



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche

Dipartimento di Fisica e Chimica

**EFFETTO SINERGICO DI ULTRASUONI E LIQUIDI IONICI NEL
RICICLO DI MATERIE PLASTICHE**

TESI DI LAUREA DI
GIOVANNA RAIÀ

RELATRICE
Prof.ssa FRANCESCA D'ANNA
CO-RELATORE
**Dott. SALVATORE
MARULLO**

INDICE

1. Introduzione	4
1.1. La plastica	4
1.1.1. Tipologia di plastiche	4
1.1.2. Usi e vantaggi nell'impiego della plastica	8
1.1.3. Svantaggi dell'uso della plastica	10
1.1.4. Gestione del rifiuto plastico	13
1.1.5. Solvolisi	20
1.1.6. Uso del policarbonato	21
1.1.7. Solvolisi policarbonato	21
1.2. I liquidi ionici	23
1.2.1. Proprietà dei liquidi ionici	24
1.2.2. Tossicità e biodegradabilità dei liquidi ionici	26
1.2.3. Task specific ionic liquid	30
1.2.4. Solvolisi del policarbonato in presenza di liquidi ionici usati come catalizzatori	33
1.3. Gli ultrasuoni	36
2. Scopo della tesi	37
3. Risultati e Discussione	40
3.1. Effetto del catione	40
3.2. Effetto dell'anione	41
3.3. Effetto del tempo di sonicazione	45
3.4. Effetto della quantità di catalizzatore e della temperatura	47
3.5. Effetto del rapporto 2-Me-THF/MeOH	49
3.6. Effetto della natura del nucleofilo	50
3.7. Analisi secondo l'approccio olistico	51
3.8. Tossicità dei catalizzatori	53
3.9. Indagine meccanicistica	55
3.10. Riciclo del catalizzatore	60

3.11. Campioni reali	61
4. Conclusioni	64
5. Parte sperimentale	66
5.1. Reagenti	66
5.2. Strumenti	66
5.3. Sintesi TSIL	66
5.3.1. Alchilazione seguita da scambio anionico su resina	66
5.3.2. Caratterizzazione	67
5.3.3. Procedura generale per la neutralizzazione acido-base	68
5.3.4. Caratterizzazione	69
5.4. Determinazione della funzione di Hammett dei TSIL	69
5.5. Depolimerizzazione mediante solvolisi	70
Bibliografia	71

1. INTRODUZIONE

All'inizio del XX secolo sono apparse le prime plastiche sintetiche, come la bachelite, ma la diffusione della plastica si è verificata dopo la seconda guerra mondiale, superando ben presto per produzione la maggior parte degli altri materiali artificiali. ^[1] Negli ultimi decenni, la plastica ha rivoluzionato la vita quotidiana. Il termine plastica si applica ad una vasta gamma di materiali che ad un certo punto della produzione sono in grado di fluire in modo tale da essere estrusi, modellati, fusi, filati o usati come rivestimento. La plastica è un materiale polimerico ottenuto dalla polimerizzazione di monomeri, derivanti da petrolio o gas, e per aggiunta di differenti additivi. ^[2]

La versatilità della plastica ha portato allo sviluppo di differenti tipologie di plastiche, alcune di seguito riportate.

1.1. – LA PLASTICA

1.1.1 - Tipologie di plastiche

Attualmente, le materie plastiche sono prevalentemente basate su risorse petrolifere, che si stanno rapidamente esaurendo a causa della crescente domanda d'energia. Le tipologie di plastica più comuni possono essere suddivise in 7 categorie in base ai loro codici di riciclo forniti dalla Società dell'Industria della Plastica, come mostrato in Figura 1. ^[3]



Figura 1: Classificazione della plastica

Fra i principali polimeri plastici è possibile annoverare il polipropilene (PP) scoperto nel 1954 da Giulio Natta, la cui produzione commerciale iniziò nel 1957.

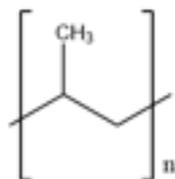


Figura 2: Struttura del polipropilene

È un polimero molto utile ed economico e può essere stampato per iniezione, per soffiaggio, termoformato o estruso in una varietà di prodotti. Esempi di questi includono casse impilabili per il trasporto, tappi e chiusure per contenitori, bottiglie, contenitori a parete sottile (es. vasetti di yogurt, vassoi per alimenti) utilizzati nell'industria alimentare; tubi dell'acqua o fognari e geomembrane utilizzate in applicazioni edilizie. Il polipropilene viene anche usato in articoli per la casa come ciotole, bollitori, oggetti personali come pettini, asciugacapelli, pellicole, e involucri per abbigliamento.^[4]

Il polietilene (PE) è stato scoperto nel marzo 1933 da Reginald Gibson ed Eric Fawcett, ed è stato sintetizzato per la prima volta come resina a bassa densità (LDPE) nel 1935.

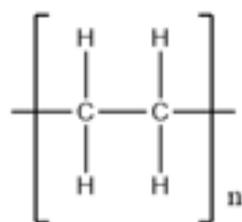


Figura 3: Struttura del polietilene

Il polietilene è attualmente la seconda resina più utilizzata a livello globale. Esistono diversi gradi di PE classificati secondo la densità media della resina lineare LDPE, 0.930–0.935 g cm⁻³; polietilene a media densità (MDPE), 0.935–0.945 g cm⁻³; HDPE, 0.945–0.965 g cm⁻³. Applicazioni tipiche del PE sono i contenitori soffiati con volumi che vanno dalle bottiglie di detersivo (200–500 cm³) e brocche per il latte (0.5–4 L), a contenitori aventi capienza pari a centinaia di litri. Inoltre, è usato per produrre borse per la spesa, sacchetti per *sandwich*, pellicole trasparenti, gli usi orticoli includono tubi di irrigazione e la sostituzione del vetro nei

rivestimenti da campo. Il polietilene è anche ampiamente usato come isolante nei cavi elettrici.

[4]

Il cloruro di polivinile (PVC) è stato ottenuto per la prima volta da Eugen Baumann nel 1872, ma alla fine degli anni '20 iniziò la prima produzione commerciale di PVC negli Stati Uniti.

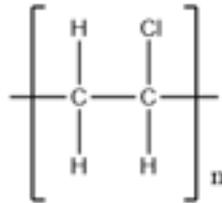


Figura 4: Struttura del cloruro di polivinile

La produzione su larga scala in Europa ebbe inizio nei due decenni successivi. Il PVC è prodotto sotto forma di polvere bianca, quest'ultima viene miscelata con altre sostanze per dare formulazioni che sono adatte per l'uso in un'ampia gamma di prodotti. Il cloro contenuto rende il PVC non combustibile ed è quindi utilizzato in edifici e mobili, compresi persiane, tubazioni e tappezzeria. [4]

La produzione commerciale del polistirene (PS) è stata avviata nel 1930 dalla società tedesca BASF (IG Farben) ed è stato introdotto negli Stati Uniti nel 1937.

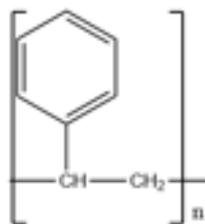


Figura 5: Struttura del polistirene

Nel 1954 la Dow Chemical Company ha inventato il PS espanso, che è ampiamente riconosciuto come ottimo isolante per edifici. Le tazze e i vassoi in PS espanso sono comunemente usati per i beni di consumo, viene anche impiegato nell'elettronica, nei televisori, nelle lavatrici. [4]

Ai chimici Whinfield e Dickson va accreditata la scoperta del polietilene tereftalato (PET) nel 1941.

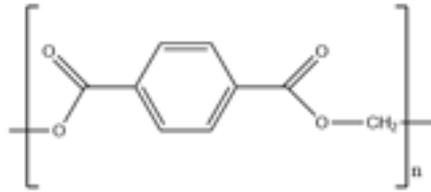


Figura 6: Struttura del polietilene tereftalato

Il PET è l'unica plastica con proprietà quali la trasparenza (quasi al 100% di luce trasmessa in bottiglia), lucentezza, leggerezza e resistenza alla permeazione di anidride carbonica. Questo lo ha reso un candidato eccellente per la sostituzione del vetro.^[4]

Il policarbonato, poli(bisfenolo A carbonato) (BPA-PC) è un importante polimero con una varietà di applicazioni, la cui domanda è in continuo aumento di anno in anno.

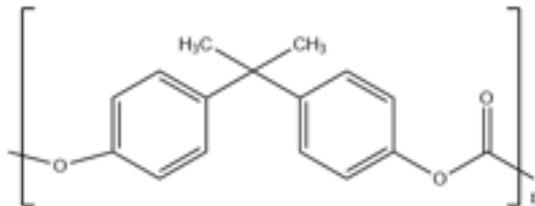


Figura 7: Struttura del policarbonato

Si stima che il suo consumo nel 2008 abbia raggiunto 3.3 Mt e che aumenti del 7 % per anno.

^[5] Lo sviluppo del policarbonato si è evoluto come un sottoinsieme della chimica dei poliesteri. Einhorn nel 1898 dette avvio alla sintesi del policarbonato mediante la reazione tra derivati dell'idrochinone ed il resorcinolo. La bassa solubilità delle prime resine, la difficoltà nella lavorazione di queste ed i limiti nei metodi di caratterizzazione disponibili affievolirono l'interesse per il policarbonato aromatico. Nel 1954, Schnell preparò un policarbonato aromatico lineare, con alto punto di fusione ed alto peso molecolare il quale proveniva dal monomero 4,4'-diidrossidifenilalcano. Le eccellenti proprietà del policarbonato, in particolare, del derivato del 2,2-bis(4-idrossifenil)propano (bisfenolo A o BPA) condussero molti ricercatori ad essere interessati a questo tipo di materiale. La disponibilità del BPA, altamente puro, è stata e continua ad essere fondamentale per lo sviluppo del policarbonato come resina

di alta qualità. A. Baeyer, nel 1872, riportò i risultati della condensazione acido catalizzata tra il fenolo con aldeidi e chetoni. Successivamente, nel 1891, Dianin eseguì la condensazione del fenolo con acetone per produrre BPA. Quasi 60 anni dopo, a J. E. Janson fu concesso un brevetto per l'uso di un composto di zolfo ionizzabile come promotore e acceleratore con catalisi acida. Per ottenere la massima qualità del policarbonato, rispetto a colore e prestazioni, è necessario che il BPA sia della massima purezza. A questo proposito, Kissinger e Wynn hanno ottenuto un brevetto per il processo di cristallizzazione frazionata del BPA grezzo per produrre un prodotto di altissima purezza senza l'uso di acqua, solventi organici, processi di estrazione, o di distillazione. Questa innovazione, insieme alle resine acide a scambio ionico, ha reso molto più accessibile la produzione commerciale di BPA. La sintesi originale del BPA-PC è avvenuta mediante transesterificazione del monomero BPA con difenilcarbonato. Tuttavia, le limitazioni strumentali, in quel momento, impedivano lo *scale-up* e la commercializzazione della resina. La reazione tra il BPA, il fosgene ed il fenolo monoidrato in cloruro di metilene a contatto con una soluzione acquosa di idrossido di sodio divenne il processo di scelta da parte di uno dei maggiori produttori. I processi per la produzione della resina BPA-PC si sono evoluti e sono stati modernizzati ampiamente durante gli ultimi 35 anni, determinando un conseguente aumento nella produzione. ^[6]

1.1.2 - Usi e vantaggi nell'impiego della plastica

La plastica è un materiale altamente versatile, poco costoso, leggero, robusto, duraturo, resistente alla corrosione, ad alto isolamento termico ed elettrico. La varietà di polimeri e le loro differenti proprietà agevolano la produzione di una vasta gamma di prodotti plastici che hanno condotto a numerosi benefici sociali. ^[2]

Oltre un terzo dell'impiego della plastica prodotta è utilizzata per l'imballaggio, un altro terzo comprende i prodotti di costruzione (tubi o rivestimenti in vinile). Quasi tutti gli aspetti della vita quotidiana prevedono l'utilizzo della plastica. Questi includono anche l'abbigliamento e le calzature, con oltre 40 milioni di tonnellate di plastica convertite in fibra tessile (principalmente nylon, poliestere e acrilici) per la produzione di abbigliamento.

In ambito medico, la plastica è presente nelle apparecchiature chirurgiche, negli imballaggi medicali asettici e nei *blister* per le pillole. Nelle autovetture, componenti come rivestimenti delle porte, volantini, impianti elettrici ed elettronica sono costituiti da plastica. Quest'ultima può anche essere utilizzata per migliorare le prestazioni e ridurre i costi dei materiali da costruzione; esempi di questo includono finestre e porte, infissi e materiali isolanti. Inoltre, l'impiego della plastica comporta un risparmio in termini di materiali e di energia da combustibili fossili. Per

esempio, il confezionamento di bevande in contenitori di PET riduce il consumo di energia del 52% rispetto al vetro o al metallo. Nel settore automobilistico, la sostituzione di componenti metallici con materiali plastici, che pesano meno del 50% dell'originale, contribuisce ad un notevole risparmio energetico. La vasta gamma di proprietà, insieme al basso costo, hanno portato la domanda annuale di plastica mondiale a raggiungere i 245 milioni tonnellate nel 2006, come mostra la Figura 8. ^[4]

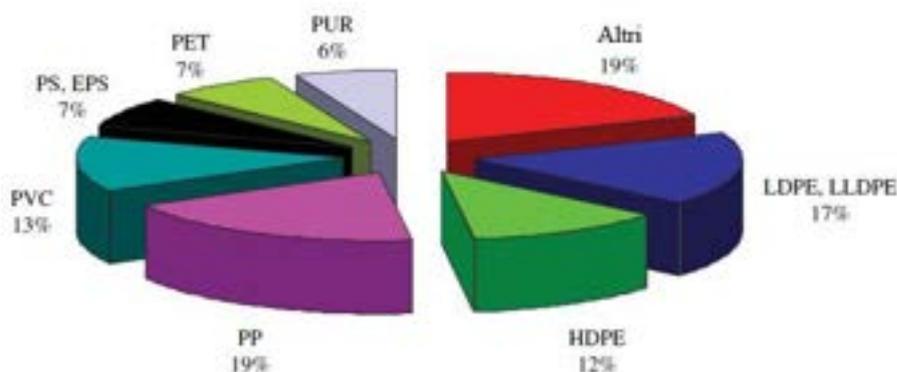


Figura 8: Domanda mondiale di materie plastiche per tipi di resina 2006

La produzione globale di resine e fibre è aumentata da 2 Mt nel 1950 a 380 Mt nel 2015, ed è stato calcolato che la quantità totale di resine e fibre prodotte dal 1950 al 2015 è di 7800 Mt. La metà di questa (3900 Mt) è stata prodotta negli ultimi anni. Di seguito sono riportate le tipologie di plastiche maggiormente prodotte: PE (36%), PP (21%) e PVC (12%), seguiti da PET, PUR, e PS (<10% ciascuno). Circa il 42% di PE, PP e PET prodotto è utilizzato per l'imballaggio. Il settore edile e delle costruzioni utilizzano il 69% di tutto il PVC prodotto. La stragrande maggioranza delle resine plastiche provengono dal petrolio e richiedono processi come l'estrazione e la distillazione. Quindi, le resine vengono trasformate in prodotti e trasportate nel mercato. Tutti questi processi emettono gas serra direttamente o indirettamente attraverso l'energia necessaria per intraprenderli. L'impronta del carbonio nelle materie plastiche continua anche dopo la fine del loro ciclo di vita, dal conferimento in discarica, all'incenerimento, sino al riciclo.

