Solvation in Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B.*, vol. 5, p. 2790, 2003.
- [25] J. M. Lee, J. M. Ruckes, S. & Prausnitz, "Solvent Polarities and Kamlet–Taft Parameters for Ionic Liquids Containing a Pyridinium Cation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, p. 1473, 2008.
- [26] Dupont, "On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids," *J. Braz. Chem. Sco.*, vol. 15, p. 341, 2004.
- [27] D. Consorti, Suarez, De Souza, Burrow, Farrar, Lough, Loh, Da Silva, "Identification of 1,3-Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, p. 4341, 2005.
- [28] Song, "No Title," *Chem. Commun.*, p. 1033, 2004.
- [29] R. Lou, Zong, Wu, "No Title," *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 12, p. 543, 2004.
- [30] J. Ross, Xiao, "No Title," *Green Chem*, vol. 4, p. 129, 2002.
- [31] R. Sheldon, "No Title," *Chem. Commun*, p. 2399, 2001.

- [32] J. Esser, Wasserscheid, "Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids," *Green Chem.*, vol. 6, p. 316, 2004.
- [33] U. Reich, Stewart, Bohaychick, "Base oil properties of ionic liquids", *J. A. Lub. Eng.*, vol. 59, p. 16, 2003.
- [34] I. Lozano, Diego, Carrie, Vaultier, "Lipase Catalysis in Ionic Liquids and Supercritical Carbon Dioxide at 150 °C," *J. L. Biotech. Prog.*, vol. 19, p. 380, 2003.
- [35] L. Armstrong, "No Title," *Anal. Chem.*, vol. 71, p. 3873, 1999.
- [36] Z. Dyson, McIndoe, "Direct analysis of catalysts immobilised in ionic liquids using electrospray ionisation ion trap mass spectrometry," *Chem. Commun.*, p. 508, 2003.
- [37] M. Regel-Rosoka, M. Wisniewski, "Ionic liquids in separation of metal ions from aqueous solutions," 2011.
- [38] J. Ullah, A. Vasanthan, T. Bressler, D. Elias, AL. Wu, "Bioplastics from feather quill," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 3826–3832, 2011.
- [39] L. Zhao, W. Yang, R. Zhang, Y. Wu, "Sustainable and practical utilization of feather keratin by an innovative physicochemical pretreatment: high density steam flash-explosion.," *Green Chem.*, vol. 14, pp. 3352–3360, 2012.
- [40] C. Aluigi, A. Vineis, C. Ceria, A. Tonin, "Composite biomaterials from fibre wastes: characterization of woolecellulose acetate blends," *Compos. Part A*, vol. 39, pp. 126–132, 2008.
- [41] F. Tonin, C. Aluigi, A. Vineis, C. Varesano, A. Montarsolo, A. Ferrero, "Thermal and structural characterization of poly(ethylene-oxide)/keratin blend films.," *J Therm Anal Cal*, vol. 89, pp. 601–608, 2007.
- [42] K. Tanabe, T. Okitsu, N. Yamauchi, "Fabrication and characterization of chemically crosslinked keratin films.," *Mater Sci .Eng. C.*, vol. 24, pp. 441–446, 2004.
- [43] K. Katoh, K. Shibayama, M. Tanabe, T. Yamauchi, "Preparation and physicochemical properties of compression-molded keratin films.," *Biomaterials*, vol. 25, pp. 2265–2272, 2004.
- [44] G. Aluigi, A. Varesano, A. Montarsolo, A. Vineis, C. Ferrero, F. Mazzuchetti, "Electrospinning of keratin/poly(ethylene oxide) blend nanofibers," *J. Appl. Polym. Sci .*, vol. 104, pp. 863–870, 2007.
- [45] M. G. Poole, A. J. Church, J. S. Huson, "Environmentally sustainable fibers from regenerated protein," *Biomacromolecules*, vol. 10, pp. 1–8, 2008.
- [46] C. Tonin, C. Zoccola, M. Aluigi , A. Varesano, A. Montarsolo, A. Vineis, "Study on the conversion of wool keratin by steam explosion.," *Biomacromolecules*, vol. 7, pp. 3499–3504, 2006.