I rifiuti plastici e l'inquinamento ad essi correlato destano molta preoccupazione, ma per quanto concerne le emissioni di carbonio si deve considerare l'impronta delle emissioni di carbonio che provengono dalla produzione di materiali che potrebbero sostituire la plastica, quali la carta, l'alluminio o il vetro. Per l'illustrare la differenza delle emissioni di carbonio tra la produzione di bottiglie di plastica e di materiali alternativi, sono state calcolate le emissioni

di carbonio che sarebbero state emesse nel 2016 se ogni bottiglia in PET da 500 mL prodotta nel mondo fosse stata sostituita con una di materiale alternativo. Di seguito i risultati, Figura 9. [7]

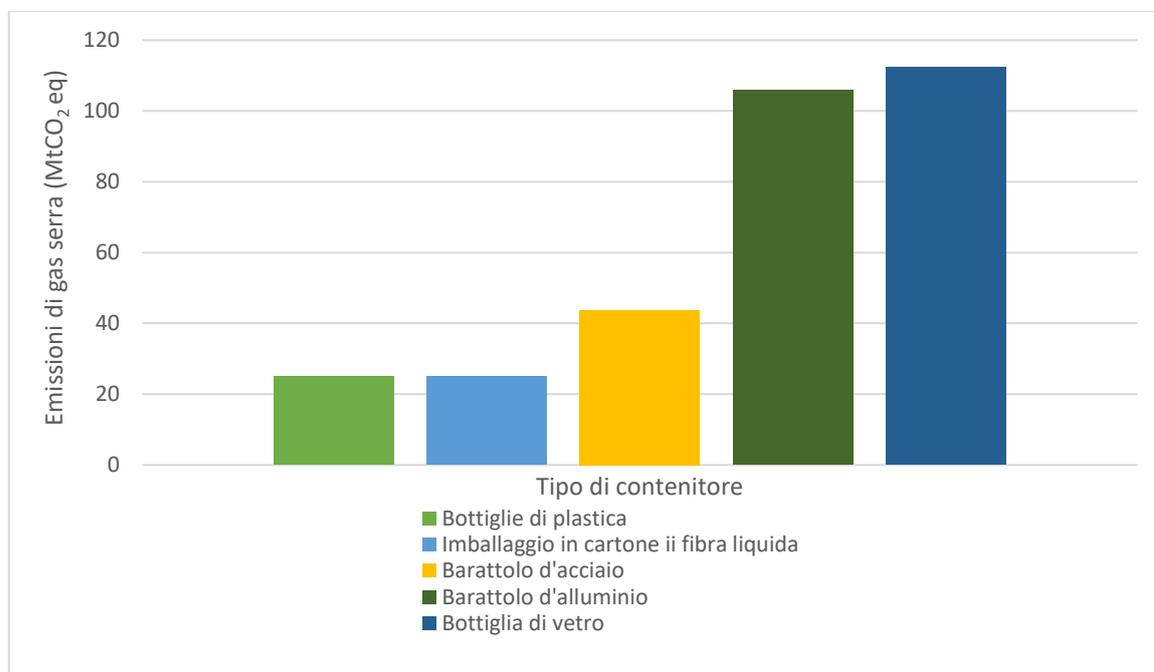


Figura 9: Emissioni di gas serra per la produzione di contenitori di 500 mL da materiali alternativi

Si evince, dunque, che le emissioni di carbonio date dalla produzione di bottiglie di plastica sono inferiori rispetto a tutti gli altri materiali equivalenti: vetro, alluminio e acciaio. In particolare la bottiglia di vetro è la peggiore alternativa. Se tutte le bottiglie di plastica usate a livello globale fossero fatte da vetro, le emissioni addizionali di carbonio sarebbero pari a 87.4 Mt. [7]

1.1.3 - Svantaggi dell'uso della plastica

Dal 1950 si documenta un tasso di crescita annuo della produzione di plastica del 8.4%. A livello globale sono state prodotte circa 8.3 miliardi di tonnellate di plastica, che considerando l'estensione della superficie terrestre, ammonterebbe a circa 1.6 tonnellate di plastica per Km². Inoltre, è doveroso ricordare che la persistenza della plastica nell'ambiente è elevata, in quanto la plastica è in genere progettata per avere una durata di 1–50 anni. [8]

Il crescente utilizzo della plastica ha creato nel tempo un grave problema di gestione dei rifiuti, la plastica rappresenta circa il 10% dei rifiuti che vengono generati. Parte di questo viene riciclato, ma sostanzialmente tale quota viene smaltita in discarica. Negli anni, i detriti di

plastica si sono accumulati negli habitat naturali dai poli all'equatore ^[9] ed una componente molto cospicua di essi è presente nell'ambiente marino, come mostrato in Figura 10.



Figura 10: Rappresentazione di detriti accumulati nell'ambiente marino

La maggior parte della letteratura riguardante gli accumuli di plastica, infatti, è incentrata sui problemi relativi alla fauna proveniente da habitat marini. ^[10] I detriti nell'ambiente tendono a scomporsi in piccoli frammenti e alla fine si degradano ulteriormente se esposti ai raggi UV, alla luce solare diretta o in acqua di mare. ^[11] Tuttavia, il tempo effettivo impiegato dalla plastica per essere completamente degradata nell'ambiente marino rimane sconosciuto. ^[12] Polimeri come polietilene ad alta densità (HDPE), polietilene a bassa densità (LDPE), cloruro di polivinile (PVC), polistirene (PS), polipropilene (PP) e polietilene tereftalato (PET) sono comunemente trovati nell'ambiente. ^[13] A causa della loro resistenza alla corrosione, la maggior parte delle materie plastiche sono considerate materiali "difficili da degradare", persistono nell'ambiente fino ad un secolo. ^[14]

Il rifiuto plastico è presente nell'ambiente come microplastica o macroplastica. I rifiuti vengono definiti macroplastici quando le loro dimensioni sono superiori ai 25 mm. ^[15] Con il termine microplastica si definiscono i rifiuti con dimensioni minori di 5 mm, questi hanno recentemente attirato l'attenzione perché sono facilmente ingeriti dagli organismi marini e possono, quindi, fungere da vettori per il trasferimento di inquinanti all'interno della catena alimentare. ^[16]

Le microplastiche vengono suddivise in microplastiche primarie e microplastiche secondarie. Le microplastiche primarie entrano rapidamente nell'ambiente e possono accumularsi nei mari e nei corpi d'acqua dolce, ^[17] sebbene i moderni impianti di trattamento delle acque reflue siano in grado di rimuovere fino al 99% di microplastiche. ^[18]

Un esempio di vettore di microplastica è lo *scrubber*, un detergente esfoliante. Negli anni '80, l'uso degli *scrubber* è aumentato in modo significativo. Le dimensioni, la forma e la composizione delle microplastiche presenti variano a seconda del cosmetico.^[19] Ad esempio, in questi prodotti sono stati ritrovati polietilene e polipropilene in granuli (<5 mm) e sfere di polistirene (<2 mm). Un'altra fonte significativa di microplastiche nell'ambiente marino deriva dai liquami provenienti dal lavaggio dei vestiti, che rilasciano fibre.

Le microplastiche secondarie derivano dalla frammentazione della plastica di grandi dimensioni in detriti più piccoli.^[20] La frammentazione degli oggetti di plastica si verifica nell'ambiente come risultato di vari processi fisici, biologici e chimici che ne riducono l'integrità strutturale.^[21] Gli agenti atmosferici sono tra le cause più rilevanti nella rottura della plastica.^[22] Per esempio, le radiazioni ultraviolette causano l'ossidazione della matrice polimerica, con conseguente rottura di legami.^[9] Le macro-plastiche e le microplastiche rappresentano un pericolo per la fauna marina, che può ingerirle o restarne impigliata. Gli effetti dell'ingerimento includono blocco del tratto intestinale, inibizione della secrezione di enzimi gastrici, riduzione degli stimoli di alimentazione.^[23] Sono state rilevate particelle di macro-plastica e microplastica in più specie di pesci provenienti da diverse località, tra cui il Mar Mediterraneo,^[15] l'Oceano Pacifico settentrionale,^[24] l'Oceano Atlantico meridionale^[25] e Mare del Nord, a testimonianza dell'ampia diffusione di questo tipo di rifiuto.

I fenomeni di intrappolamento sono più comuni rispetto a quelli di ingerimento e possono essere riassunti come annegamento, soffocamento e lacerazione.^[26] Se la plastica si impiglia intorno al collo degli organismi può causare lesioni o addirittura la morte per strangolamento man mano che questi crescono.^[27] Parallelamente alle preoccupazioni per la fauna, si attestano preoccupazioni relative alla salute pubblica derivanti dall'uso di additivi aggiunti alla plastica. Questi additivi sono usati come plastificanti e includono ritardanti di fiamma, stabilizzanti, antiossidanti, antimicrobici che conferiscono le proprietà tipiche al materiale plastico. La preoccupazione è dettata dalla possibilità che gli additivi, compresi ftalati, bisfenolo A (BPA) possano essere trasferiti direttamente all'essere umano dalla plastica, o indirettamente, ad esempio tramite cibi e bevande confezionati in recipienti di plastica contenenti questi additivi.^[2] Inoltre, anche i detriti presenti nell'ambiente marino possono essere vettori per l'assorbimento o il trasporto di inquinanti dagli invertebrati ai livelli trofici superiori,^[28] come i policlorobifenili (PCB),^[29] idrocarburi policiclici aromatici (IPA)^[16] e pesticidi organici clorurati come il DDT.^[30] Questi inquinanti sono considerati inquinanti organici persistenti (POP), sono tossici e bioaccumulabili.^[29]

1.1.4 - Gestione del rifiuto plastico

Le materie plastiche sono state, inizialmente, progettate in maniera da conferire loro le proprietà desiderate per il previsto utilizzo, indipendentemente dalla loro riciclabilità e degradabilità a fine vita. Come precedentemente anticipato, la loro produzione massiva, combinata con l'inadeguata gestione del rifiuto, hanno portato ad una crisi del rifiuto della plastica, attraendo una crescente attenzione da parte dei governi in tutto il mondo.^[31]

Combinando i dati sulla produzione di plastica con la durata del prodotto si può valutare il tempo di utilizzo delle materie plastiche prima che raggiungano il loro fine vita, come mostra la Figura 11.^[1]

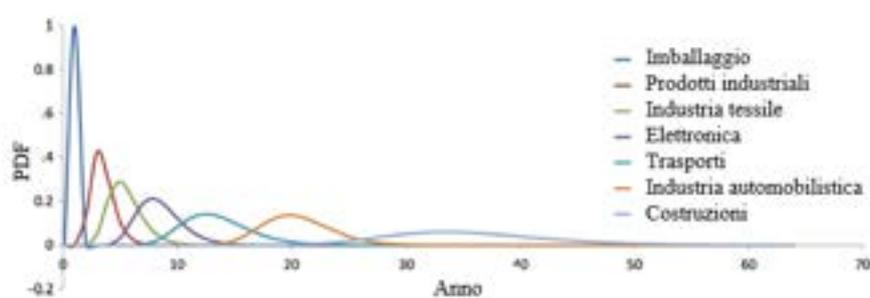


Figura 11: Distribuzioni della durata del prodotto per gli otto settori di uso industriale

Si stima che nel 2015, 407 Mt di materie plastiche primarie (plastiche fabbricate con materiali vergini) siano entrate nella fase di utilizzo, mentre 302 Mt hanno abbandonato la fase di utilizzo, per un totale ancora in uso 105 Mt.^[1] La maggior parte degli imballaggi in plastica lasciano la fase di utilizzo nello stesso anno in cui sono prodotti, mentre i materiali di costruzione in plastica vengono dismessi parecchi anni dopo la loro produzione. I grafici, riportati nelle Figure 12 e 13, permettono di confrontare la produzione globale di plastica relativa ai vari settori industriali con la quantità di rifiuto prodotto dagli stessi.

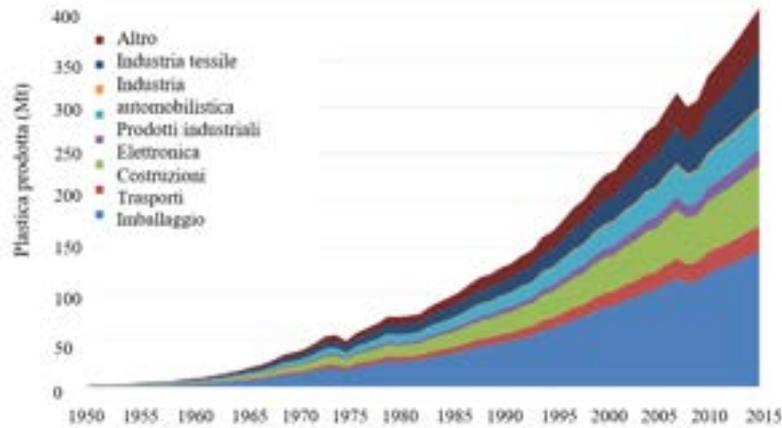


Figura 12: Produzione mondiale di materie plastiche primarie (in milioni di tonnellate) per settore di uso industriale dal 1950 al 2015.

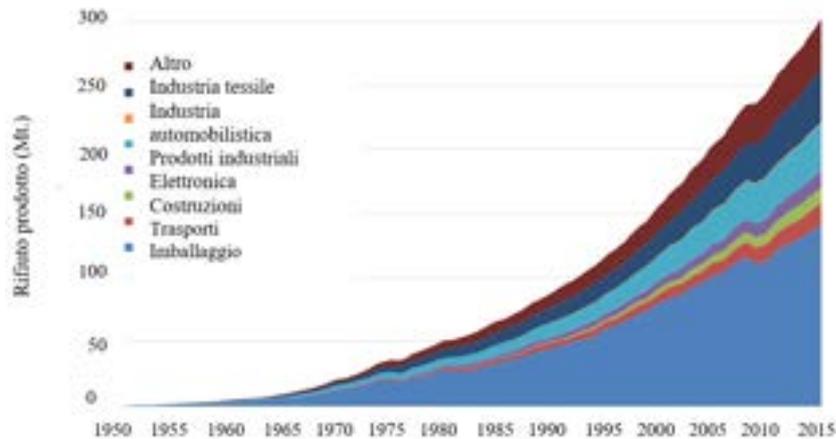


Figura 13: Produzione globale di rifiuti di plastica primaria (in milioni di tonnellate) per settore di uso industriale dal 1950 al 2015

Nel 2015, nel settore del *packaging* sono stati prodotti 146 Mt di plastica e il rifiuto prodotto è di 141 Mt. D'altro canto, nel settore delle costruzioni, sono stati prodotti 65 Mt e dismessi 12 Mt di plastica.

I dati sulla produzione di materie plastiche primarie descrivono una significativa crescita nel tempo. Se la produzione dovesse continuare con tale tendenza, l'umanità potrebbe produrre 26.000 Mt di resine, 6000 Mt di fibre e 2000 Mt di additivi entro la fine del 2050. Ad oggi oltre 400 milioni di tonnellate di rifiuti di plastica vengono prodotti ogni anno, il 55% dei quali finisce in discarica o nell'oceano, poiché è l'opzione meno costosa, mentre il 20% viene riciclato in qualche modo, e il restante 25% viene incenerito per produrre energia. ^[32]

Proiettando l'attuale tendenza della gestione globale dei rifiuti al 2050, si stima che 9000 Mt di rifiuti di plastica saranno stati riciclati, 12.000 Mt inceneriti e 12.000 Mt scartati in discarica o nell'ambiente naturale, come mostrato in figura 14.^[1]

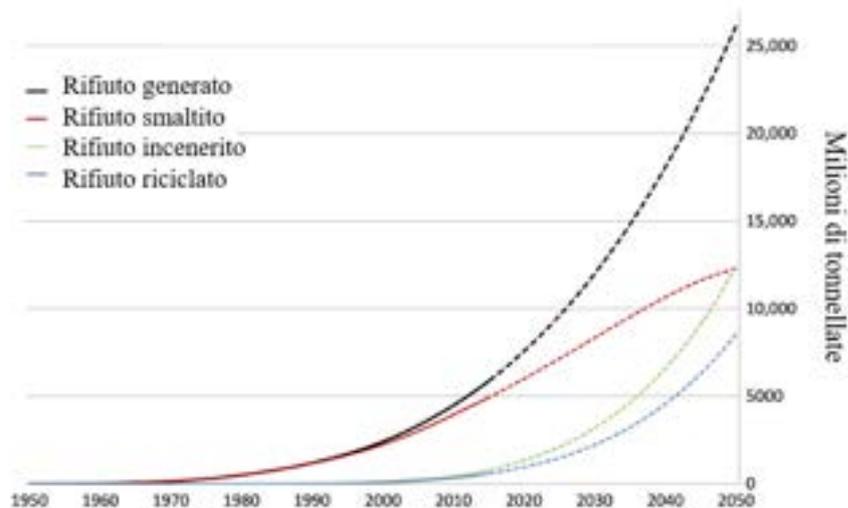


Figura 14: Produzione e smaltimento cumulati di rifiuti di plastica (in milioni di tonnellate). Le linee continue mostrano i dati storici dal 1950 al 2015; le linee tratteggiate mostrano le proiezioni

Una pratica molto comune per la gestione dei rifiuti polimerici è il conferimento in discarica. È la prima possibilità di trattamento dei rifiuti in molti paesi dell'Unione Europea (UE). Lo smaltimento dei rifiuti in discarica sta divenendo problematico anche a causa delle normative in vigore, dell'aumento dei costi e della scarsa biodegradabilità dei polimeri usati comunemente.^[33] Tuttavia, nel 2012 in Europa, il 63% di oltre 25 milioni tonnellate di rifiuti di plastica, è stato recuperato attraverso il riciclo (26%), il recupero energetico (36%) ed il 38% è stato conferito in discarica. La Tabella 1 presenta la distribuzione dei rifiuti di plastica post-consumo dal 2005 al 2012.^[41]

Tabella 1: gestione dei rifiuti di plastica post-consumo negli ultimi anni

Anno	Quantità di rifiuti (Mt)	SMALTITI		RICICLATI		RECUPERO DI ENERGIA		Riferimento
		Mt	%	Mt	%	Mt	%	
2005	22	11.6	53	4.0	18	6.4	29	(PlasticsEurope, 2007)
2006	23	11.5	50	4.5	19.7	7.0	30.3	(PlasticsEurope, 2008a)
2007	24.6	12.4	50	5.0	20.4	7.2	29.2	(PlasticsEurope, 2008b)
2008	24.9	12.1	48.7	5.3	21.3	7.5	30	(PlasticsEurope, 2009)
2009	24.3	11.2	46	5.5	22.5	7.6	31.5	(PlasticsEurope, 2010)
2010	24.7	10.4	42.1	6.0	24.1	8.3	33.8	(PlasticsEurope, 2011)
2011	25.1	10.2	40.9	6.3	25.1	8.6	34	(PlasticsEurope, 2012)
2012	25.2	9.6	38.1	6.6	26.3	8.9	35.6	(PlasticsEurope, 2013)

La Figura 15 mostra le principali strategie adottate per la gestione dei rifiuti.

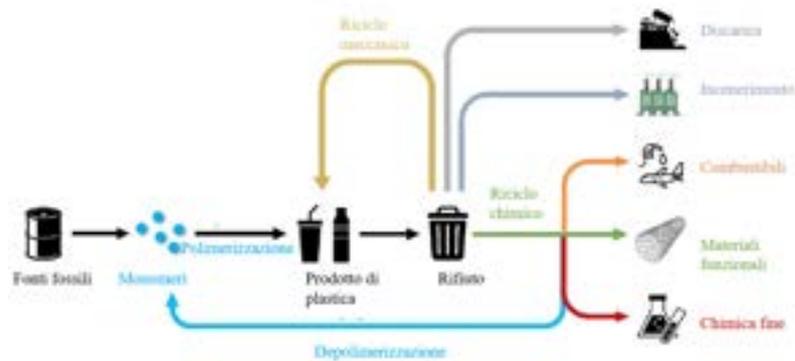


Figura 15: Strategie attuali per la gestione dei rifiuti plastici.

Una delle strategie consiste nel riciclo della plastica. Il riciclo dei polimeri di scarto può essere svolto in differenti modi e presuppone alcune fasi di attività quali la raccolta, la separazione, la lavorazione/produzione e la commercializzazione. Un'efficace separazione dei rifiuti di plastica misti è necessaria perché il polimero omogeneo può produrre prodotti in plastica riciclata di elevata qualità.^[34] Esistono diverse opzioni di riciclo della plastica: riutilizzo, riciclo primario, riciclo meccanico (o riciclo secondario), riciclo chimico o riciclo delle materie prime (riciclo terziario) e recupero di energia (riciclo quaternario).^[35] La connessione tra questi tipi di riciclo e la produzione di materiali plastici è mostrata schematicamente in Figura 16.



Figura 16: Tipologie di riciclo

Il riutilizzo di materiale plastico può essere considerato una tecnica di riciclo di ordine zero. Il riutilizzo della plastica è auspicabile perché consuma meno energia e meno risorse. Tuttavia, il riutilizzo non è un metodo molto comune in relazione ai prodotti in plastica. È prassi comune riutilizzare le bottiglie in PET. Tuttavia esso dovrebbe essere praticato con molta attenzione perché è probabile che le bottiglie di plastica assorbano i contaminanti che potrebbero essere rilasciati nel cibo quando la bottiglia viene riempita. Per esempio, il contenuto di una bottiglia in PET con liquidi ad alto grado alcolico può portare alla degradazione delle catene macromolecolari.^[36] In generale, il riutilizzo della plastica presenta molti vantaggi come il risparmio dei combustibili fossili, la riduzione di energia e di rifiuti solidi urbani, la riduzione di emissioni di anidride carbonica, ossidi di azoto e di zolfo.^[37]

Il riciclo primario (noto anche come ri-estrusione) si riferisce al riciclo di materiale di scarto di origine controllata. Scarti industriali o plastiche monopolimero vengono reintrodotti nel ciclo di estrusione per produrre prodotti di materiale simile.^[38] Questo processo è comunemente usato perché garantisce semplicità e un basso costo, ma questo metodo è appropriato solo per il riciclo di rifiuti monotipo puliti e incontaminati.^[37]

Il riciclo meccanico è un processo di recupero della plastica, realizzato attraverso mezzi meccanici. I rifiuti solidi di plastica vengono macinati, ritrattati, e miscelati per produrre un nuovo prodotto.^[39] Questo tipo di riciclo dei rifiuti plastici può essere effettuato su plastiche monopolimero come PP, PS e PE. Per le plastiche più complesse e contaminate, l'adattamento

al riciclo meccanico è più difficile. Il riciclo meccanico comporta diverse fasi di trattamento e preparazione, compresa la riduzione delle dimensioni della plastica in forma più idonea (scaglie di pellet, polvere). Questo può essere ottenuto mediante fresatura, molatura, o tritatura. Le fasi generali del riciclo meccanico prevedono la triturazione, la separazione, il lavaggio, l'estrusione e granulazione.^[40] Tutti questi passaggi sono necessari per produrre materiali trasparenti, di alta qualità e omogenei.^[37] Lo svantaggio di questo processo è la perdita delle proprietà del prodotto ad ogni ciclo. Questo si verifica perché il peso molecolare della resina riciclata si riduce, a causa delle reazioni di scissione della catena causate dalla presenza di acqua e tracce di impurità acide.^[5]

Sia il riciclo primario che il riciclo secondario includono processi in cui il rifiuto viene smistato, lavato, schiacciato, fuso e rimodellato. La differenza principale tra essi consiste nel tipo di rifiuto trattato. Il riciclo primario tratta la plastica incontaminata, come il polimero post-industriale, rottami o rifiuti post-consumo di origine nota, per produrre prodotti con qualità e proprietà simili a quelle della plastica originale.^[41] Ecco perché si parla anche di riciclo primario come "riciclo a circuito chiuso". La produzione di bottiglie di plastica da una miscela di PET riciclato e PET vergine è un esempio.

Il riciclo chimico (riciclo terziario) è stato definito come il processo che conduce alla totale depolimerizzazione dei monomeri nel caso dei poliesteri e poliammidi, ed in idrocarburi, nel caso di poliolefine, o che porta alla degradazione parziale producendo oligomeri e altri materiali di valore secondario. È possibile ottenere la depolimerizzazione delle plastiche per idrolisi, alcolisi, glicolisi e ammonolisi.^[37, 40a] I monomeri possono, quindi, essere ripolimerizzati per rigenerare il polimero originale.^[36] Il processo di rigenerazione può implicare una varietà di fasi di purificazione del monomero o del polimero, quali distillazione o cristallizzazione.^[42] Vengono indicati come processi di riciclo chimico poiché prevedono l'alterazione della struttura del polimero. Altre metodologie di riciclo chimico includono la pirolisi, la gassificazione, l'idrogenazione e cracking catalitico.

Il recupero energetico (riciclo quaternario) implica il riscaldamento dei rifiuti per produrre energia sotto forma di calore ed elettricità. Questo è il modo più efficace per ridurre il volume di materiali organici, ma viene preso in considerazione solo quando il processo di recupero del materiale non economicamente conveniente. La tabella 2 mostra i valori del potere calorifico in funzione della diversa natura del polimero.

Tabella 2: Potere calorifico di alcune importanti materie plastiche rispetto ai comuni combustibili

Sostanza	Potere calorifico (MJ Kg ⁻¹)
PE	43.30–46.50
PP	46.50
PS	41.90
Kerosene	46.50
Gasolio	45.20
Petrolio greggio	42.50
Petrolio	42.30

Le materie plastiche hanno un elevato potere calorifico e la formazione di acqua e anidride carbonica, al momento della combustione, li rende simili ad altri combustibili a base di petrolio. Queste proprietà rendono la plastica una buona fonte di energia,^[37] sebbene questo metodo non sia ecologicamente accettabile a causa del rischio per la salute dato dalle sostanze tossiche generate.^[36]

1.1.5 - Solvolisi

La solvolisi permette di ampliare i tipi di plastica che possono essere riciclati e di convertire i polimeri post-consumo nei loro monomeri o oligomeri.^[3] Quindi, mediante il riciclo dei materiali si potrebbe raggiungere un'economia circolare.^[43] Il quadro generico del riciclo della plastica mediante estrazione con solvente prevede la rimozione delle impurità, come additivi, dissoluzione del polimero e precipitazione del monomero.^[44] Il processo di dissoluzione è influenzato dai tipi di polimeri e dai solventi che vengono utilizzati,^[45] dal peso molecolare di del polimero stesso,^[46] dalla temperatura e dal tempo di dissoluzione^[46-47] e dalla concentrazione.^[45] Il solvente svolge un ruolo importante durante il processo di solvolisi in quanto insinuandosi tra le catene del polimero, induce lo *swelling* del polimero.