- [47] C. Yin, J. Rastogi, S. Terry, A. E. Popescu, "Self-organization of oligopeptides obtained on dissolution of feathers keratins in superheated water," *Biomacromolecules*, vol. 8, pp. 800–806, 2007.
- [48] G. Parkinson, "Chementator: a higher use for lowly chicken feathers," *Chem. Eng.*, pp. 105–121, 1998.
- [49] W. F. Barone, J. R. Schmidt, "Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, pp. 173–181, 2004.
- [50] V. M. Martínez-Hernández, A. L. Velasco-Santos, C. de-Icaza, M. Castaño, "Dynamical-mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers," *Compos. Part. B.*, vol. 38, pp. 405–410, 2007.
- [51] G. Saucedo-Rivalcoba, V. Martínez-Hernández, A. L. Martínez-Barrera, "(Chicken feathers keratin)/polyurethane membranes," *Appl. Phys. A-Mater*, vol. 104, pp. 219–228, 2010.
- [52] Y. Reddy, N. Yang, "Structure and Properties of Chicken Feather Barbs as Natural Protein Fibers," *J. Polym. Environ.*, vol. 15, pp. 81–87, 2007.
- [53] Y. Akahane, . Arai, K. M. Takahashi, R. Yokote, "The primary structure of feather keratins from duck (*Anas platyrhynchos*) and pigeon (*Columba livia*)," *Eur. J. Biochem.*, vol. 132, pp. 501–507, 1983.
- [54] Fraser R. D. B., *Keratins: Their Composition, Structure, and Biosynthesis*. 1972.
- [55] G. E. Frasher, R. D. Mcrae, T. P. Rogers, *Keratins: their composition structure and biosynthesis. IL*. Springfield, 1972.
- [56] K. Arai, K. M. Takahashi, R. Yokote, Y. Akahane, "Amino acid sequence of feather keratin from fowl," *J. Biochem.*, vol. 132, pp. 501–507, 1983.
- [57] L. Lu, L. H. Yu, Y. Zhou, "No Title," *J. Tekst.*, vol. 59, p. 201, 2010.
- [58] N. M. Hames, B.D. Hooper, *Biochemistry, 2nd ed.*, Science Press: Beijing, Biochemist. Science Press: Beijing, 2003.
- [59] R. D. Swatlosky, R.P. Spear, S.K. Holbrey, J.D. Rogers, "Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 4974, 2002.
- [60] G. Remsing, R.C. Swatloski, R.P. Rogers, R.D. Moyona, "Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ¹³C and ^{35/37}Cl NMR relaxation study on model systems," *Chem. Commun.*, p. 1271, 2006.
- [61] K. Kurita, "No Title," *Mar. Biotechnol.*, vol. 8, pp. 203–226, 2006.
- [62] R. A. A. Muzzarelli, *Chitin nanostructures in living organisms*, no. 1. 2011.
- [63] R. H. Hackman, "No Title," *Aust. J. Biol. Sci.*, vol. 7, pp. 168–178, 1954.

- [64] J. Weiss, G.T. Kjartansson, S. Zivanovic, K. Kristbergsson, "No Title," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, pp. 3317–3323, 2006.
- [65] W. F. Stevens, M.S. Rao, J.H. Munoz, "Critical factors in chitin production by fermentation of shrimp biowaste," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 54, pp. 808–813, 2000.
- [66] S. L. Wang, Y.S. Oh, I.L. Shin, Y.M. Tzeng, "No Title," *Enzym. Microb. Technol.*, vol. 27, pp. 3–10, 2000.
- [67] S. L. Wang, J.K. Yang, I.L. Shin, Y.M. Tzeng, "Production and purification of a protease from a *Bacillus subtilis* that can deproteinize crustacean wastes," *Enzym. Microb. Technol.*, vol. 26, pp. 406–413, 2000.
- [68] E. Bautista, J. Jover, M. Gutierrez, J. F. Corpas, R. Cremades, O. Fontiveros and J. F. Vega, Iglesias, "Preparation of crayfish chitin by in situ lactic acid production," *Process Biochem.*, vol. 37, pp. 229–234, 2001.
- [69] K. Wu, Y. Sasaki, T. Irie, S. Sakurai, "A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin," *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, pp. 2321–2327, 2008.
- [70] Y. Z. Wang, W.T. Wang, J. Zhu, X.L. Wang, Y. Huang, "No Title," *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 49, pp. 528–541, 2010.
- [71] R. D. Qin, Y. Lu, X. Sun, N. Rogers, "Dissolution or Extraction of Crustacean Shells Using Ionic Liquids to Obtain High Molecular Weight Purified Chitin and Direct Production of Chitin Films and Fibers," *Green Chem.*, vol. 12, no. 968–971, 2010.
- [72] M. Aznar, P.J. Carvalho, V.H. Álvarez, B. Schröder, A.M. Gil, I.M. Marrucho and J. A. P. Coutinho, L.M.N.B.F. Santos, "High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, pp. 6803–6812, 2009.
- [73] Y. Prasad, K. Murakami, M. Kaneko, "Weak gel of chitin with an ionic liquid, 1-allyl-3-methylimidazolium bromide," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 45, pp. 221–225, 2009.
- [74] Hoover M. F., "No Title," *J. Macromol. Sci-Chem.*, vol. 4, pp. 1327–1418, 1970.
- [75] D. Hamid, S. M. Sherrington, "Novel quaternary ammonium amphiphilic (meth)acrylates: 2. Thermally and photochemically initiated polymerizations," *Polymer (Guildf.)*, vol. 28, pp. 332–339, 1987.
- [76] H. Washiro, S. Yoshizawa, M. Nakajima, H. Ohno, "Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids," *Polymer (Guildf.)*, pp. 1577–1582, 3837.
- [77] C. F. E. Barone, J. R. Schmidt, W. F. Liebner, "Compounding and molding of polyethylene composites reinforced with keratin feather fiber," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, pp. 683–692, 2005.