Il riciclo del policarbonato è oggetto di studio in questo lavoro di tesi. Il Consiglio Americano della Chimica descrive il bisfenolo A come “*una sostanza chimica industriale utilizzata principalmente per produrre policarbonato e resine epossidiche, entrambe utilizzate in innumerevoli applicazioni che rendono la vita più facile, più sana e più sicura ogni giorno*”.

^[48] Tuttavia, innumerevoli ricerche hanno dimostrato che il bisfenolo A provoca alternazioni

endocrine e del sistema riproduttivo. Inoltre, recenti studi hanno mostrato che il BPA simula gli estrogeni e questo può implicare problemi neurologici, cancro ed obesità. ^[48] Ragion per cui è importante evitarne la dispersione del BPA nell'ambiente e di conseguenza individuare un protocollo efficiente per il riciclo del BPA-PC.

1.1.6. - Uso del policarbonato

Il PC è ampiamente utilizzato nei dispositivi di archiviazione dei dati, come CD, dischi CD-R e DVD, finestre antiproiettile, imballaggi per alimenti e bottiglie di acqua minerale. ^[49] Per via di una serie di proprietà come trasparenza ottica, eccellente resistenza termica e alla fiamma, elevata resistenza agli urti e alta stabilità a diverse condizioni ambientali, il PC è anche utilizzato in un'ampia gamma di applicazioni industriali, come automobili, trasporti, edilizia e costruzioni, imballaggio, supporti medici ed ottici ed anche elettrici. ^[50] La quantità di PC nei mercati globali, tra cui Nord America, Sud America, Europa e Asia è aumentata dagli 1.5 Mt. nel 1999 agli 1.7 Mt nel 2001. ^[50b] Si stima che 2.3 Mt. sono stati prodotti nel 2004, ^[51] 3 Mt nel 2006 ^[52] e nel 2008 il consumo approssimativo ha raggiunto 3.3 Mt. ^[53]

1.1.7 - Solvolisi policarbonato

Il riciclo di poliesteri mediante solvolisi comprende metodologie come la metanolisi, la glicolisi o l'idrolisi. ^[54] Per trattare i materiali di scarto del policarbonato si preferisce utilizzare la degradazione mediante solvolisi rispetto ai trattamenti termici, termochimici o ai metodi meccanici, poiché la degradazione chimica richiede temperature più basse e produce meno sottoprodotti. Dalla decomposizione del PC si ottiene il suo monomero, il bisfenolo-A (BPA). Quest'ultimo è successivamente ripolimerizzato per produrre il polimero originale. ^[33, 36] Chiu e colleghi hanno studiato il recupero del monomero da PC mediante metanolisi. I prodotti ottenuti sono stati il BPA e dimetil carbonato (DMC). Da questo lavoro è stato osservato, che i fattori più importanti che influenzano la metanolisi del policarbonato sono il tempo di reazione ed il rapporto molare MeOH/PC. Le condizioni di depolimerizzazione ottimali da essi trovati prevedono un rapporto molare MeOH/PC pari a 37.5, un tempo di reazione di cinque minuti ed una temperatura di 240 °C. In tali condizioni, la resa di BPA e di DMC sono state del 90.7% e del 95.2%, rispettivamente. ^[55] Tsintzou e Achilias hanno studiato la depolimerizzazione del PC in acqua sotto irraggiamento con microonde. La reazione è stata condotta in una soluzione alcalina acquosa di NaOH ed utilizzando un catalizzatore a trasferimento di fase (1-esadecil trimetilammonio bromuro). Utilizzando un tempo di reazione di 40 minuti ed una temperatura di 160 °C, hanno dimostrato che la conversione del PC era quasi del 100% in una soluzione di

NaOH al 5%.^[56] Utilizzando, sempre l'idrossido di sodio ed operando in un intervallo di temperatura tra 75-180 °C, Piñero e colleghi hanno ottenuto una resa del 90%.^[57] Oku e colleghi hanno effettuato la depolimerizzazione del PC in presenza di glicole etilenico, utilizzando una quantità catalitica di idrossido di sodio (NaOH, 10 mol%), ottenendo l'etere monoidrossietilico di BPA (MHE-BPA, 42%), etere bisidrossietilico di BPA (BHE-BPA, 11%) e BPA (42%).

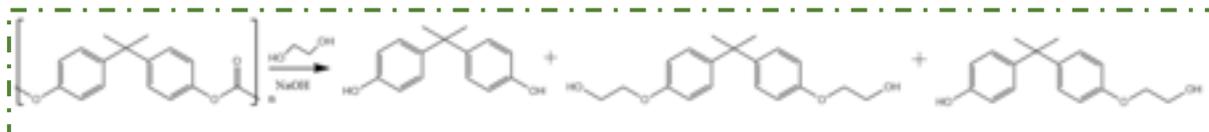


Figura 17: Depolimerizzazione del PC catalizzata da NaOH, in glicole etilenico

Watanabe e colleghi hanno condotto la depolimerizzazione del PC in acqua alla pressione di 7.9 Mpa, alla temperatura di 573K per 5 minuti, ottenendo una resa del BPA dell' 80%.^[58] In acqua supercritica, Tayaga e collaboratori, hanno svolto la reazione di depolimerizzazione del PC a 430 °C per 24 h, utilizzando il Na₂CO₃ come catalizzatore, ed hanno ottenuto una resa del 90%.^[59]

Negli ultimi anni, l'utilizzo dei liquidi ionici come catalizzatori per la solvolisi del policarbonato ha destato particolare interesse.

1.2 - LIQUIDI IONICI

La scoperta dei liquidi ionici avvenne nel 1914 quando Walden sintetizzò l'etilammonio nitrato, successivamente l'interesse verso i liquidi ionici diminuì. Negli ultimi anni l'opportunità di utilizzare i liquidi ionici come alternativa ai solventi organici ha risvegliato l'interesse nei loro confronti. I liquidi ionici sono definiti come: “materiale composto da ioni, avente punto di fusione al di sotto dei 100 °C”.

Sebbene la definizione data sopra includa qualsiasi materiale ionico con punto di fusione inferiore a 100 °C, i liquidi ionici più consoni ad essere utilizzati come solventi alternativi ai comuni solventi organici sono quelli liquidi a temperatura ambiente. Il vantaggio nell'utilizzo dei liquidi ionici risiede nella loro bassa tensione di vapore, nella loro bassa infiammabilità e nella possibilità di riciclarli. Gli anioni ed i cationi costituenti i liquidi ionici sono tenuti assieme da forze elettrostatiche, di dispersione e legami idrogeno. Alcuni esempi di cationi ed anioni costituenti i liquidi ionici sono riportati in Figura 18 ed in Figura 19.

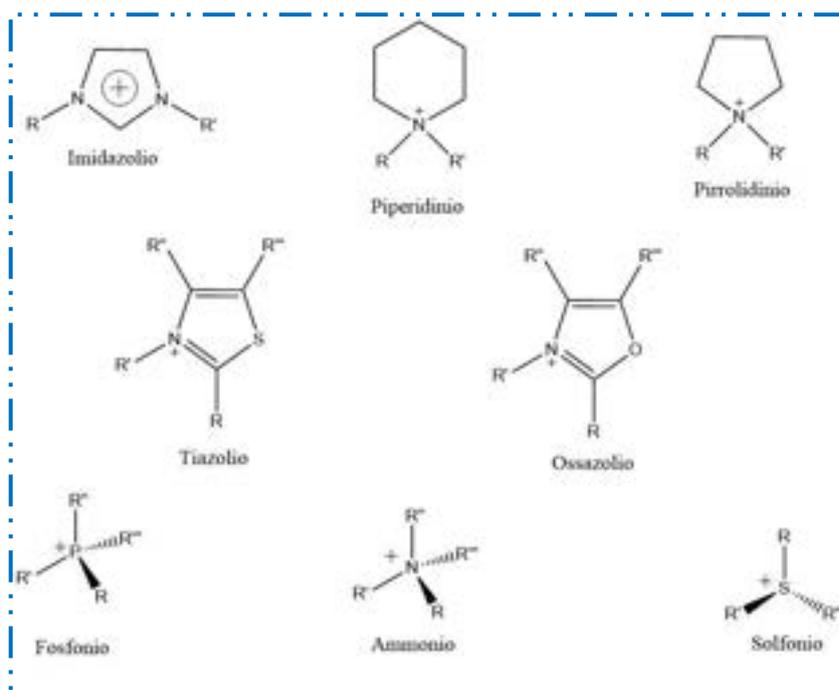


Figura 18: Esempi di cationi usati nei liquidi ionici

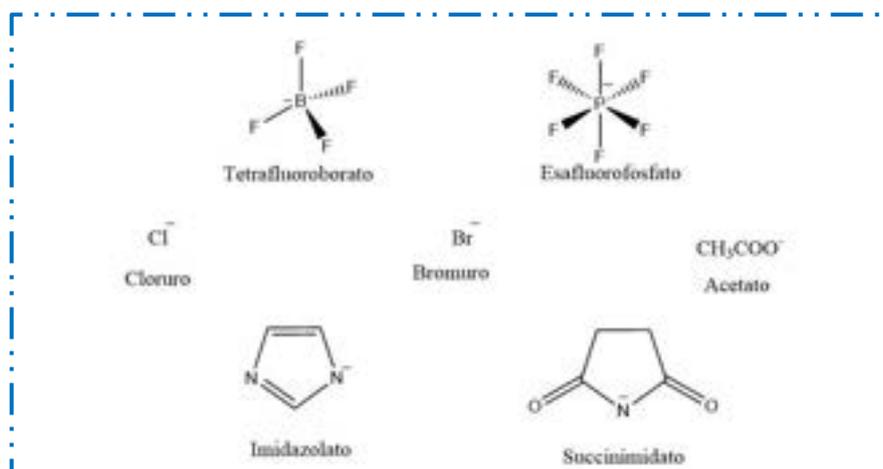


Figura 19: Esempi di anioni usati nei liquidi ionici

I liquidi ionici di prima generazione erano i cloroalluminati, costituiti da cationi come l'imidazolio.

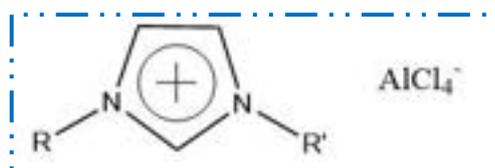


Figura 20: Struttura dei cloroalluminati

I cloroalluminati presentavano alcune caratteristiche negative, quali l'instabilità all'aria, un'elevata viscosità e corrosività. Successivamente vennero sviluppati liquidi ionici che presentavano anioni come l'esafluorofosfato, il tetrafluoroborano, questi mostravano caratteristiche migliori dei precedenti.

1.2.1. - Proprietà dei liquidi ionici

La peculiarità dei liquidi ionici risiede nella possibilità di abbinare cationi organici ad un'ampia gamma di anioni per fornire solventi con specifiche proprietà chimiche e fisiche.

I punti di fusione dipendono sia dalla geometria del catione dell'anione. Si osserva che i liquidi ionici recanti cationi che hanno una bassa simmetria ed una carica scarsamente localizzata, presentano punti di fusione più bassi, poiché tali caratteristiche impediscono la formazione del reticolo cristallino regolare, abbassando in tal modo il punto di fusione del sale. L'effetto dell'anione sul punto di fusione non è facilmente prevedibile, ma in linea generale si nota che i punti di fusione di sali con anioni con piccole dimensioni sono superiori a quelli ottenuti con anioni più grandi e voluminosi.

Il *range* liquido dei liquidi ionici è ampio, infatti la temperatura di decomposizione si attesta intorno a 350-400 °C. Questo permette di usarli come solventi anche ad alte temperature.

La polarità dei liquidi ionici è comparabile a quella di alcoli a catena corta. Solventi organici polari come il diclorometano e dietiletere sono miscibili con liquidi ionici, mentre solventi a bassa polarità mostrano una parziale miscibilità e i solventi non polari sono essenzialmente immiscibili.

I liquidi ionici si comportano, di norma, come fluidi Newtoniani. La viscosità dei liquidi ionici è superiore alla viscosità dei solventi convenzionali. I liquidi ionici recanti cationi con bassa simmetria presentano viscosità minori, inoltre la viscosità dei liquidi ionici è influenzata dalla capacità degli ioni a formare legami idrogeno. ^[60]

I liquidi ionici hanno diverse proprietà che permettono loro di essere utilizzati come mezzi di reazione o come catalizzatori, di seguito riportate:

- Dissolvono molti catalizzatori metallici, composti organici polari e gas;
- Presentano un'ampia stabilità termica. Decompongono al di sopra di 300 - 400 °C, il che fornisce un intervallo di temperatura molto ampio per condurre le sintesi;
- Possono essere progettati in maniera da avere specifiche proprietà fisiche o chimiche, modificando il catione o l'anione;
- I liquidi ionici hanno polarità paragonabile ad alcoli a catena corta, ma a differenza di questi ultimi, sono essenzialmente non coordinanti;
- Hanno bassa pressione di vapore, quindi non evaporano. Questo significa che non si disperdono nell'ambiente, diversamente dai solventi organici.

I liquidi ionici presentano anche degli svantaggi:

- La viscosità dei liquidi ionici è piuttosto elevata;
- Alcuni liquidi ionici sono sensibili all'aria;
- I catalizzatori, delle volte, vengono immobilizzati nei liquidi con la conseguente perdita degli stessi.

1.2.2. - Tossicità e biodegradabilità dei liquidi ionici

Recentemente, è stato dimostrato che molti liquidi ionici comunemente usati mostrano un certo grado di tossicità. Gli scarichi di acque reflue ed il percolato delle discariche sono i maggiori vettori di liquidi ionici nell'ambiente. Questo porta alla contaminazione degli ecosistemi acquatici e terrestri. La tossicità dei liquidi ionici viene valutata mediante modelli biologici di differenti complessità, quali sistemi unicellulari, batteri, funghi, invertebrati, alghe, piante e linee cellulari di mammiferi. Questi organismi presentano differenti caratteristiche, di conseguenza in presenza dello stesso liquido ionico portano a risultati differenti. Per valutare la tossicità dei liquidi ionici, vengono utilizzati i seguenti indicatori: EC₅₀, concentrazione effettiva del composto che provoca una riduzione del 50% della attività nei processi, come la crescita o l'attività riproduttiva; IC₅₀, concentrazione che conduce all'inibizione dell'attività del 50% del sistema biologico o biochimico dal composto testato; LC₅₀, concentrazione letale che provoca la morte della metà della popolazione testata in un tempo specifico; LD₅₀, dose letale media; MBC, concentrazione battericida minima; MIC, concentrazione minima inibitoria. [61]

I pericoli propri dei cationi e degli anioni si manifestano nei liquidi ionici. La citotossicità è la qualità di una data specie di essere tossica per le cellule. La citotossicità è influenzata dalla struttura chimica dei liquidi ionici. In generale, per quanto concerne i cationi, la lunghezza della catena laterale alchilica è uno dei fattori principali che induce effetti dannosi alla vitalità delle linee cellulari. [62] Gli effetti citotossici delle molecole idrofobiche sono state attribuite alle interazioni lipofile con le membrane e proteine cellulari, che portano alla rottura della membrana o all'inibizione della funzione proteica, infatti l'introduzione di gruppi polari riduce la citotossicità. [63] I liquidi ionici comuni sono progettati con cationi organici, quali l'imidazolio, il piridinio, il pirrolidinio, ecc., con catene alchiliche come sostituenti.

Alcuni studi dimostrano che i liquidi ionici a base di amminoacidi possono influenzare la vitalità di linee cellulari e non possono essere classificati come innocui. Egorova e colleghi hanno osservato un aumento della citotossicità nei liquidi ionici aventi amminoacidi come cationi rispetto a quelli convenzionali. Infatti, si stima che i seguenti liquidi ionici [Gly-OMe][BF₄], [Ala-OMe][BF₄] e [Val-OMe][BF₄], riportati in Figura 21, mostrano alte tossicità.

[64]

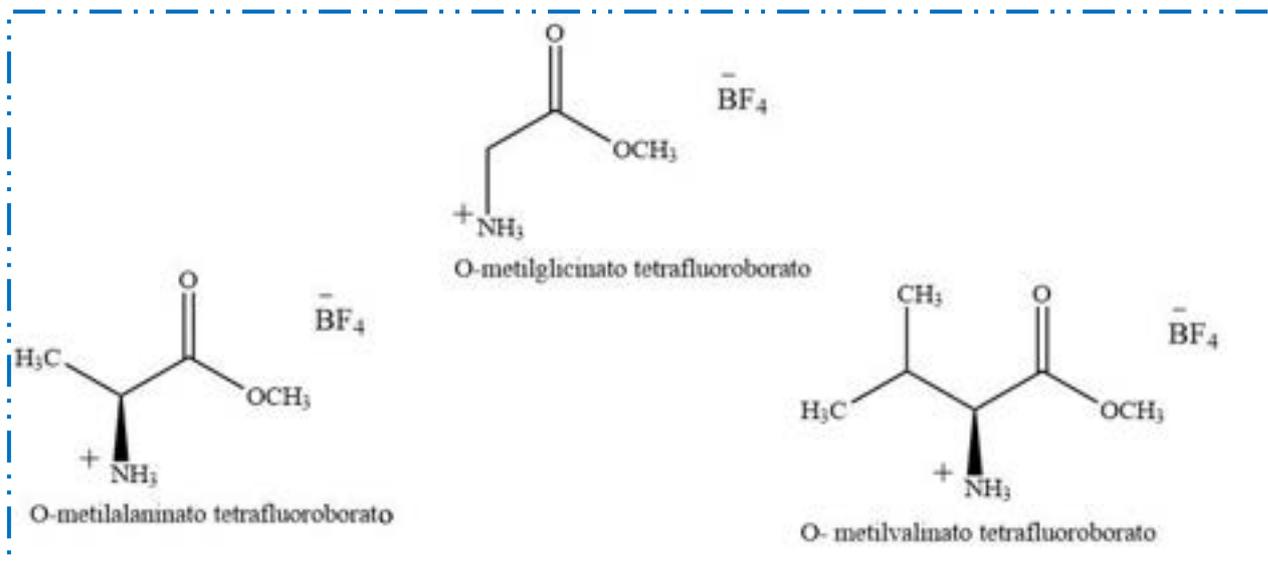


Figura 21: Strutture di IL aventi catione derivante da amminoacidi

Anche l'anione, sebbene in misura minore influenza la citotossicità. Gli anioni solitamente utilizzati includono l'esaffluorofosfato (PF_6^-), il tetrafluoroborato (BF_4^-), il bis-(trifluorometilsulfonyl)immide (Tf_2N^-), il cloruro, il nitrato ed il bromuro. Questi sono classificati come pericolosi, con etichette quali: corrosivo (ad es. 1-metilimidazolio); nocivo (es. sodio dicianamide) e tossico (es. $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$). Bis-trifluorometansulfonylimmide e trifluorofosfato sono gli anioni più dannosi per le linee cellulari.^[62] Ranke e collaboratori hanno utilizzato due linee cellulari di ratto, per raccogliere informazioni sull'attività biologica di liquidi ionici a base di imidazolio con anioni quali $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ e $[\text{Cl}]^-$.^[65] Gli autori hanno scoperto che questi tipi di anioni non mostrano alcun effetto comune alla tossicità, che sembra invece essere causato principalmente dai costituenti cationici. JingYu e colleghi hanno determinato la citotossicità di liquidi ionici, mostrati in Figura 22, aventi come cationi il piperazinio ed il guanidinio, sulle cellule embrionali.

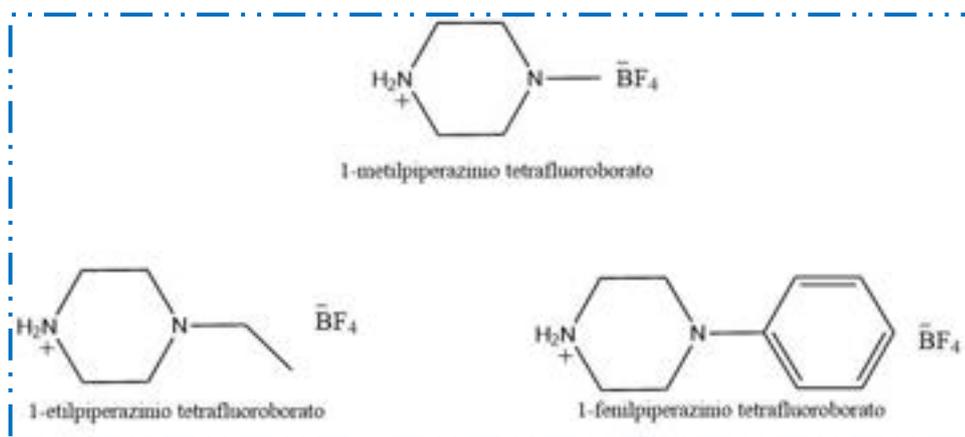


Figura 22: Strutture di IL aventi come motivo cationico il piperazinio

Mediante IC_{50} , gli autori hanno dimostrato che l'1-metilpiperazinio tetrafluoroborato ($\text{IC}_{50} = 2.86 \text{ mg ml}^{-1}$) è meno citotossico rispetto all'1-etilpiperazinio tetrafluoroborato ($\text{IC}_{50} = 1.05 \text{ mg ml}^{-1}$) che a sua volta è meno tossico rispetto all'1-fenilpiperazinio tetrafluoroborato ($\text{IC}_{50} = 0.18 \text{ mg ml}^{-1}$).

Similmente lo ioduro di 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio è meno citotossico rispetto al 2,2-dietil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio ioduro, raffigurati in figura 23.^[66]

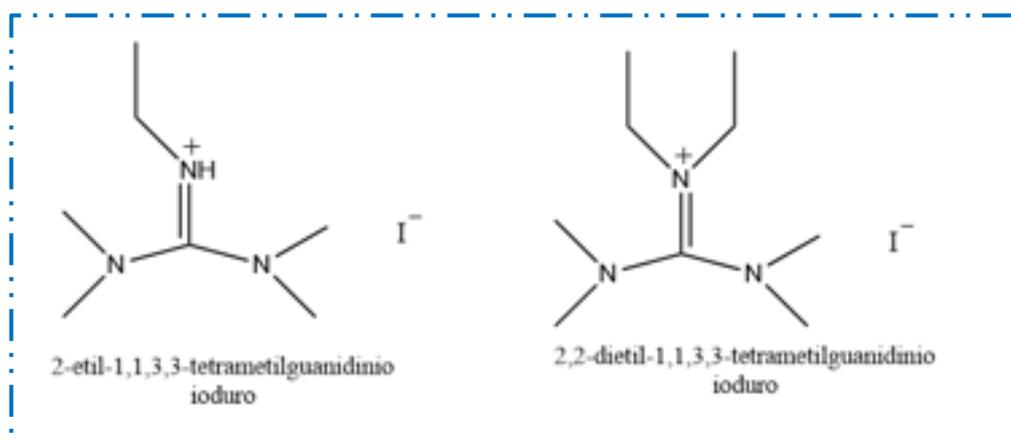


Figura 23: Strutture di IL aventi come motivo cationico il tetrametilguanidinio

La solubilità dei liquidi ionici in acqua suggerisce che l'ambiente acquatico è presumibilmente uno degli ecosistemi maggiormente soggetto alla presenza dei liquidi ionici.^[61] Diversi gruppi hanno indagato l'influenza della struttura chimica dei liquidi ionici sulla tossicità verso organismi acquatici, come *Vibrio fischeri*. È stato dimostrato che liquidi ionici, costituiti da cationi come imidazolio e piridinio, hanno valori di EC_{50} inferiori rispetto a cationi non aromatici come i cationi pirrolidinio e piperidinio. Inoltre, i cationi che presentano anelli a sei termini sono più tossici, per *Vibrio fischeri*, rispetto ai cationi con anelli a cinque termini.^[67] I

liquidi ionici che presentano il fosfonio come catione sono solitamente più tossici dei liquidi ionici che presentano cationi, come imidazolio, guanidinio e pirrolidinio.^[68]

A causa della stabilità dei liquidi ionici, il loro accumulo nell'ambiente è una reale preoccupazione. I parametri utilizzati per valutare la biodegradabilità dei liquidi ionici sono il DOC, ovvero il carbonio organico disciolto, o il BOD la domanda biochimica di ossigeno. Per la maggior parte dei test, i composti sono designati come facilmente biodegradabili se raggiungono un livello di biodegradazione del 60% della domanda teorica di ossigeno (ThOD) o della domanda di anidride carbonica teorica (ThCO₂) (70% del DOC) entro 28 giorni. Gli anioni come esafluorofosfato (PF₆⁻), o il tetrafluoroborato (BF₄⁻), comunemente incorporati nei liquidi ionici, non sono valutabili mediante il DOC, ed il loro livello di biodegradabilità è associato al catione. Dall'altra parte, se anche l'anione è di natura organica, contribuisce anch'esso al DOC. Gli anioni carbossilato, come formiato ed acetato, se combinati con cationi come il 2-idrossi(di)etanolamminio, in genere presentano una biodegradazione superiore al 60% dopo 28 giorni. La biodegradabilità dei liquidi ionici a base di tetrabuttilammonio sembra migliorare leggermente se combinati con acidi organici naturali come succinato, L-tartrato, L-lattato, L-malato, D-glucuronato e D-galatturonato.^[69] Uno dei primi studi sulla biodegradabilità dei liquidi ionici a base di imidazolio è stato riportato da Rorije e colleghi. Questo gruppo ha osservato che mentre l'imidazolo risulta altamente biodegradabile (>80%), il catione *N*-alchilimidazolio, ampiamente utilizzato, è resistente alla biodegradazione, in quanto la sostituzione sull'azoto blocca l'attacco enzimatico.^[70] I derivati dell'imidazolio che contengono i gruppi esterei presentano tassi di degradazione elevati. Probabilmente, il gruppo estereo migliora la biodegradabilità, poiché fornisce un sito idrolitico per l'attacco enzimatico.^[71] Deng ^[72] e Al-Mohammed ^[73] hanno osservato che i cationi imidazolio con lunghe catene alchiliche presentano un'elevata biodegradabilità, a differenza dei gruppi eterei che hanno, invece, un effetto negativo sul tasso di biodegradazione. Docherty e colleghi hanno valutato la biodegradabilità dei liquidi ionici a base di piridinio, come l'1-butil-3-metilpiridinio bromuro ([bmpy][Br]), l'1-esil-3-metilpiridinio bromuro ([hmpy][Br]) e l'1-ottil-3-metilpiridinio bromuro ([ompy][Br]), mostrati in Figura 24.