- [78] M. C. V. M. Martinez-Hernández, A.L. Velasco-Santos, C. de-Icaza, "Mechanical properties evaluation of new composites with protein biofibers reinforcing poly(methyl methacrylate)," *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, pp. 8233–8238, 2005.
- [79] N. Sun, N. Liu, H. Satchitsukanoh, N. Stavila, "Production and extraction of sugars from switchgrass hydrolyzed in ionic liquids," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 6, p. 39, 2013.
- [80] K. Setoguchi, T. Kato, T. Yamamoto, "Facile production of chitin from crab shells using ionic liquid and citric acid," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 50, pp. 861–864, 2012.
- [81] G. Cevasco, C. Chiappe, "Are ionic liquids a proper solution to current environmental challenges?," *Green Chem.*, vol. 16, p. 2375, 2014.
- [82] A. Armeta, J. L. Hernandez, C. G. F. Aldana, R. Mendoza-Martínez, A. Velasco-Santos, C. Martinez-Hernandez, "No Title," 2008, p. 246.
- [83] F. J. Popescu, C. Wortmann, "No Title," in *Proceedings of the NATAS Annual Conference on Thermal Analysis and Applications*, 2006.
- [84] A. Prochon, M. Janowska, G. Przepiorkowska and A. Kucharska-Jastrzabek, "Thermal properties and combustibility of elastomer–protein composites," *J Therm Anal Calorim*, vol. 109, pp. 1563–1570, 2012.
- [85] I. Wambua, P. Ivens, J. Verpoest, "Natural fibers: Can they replace glass in fiber reinforced plastics?," *Compos Sci Technol.*, vol. 63, pp. 1259–1264, 2003.
- [86] D. Li, R. Wang, "Preparation of Regenerated Wool Keratin Films from Wool Keratin–Ionic Liquid Solutions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, pp. 2648–2653, 2013.
- [87] X. Wang, Y. Cao, "Extracting keratin from chicken feathers by using a hydrophobic ionic liquid," *Process Biochem.*, vol. 47, pp. 896–899, 2012.
- [88] E. G. Bendit, *Infrared absorption spectrum of keratin*. 1966, pp. 539–559.
- [89] T. Cao, Y. Mu, "A New Application of Acetate-Based Ionic Liquids: Potential Usage as Drying Materials," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 8651–8664, 2014.
- [90] V. Maton, C. De Vos, N. Stevens, "Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanism and analysis tools," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, p. 5963, 2013.
- [91] F. Bannò, "Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi a base di fillosilicati modificati con liquidi ionici polimerizzabili," 2012.
- [92] M. Prochon, M. Przepiorkowska, A. Zaborski, "No Title," *Inc. J Appl Polym Sci*, vol. 106, pp. 3674–3687, 2007.
- [93] G. Smith, R. Georlette, P. Finberg, I. Reznick, "Development of environmentally friendly multifunctional flame retardants for commodity and engineering plastics," *Polym Degrad Stab.*, vol. 54, pp. 167–180, 1996.

- [94] D. Mecerreyes, "Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, pp. 1629–1648, 2011.
- [95] M. Kyllönen, L. Parviainen, A. Deb, D. Lawoko, "On the solubility of wood in non-derivatising ionic liquids," *R. Soc. Chem.*, 2013.

Ringraziamenti

- ❖ Ringrazio infinitamente la Prof.ssa Cinzia Chiappe per avermi dato la possibilità di svolgere il lavoro di tesi nel suo laboratorio, ringrazio il mio Relatore nonché amico Dott. Christian Pomelli per il suo aiuto e la sua disponibilità Ringrazio il Prof. Giancarlo Galli che mi ha seguito in entrambe le tesi ed il Prof. Giacomo Ruggeri per la sua collaborazione.
- ❖ Ringrazio il prof Tom Welton per avermi ospitato nel suo laboratorio (Imperial College London) e tutto il suo gruppo di ricerca: Dott.ssa Olga Kuzmina, Alastair McIntosh, Nur Liyana Ismail, Gilbert (Gilly) de Gregorio, Raquel Field, Eduards Bakis, Dott John Gräsvik, Paul Corbett.
- ❖ Ringrazio la mia famiglia che mi ha sempre sostenuto.
- ❖ Ringrazio la mia collega e migliore amica Giulia Rella, le mie più care amiche Angelica Gemignani, Eleonora Pelletti, Francesca Vannucchi. Ringrazio i miei più fidati amici del DCCI Veronika Tempesti, Fabio Lisi, tutti i miei amici di “Because the Night”, le “Turbo” ed il mio collega di tesi Ramiro Ramirez.
- ❖ Ringrazio il mio fidanzato Iacopo Arrighi Bertolani per avermi s(o/u)pportato in questo periodo di tesi e di avermi seguito a Londra.