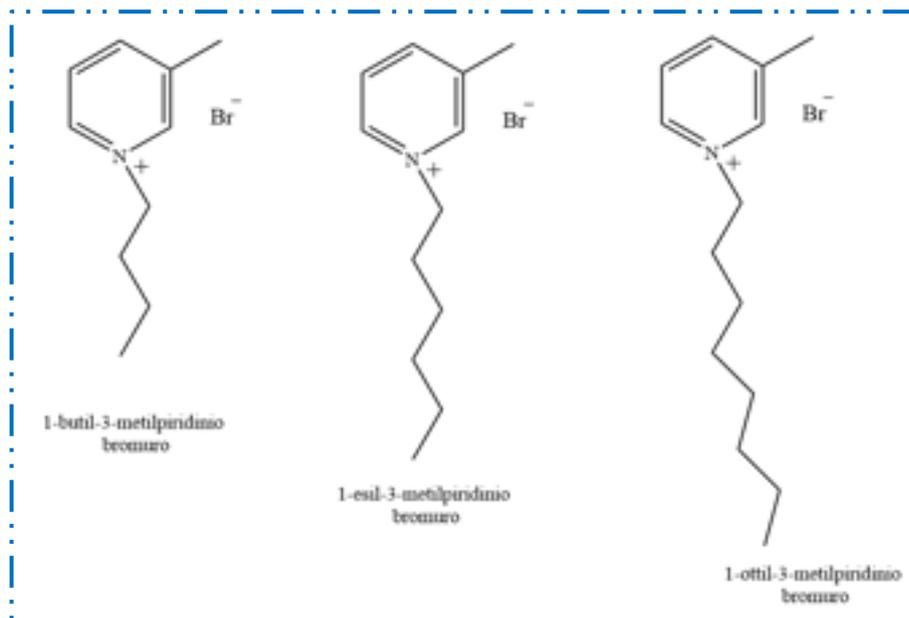


Figura 24: Strutture di IL aventi come catione il metilpiridinio

È stato osservato che l'allungamento della catena laterale aumenta la biodegradabilità. Difatti, [bmpy][Br] e [hmpy][Br] sono completamente degradati in 41 giorni, mentre [ompy][Br] richiede meno tempo (26 giorni).^[74]

1.2.3. - Task specific ionic liquid

Il termine *task specific ionic liquid* (TSIL) descrive quei liquidi ionici che incorporano gruppi funzionali, nel catione o nell'anione, allo scopo di esplicitare il ruolo di catalizzatore.^{[75] [76]} Il gruppo funzionale è legato in modo covalente. Rispetto ai catalizzatori solidi supportati presentano una mobilità cinetica maggiore.^[77] Negli ultimi anni, i TSIL hanno ricevuto una crescente attenzione poiché offrono la possibilità di scegliere gli anioni ed i cationi specifici, conferendo proprietà fisiche, chimiche e biologiche desiderate.

Tra i primi esempi di TSIL è stato riportato il sale raffigurato in Figura 25, capace di catalizzare diversi tipi reazioni quali l'esterificazione e reazioni di disidratazione.^[78]

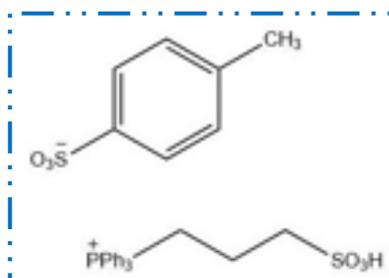


Figura 25: TSIL per reazioni di esterificazione e disidratazione

Le proprietà dei TSIL dipendono anche dalla acidità o basicità degli ioni costituenti. I liquidi ionici contenenti basi di Lewis come anioni possono agire da catalizzatori basici, e possono essere utilizzati, ad esempio, in una varietà di reazioni di acetilazione. Nelle reazioni che coinvolgono i nucleosidi la scelta del solvente è estremamente importante, poiché i nucleosidi sono scarsamente solubili.^[77] Salunkhe e i loro colleghi hanno usato i liquidi ionici per solubilizzare i nucleosidi, osservando che quest'ultimi sono particolarmente solubili in sali di metansolfonato.^[79] L'acilazione del nucleoside, in Figura 26, è stata studiata in vari liquidi ionici, e i risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando l'1-metossietil-3-metilimidazolio metansolfonato ([MOEMIM][OM]) come TSIL, mostrato in Figura 27, ottenendo il 95% di resa.

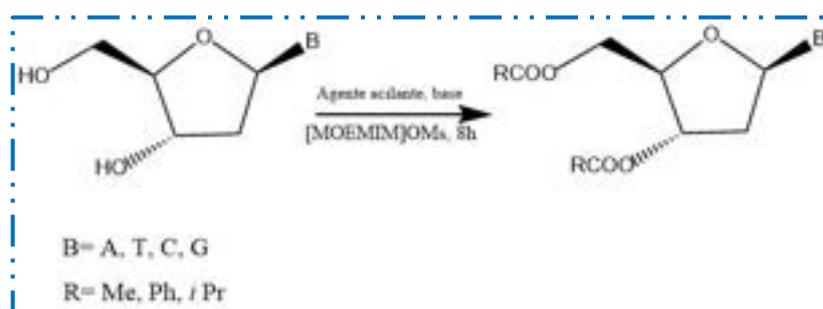


Figura 26: Reazione di acilazione catalizzata da TSIL

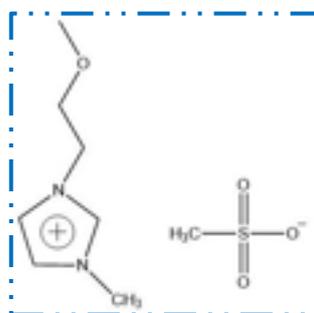


Figura 27: 1-metossietil-3-metilimidazolio metansolfonato

Questa indagine ha illustrato i vantaggi, in termini di solubilità, che i TSIL possono fornire alle reazioni che coinvolgono nucleosidi.

In un altro studio TSIL, con catione l'1-metilimidazolio, sono stati utilizzati insieme ad un derivato della prolinammide come sistema catalitico per la reazione di condensazione aldolica asimmetrica dell'acetone con aldeidi aromatiche, Figure 28-30.^[80]

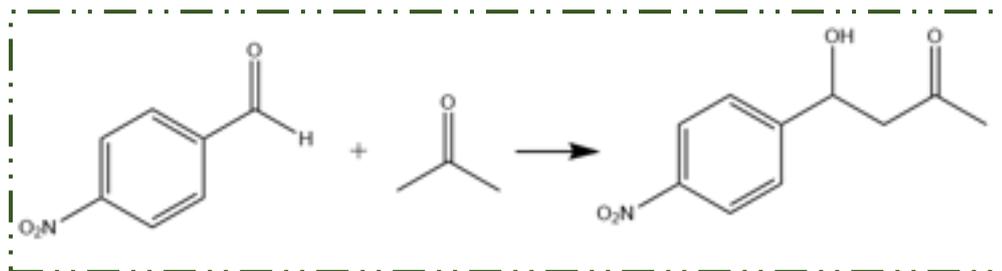


Figura 28: Condensazione aldolica asimetrica

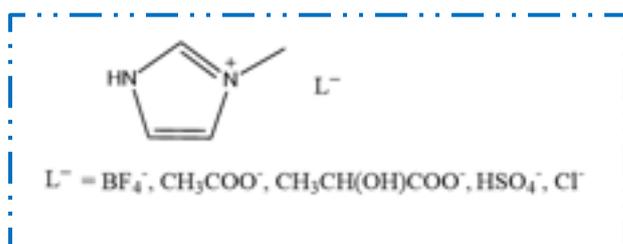


Figura 29: Liquidi ionici utilizzati come sistema solvente

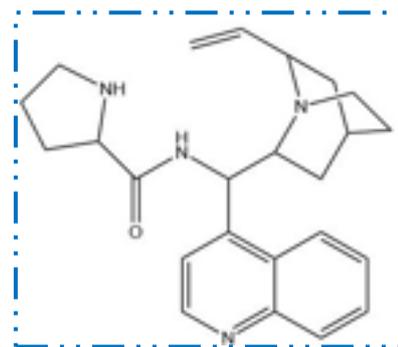


Figura 30: Struttura utilizzata come catalizzatore

La reazione è stata condotta a temperatura ambiente per 30 minuti, ottenendo i risultati riportati nella Tabella 3. Inoltre, è stato riportato che l'attività del catalizzatore rimane invariata sino al terzo ciclo.

Tabella 3: Risultati della condensazione aldolica

	Conversione	Resa	ee
[Hmim]⁺ BF₄⁻	>99%	65%	51%
[Hmim]⁺ CH₃COO⁻	>99%	74%	44%
[Hmim]⁺ CH₃CH(OH)COO⁻	>99%	-	65%
[Hmim]⁺ HSO₄⁻	-	<5%	-
[Hmim]⁺ Cl⁻	-	<5%	-

Negli anni, sono stati investigati diversi metodi per separare il catalizzatore e promuovere il riutilizzo dello stesso. Uno degli approcci promettenti prevede di utilizzare un sistema a due fasi, in cui la fase che solubilizza il catalizzatore è differente da quella in cui si scioglie il prodotto di reazione. A tal proposito, i liquidi ionici sono usati per immobilizzare il

catalizzatore. Nonostante il loro alto potenziale come veicoli per l'immobilizzazione del catalizzatore, questi sistemi hanno ancora la tendenza a disciogliersi nel co-solvente utilizzato per estrarre il prodotto della reazione. Per superare o ridurre la dissoluzione del catalizzatore, nel co-solvente vengono incorporati ioni imidazolio. A tal proposito, Wasserscheid e colleghi hanno progettato sali di imidazolio, riportati in Figura 31, funzionalizzati con fosfine per l'idroformilazione di olefine catalizzata da complessi del Rodio, in un sistema bifasico di liquido ionico, solvente organico, Figura 32.

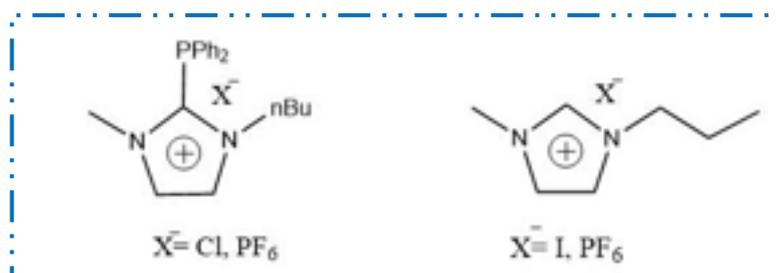


Figura 31: Sali di imidazolio utilizzati come leganti (a) e come solventi (b) nella reazione di idroformilazione delle olefine

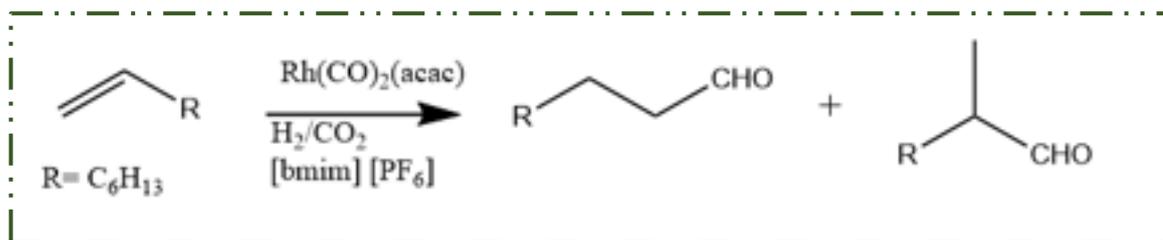


Figura 32: Reazione di idroformilazione delle olefine

La dissoluzione del complesso metallico nel liquido ionico dà luogo alla formazione di un TSIL, in cui il complesso metallico diviene parte integrante del mezzo ionico, mentre i prodotti di reazione vengono estratti nel co-solvente. Questo permette di immobilizzare il catalizzatore metallico e di riciclarlo diverse volte senza diminuzione di resa.

1.2.4. - Solvolisi del policarbonato in presenza di liquidi ionici usati come catalizzatori

La possibilità di usare *task specific* IL è stato recentemente sfruttato anche nella solvolisi del PC. In particolare, Liu e colleghi^[34] hanno condotto la metanolisi del PC, Figura 33, utilizzando come catalizzatore l'1-butil-3-metilimidazolio cloruro, in Figura 34.

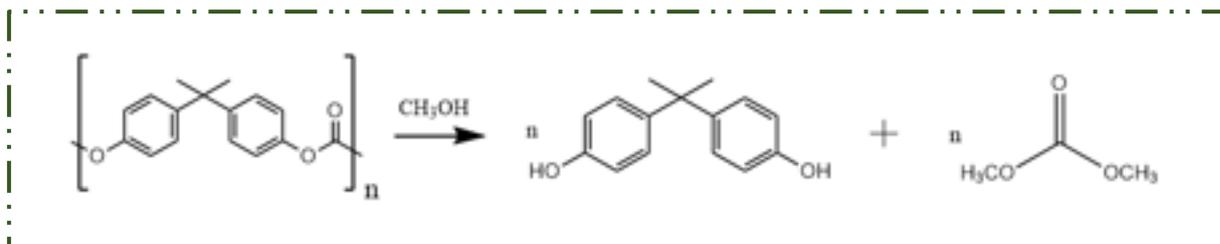


Figura 33: Metanolisi del policarbonato

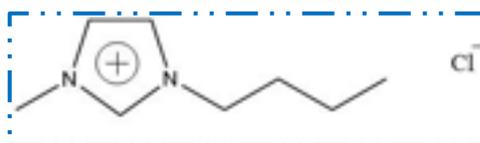


Figura 34: 1-butil-3-metilimidazolio cloruro

La depolimerizzazione è stata eseguita nelle seguenti condizioni: $m([\text{Bmim}][\text{Ac}]):m(\text{PC}) = 0.75:1$; $m(\text{metanolo}):m(\text{PC}) = 0.75:1$; temperatura di reazione di 90°C e tempo di reazione di 2.5 ore, ottenendo una conversione del PC quasi del 100 % ed una resa in bisfenolo A superiore al 95 %.^[81] Lo stesso gruppo ha eseguito la metanolisi del BPA-PC in presenza di diversi liquidi ionici a base di succinimide, (SIIL) riportati in Figura 35.

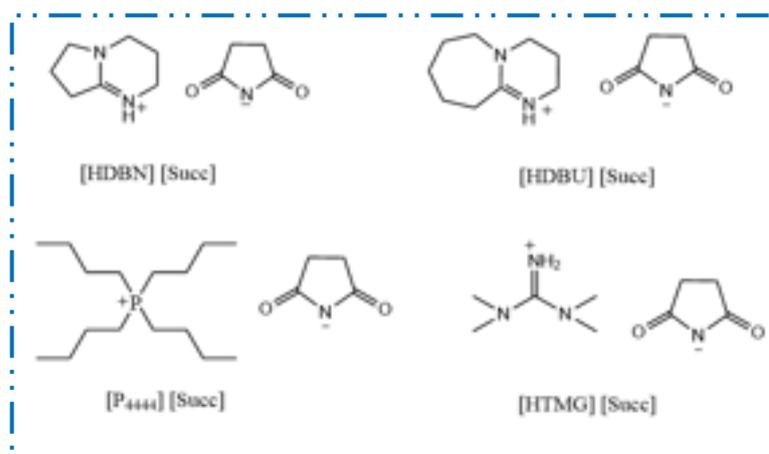


Figura 35: Strutture SIILs

La metanolisi è stata condotta nelle seguenti condizioni $n(\text{Cat.})/n(\text{PC}) = 0.3:1$, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{PC}) = 6:1$, per 2 ore alla temperatura di 70°C . Ottenendo i risultati riportati in Tabella 4.

Tabella 4: Risultati delle reazioni di BPA-PC in presenza di SIILs

	Conversione	Resa
[HDBN] [Succ]	100 %	65 %
[HDBU] [Succ]	100%	96%
[HTMG][Succ]	100%	77%

La reazione catalizzata dal seguente SIIL, [P₄₄₄₄] [Succ], presenta una conversione del 11% ed una resa non calcolabile.^[82]

Liu e colleghi hanno condotto la metanolisi del polycarbonato, utilizzando 1-*n*-butil-3-metilimidazolio acetato, in Figura 36, secondo le seguenti condizioni, m([Bmim][Ac]):m(PC) = 0.75:1; m(metanolo):m(PC) = 0.75:1; alla temperatura di 90 °C per 2.5 ore, ottenendo una conversione vicina al 100% ed una resa del 95%.^[83]

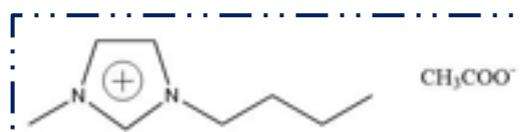


Figura 36: 1-butil-3-metilimidazolio acetato

Utilizzando lo stesso catalizzatore, Song e colleghi hanno studiato l'idrolisi del polycarbonato utilizzando i seguenti rapporti m([Bmim][Ac]):m(PC) = 1.5:1 e m(H₂O):m(PC) = 0.35:1, alla temperatura di 140 °C per 3 ore, ottenendo una conversione vicina al 100% ed una resa del 96%.

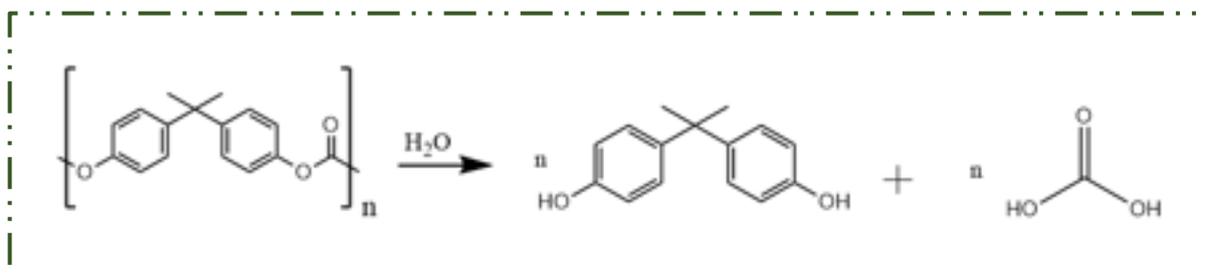


Figura 37: Reazione di idrolisi del BPA-PC

Inoltre, il liquido ionico può essere riutilizzato fino a 6 volte senza significativa diminuzione della conversione e della resa. ^[84]

Negli ultimi anni, l'uso combinato di TSIL ed ultrasuoni si è consolidato come metodologia sostenibile per l'attivazione di diverse reazioni.

1.3 - GLI ULTRASUONI

La sonochimica si occupa dello studio di reazioni che permettono di operare in modo tale da ridurre la quantità di solvente utilizzato, il consumo energetico e di incrementare la selettività nei prodotti. L'irradiazione con ultrasuoni o microonde permette di raggiungere gli obiettivi precedenti.

La regione delle onde sonore utilizzata dalla sonochimica si estende dai 20 kHz ai 2 MHz.

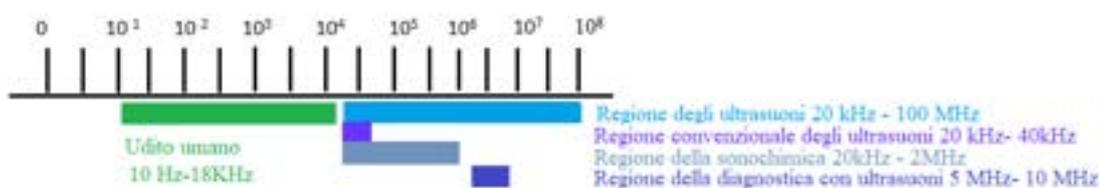


Figura 38: Range delle frequenze (Hz)

Il fenomeno di cavitazione è alla base dell'impiego degli ultrasuoni per l'attivazione delle reazioni. Gli ultrasuoni si propagano, attraverso le molecole del mezzo solvente, mediante una serie di onde di compressione e rarefazione. Durante questi cicli, si formano all'interno del liquido delle piccole cavità. La rapida nucleazione, crescita e collasso di tali cavità su scala micrometrica costituisce il fenomeno di cavitazione, osservato accidentalmente verso la fine del 19° secolo da Thorneycroft e Barnaby. ^[85] Quindi la bolla formatasi, cresce raggiungendo una dimensione instabile con conseguente implosione della bolla stessa, generando l'energia sufficiente a promuovere una reazione. I vantaggi offerti dall'irradiazione con gli ultrasuoni sono stati associati, negli ultimi anni, all'utilizzo di liquidi ionici come solventi. Questi solventi, infatti, avendo bassa tensione di vapore ed elevata pressione coesiva sono abili nel favorire la formazione di bolle di cavitazione ad alta energia che, nel processo di implosione generano condizioni di temperatura e pressione, atte a favorire il decorso di reazioni chimiche. ^[86]

2. SCOPO DELLA TESI

Alla luce delle considerazioni precedenti, recentemente, il gruppo di ricerca presso cui ho svolto il mio lavoro di tesi, ha usato l'azione combinata di TSIL e irradiazione con ultrasuoni per condurre la metanoli del BPA-PC.^[86a]

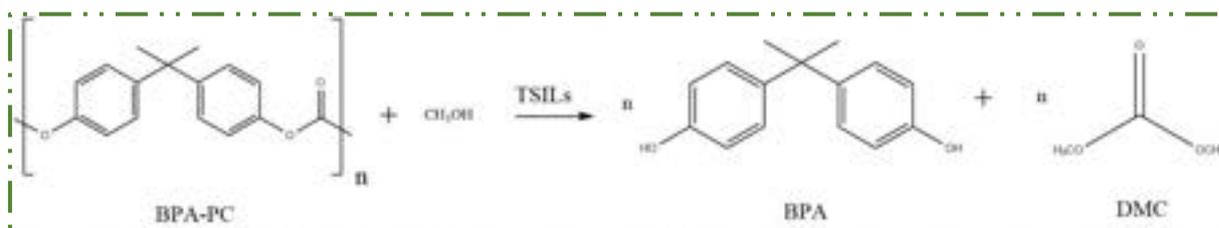


Figura 39: Metanoli del policarbonato

In particolare, sono stati utilizzati diversi TSIL caratterizzati dalla presenza del catione colinio, associato ad anioni di diversa natura, mostrati in Figura 40.

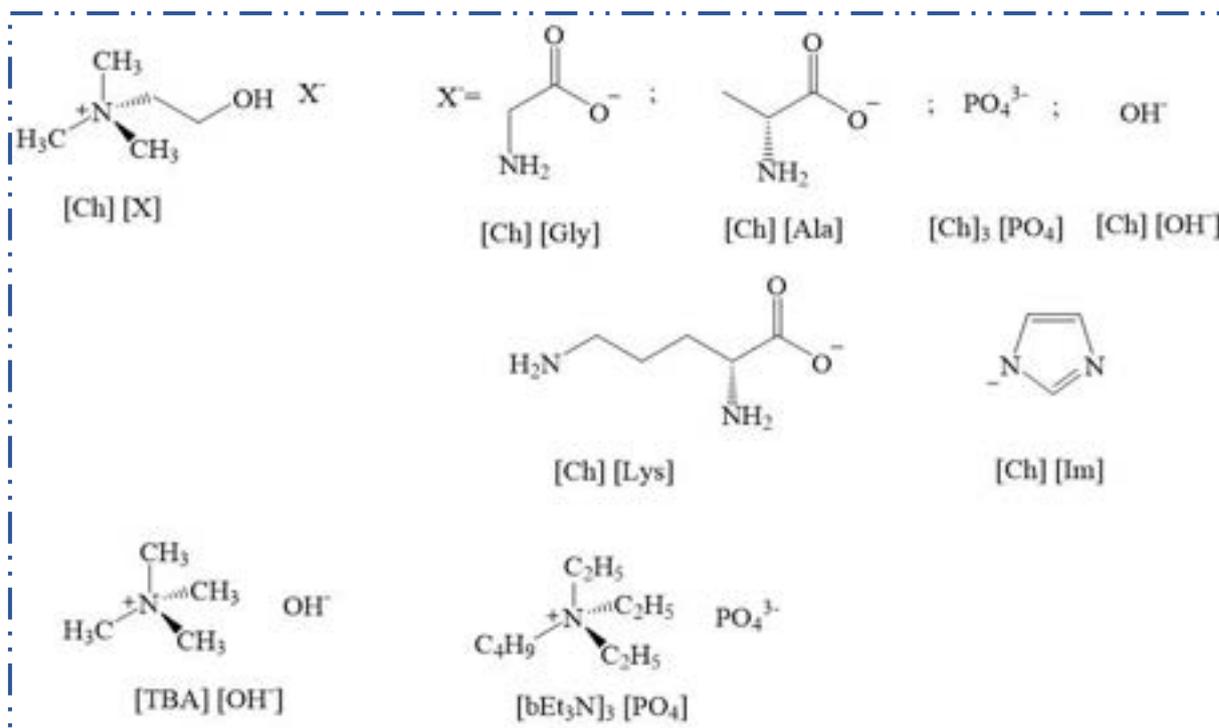


Figura 40: TSIL

I risultati ottenuti hanno dimostrato che l'azione combinata di TSIL e ultrasuoni consente di portare avanti il processo in esame in condizioni che rispettano le indicazioni dell'approccio olistico alla Green Chemistry,^[87] in termini di tempi e temperature di reazione contenute (t=105

min e $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$), favorendo l'ottenimento di valori di conversione e resa superiori al 90%. In particolare, i risultati migliori sono stati ottenuti in presenza degli anioni $[\text{Im}^-]$ e $[\text{PO}_4^{3-}]$ e i corrispondenti IL si sono rivelati efficienti non solo nella metanolisi del BPA-PC commerciale, ma anche di campioni reali, quali una lastra in PC e un DVD.

Alla luce di questi risultati, l'obiettivo principale di questo lavoro di tesi è stato quello di approfondire ulteriormente l'effetto della struttura del catione e dell'anione dei TSIL, sul decorso del processo in esame. In particolare, sono stati sintetizzati i TSIL basici riportati nelle Figure 41-42.

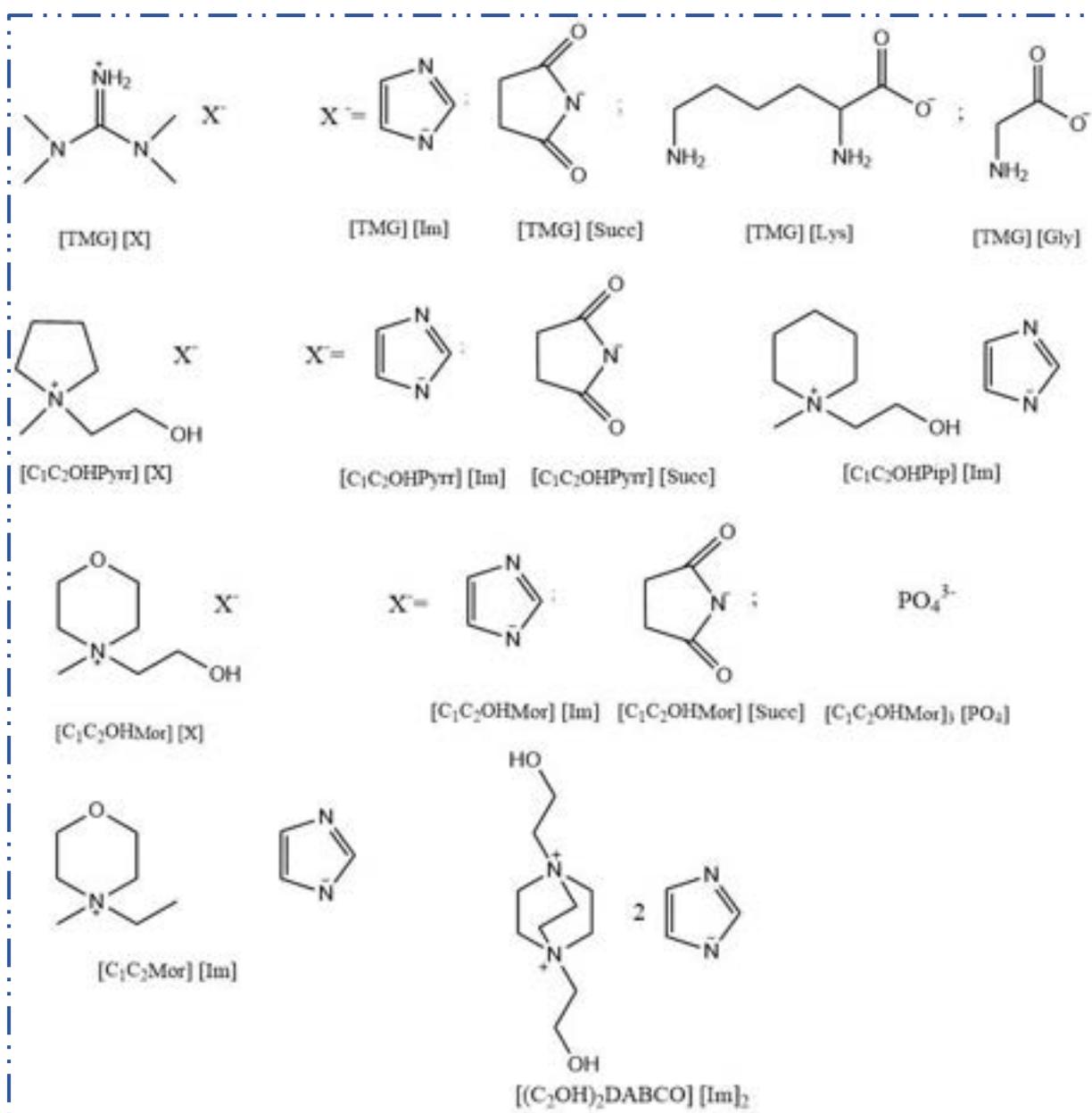


Figura 41: TSIL usati

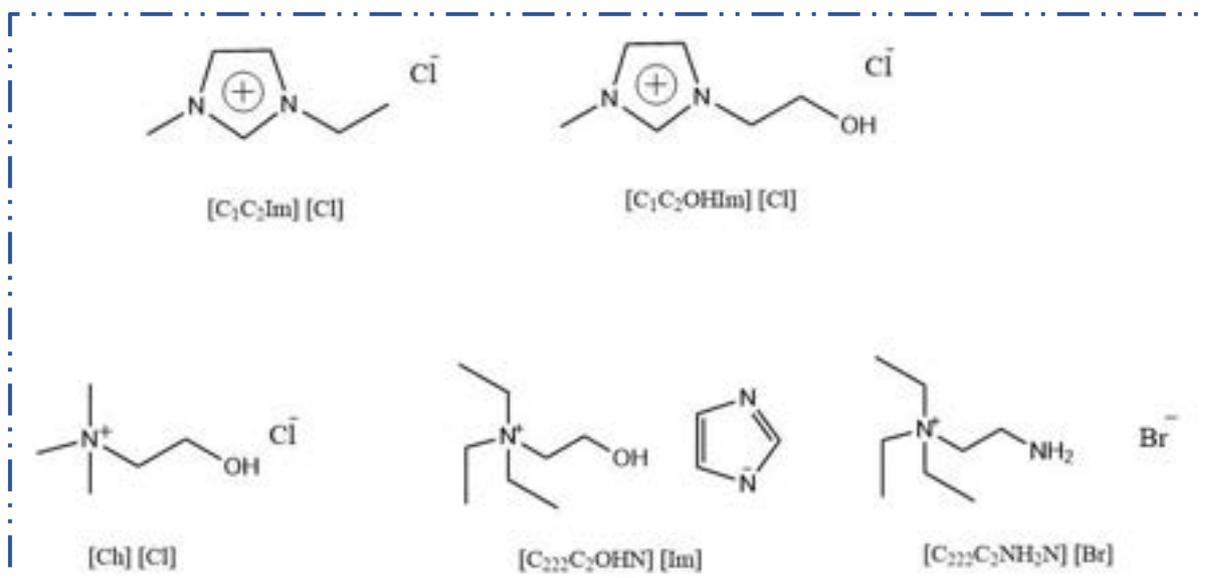


Figura 42: TSIL usati

I TSIL sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR), ed è stata determinata la basicità di ognuno di essi, utilizzando la funzione di basicità di Hammett, mediante misure di spettroscopia UV-VIS.

I catalizzatori differivano tanto per la natura dell'anione che per la natura del catione. In entrambi i casi, sono stati scelti ioni aventi bassa cito- ed ecotossicità.^[61] A tal proposito sono stati utilizzati prevalentemente cationi alifatici e nel caso in cui è stato testato un catione aromatico, esso è stato funzionalizzato in catena laterale con funzioni ossigenate in modo da abbassarne la tossicità.

Al fine di ottimizzare le condizioni di reazione, utilizzando un solo TSIL, è stato analizzato l'effetto di diversi parametri operazionali quali la temperatura e il tempo di reazione, il rapporto tra le moli delle unità ripetitive del polimero e le moli del catalizzatore così come la composizione della miscela di reazione. Inoltre, in presenza del catalizzatore più efficiente, è stata effettuata la metanolisi di due campioni reali, ovvero una lastra di PC e un DVD.

Allo scopo di avere una valutazione preliminare della tossicità dei catalizzatori usati, i catalizzatori più efficienti sono stati anche testati per la citotossicità verso due linee cellulari epiteliali, quali le HB2 e le hTERT-RPE-1.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. - EFFETTO DEL CATIONE

I risultati precedentemente riportati in letteratura dal gruppo di ricerca presso cui ho svolto il lavoro di tesi, avevano dimostrato che l'efficienza dei TSIL a base di catione colinio, era dovuta in parte alla presenza del gruppo ossidrilico sulla catena laterale del catione, che aumentava l'elettrofilia del gruppo carbonilico del polimero. D'altro canto, il ruolo dell'anione era quello di aumentare la nucleofilia della molecola di metanolo, allo scopo di facilitare l'attacco al gruppo carbonilico.^[86a] Alla luce di queste informazioni, il primo obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di studiare l'effetto della diversa natura della testa cationica, sul processo in esame. Quindi, utilizzando lo ione imidazolato, come anione, sono stati sintetizzati diversi sali contenenti i cationi di seguito riportati: [TMG⁺], [C₁C₂OHPyrr⁺], [C₁C₂OHPip⁺], [(C₂OH)₂DABCO²⁺], [C₁C₂OHPMor⁺], [C₂₂₂C₂OHN⁺]. I cationi scelti sono prevalentemente di natura alifatica e, ad eccezione del tetrametilguanidinio, i cationi sintetizzati presentano in catena laterale la funzione ossidrilica. Come per il colinio, la funzione ossidrilica presente sul catione potrebbe indurre l'attivazione del carbonile verso l'attacco nucleofilo. La metanolisi è stata condotta a 30 °C, per 120 min con una potenza di 50 W e con un rapporto stechiometrico tra le moli di catalizzatore e di unità ripetitive nel polimero (n_c:n_{ur}) pari a 1:12, ottenendo i risultati riportati in Figura 43.

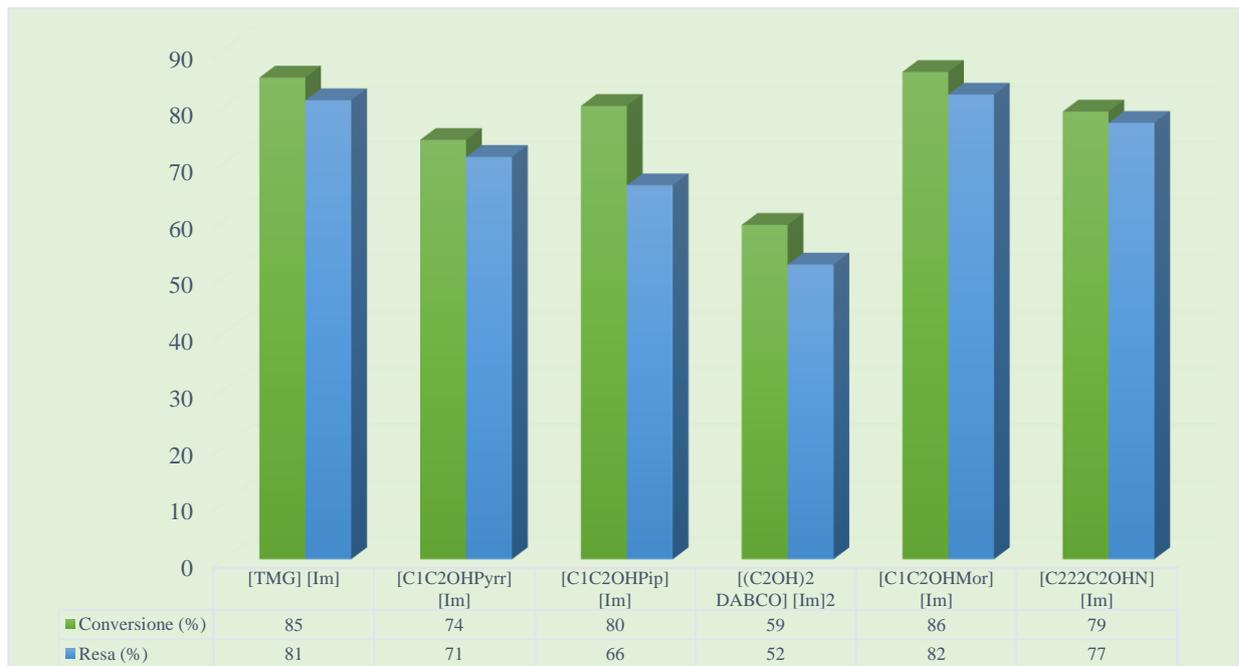


Figura 43: Valori di conversione e resa per la metanolisi del BPA-PC catalizzati da sali di imidazolato. I valori di resa e conversione sono riproducibili entro \pm il 3%.

Dai dati riportati si evince che i cationi più efficienti sono il $[TMG^+]$, il $[C_1C_2OHPyr^+]$ e il $[C_{222}C_2OHN^+]$. Per questi cationi, la conversione varia tra il 79 e l'85%, mentre la resa varia dal 77 all'82%. In tutti e tre i casi, le piccole differenze tra i valori di conversione e resa sono indice di un'alta selettività del processo. Il sale dicationico, $[(C_2OH)_2DABCO][Im]_2$, risulta essere il sale meno efficiente. Considerando i cationi monocationici, è possibile osservare che i valori di conversione aumentano nell'ordine $[C_1C_2OHPyr^+] < [C_1C_2OHPip^+] < [C_1C_2OHPyr^+]$. Quindi, il ciclo a cinque termini risulta meno efficiente dei cationi a sei termini nel catalizzare la rottura dei legami esterei nel polimero, per favorire la formazione di oligomeri. Passando ai corrispondenti valori di resa, si nota che essi variano nell'ordine $[C_1C_2OHPip^+] < [C_1C_2OHPyr^+] < [C_1C_2OHPyr^+]$. Quindi il catione più efficiente nel favorire la trasformazione degli oligomeri in BPA e DMC risulta essere il catione morfolinio. Quindi, nell'ambito dei cicli a sei termini, i risultati ottenuti sembrano indicare che la presenza dell'ossigeno nella struttura eterociclica del catione svolge un ruolo positivo sul decorso del processo stesso.

3.2. - EFFETTO DELL'ANIONE

Alla luce dei risultati ottenuti studiando l'effetto della struttura del catione, sono stati considerati i cationi $[TMG^+]$, $[C_1C_2OHPyr^+]$, $[C_1C_2OHPip^+]$ e $[C_1C_2OHPyr^+]$ per valutare l'effetto della struttura dell'anione sul processo in esame. I risultati sono riportati in Figura 44.



Figura 44: Valori di conversione e resa per la metanolisi del BPA-PC condotta in presenza di $[TMG^+]$, $[C_1C_2OHPyr^+]$, $[C_1C_2OHPip^+]$ e $[C_1C_2OHPyr^+]$ al variare della natura dell'anione. I valori di resa e conversione sono riproducibili entro \pm il 3%.

In particolare, sono stati presi in considerazione anioni a basso impatto ambientale, quali quelli derivanti degli amminoacidi lisina e glicina, oltre ad anioni quali il succinimidato ($[\text{Succ}^-]$), l'imidazolato ($[\text{Im}^-]$) e il fosfato ($[\text{PO}_4^{3-}]$) che in lavori precedentemente riportati in letteratura,^[86a] si sono rivelati efficienti nel catalizzare il processo in esame. I risultati riportati in Figura 44 evidenziano che sali quali il $[\text{TMG}][\text{Lys}]$ e il $[\text{TMG}][\text{Gly}]$ non risultano attivi nel catalizzare la reazione. Probabilmente, questo è anche dovuto alla bassa solubilità dei due sali nella miscela solvente MeOH/2-Me-THF. D'altro canto, indipendentemente dalla struttura del catione, l'anione $[\text{Succ}^-]$ risulta essere il meno efficace, mentre l'anione $[\text{Im}^-]$ è quello che porta ai valori di conversione, resa e selettività più elevati. Considerando i sali del catione morfolinio, l'anione $[\text{PO}_4^{3-}]$ mostra un comportamento intermedio.

Allo scopo di razionalizzare i risultati precedenti, è stata determinata per tutti i sali la funzione di basicità di Hammett, utilizzando l'equilibrio di deprotonazione del *p*-nitrofenolo in MeOH, riportato in Figura 45.

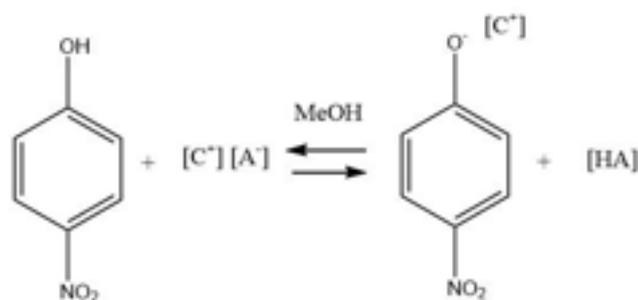


Figura 45: Equilibrio di deprotonazione del *p*-nitrofenolo

L'istaurarsi dell'equilibrio è stato seguito per via spettrofotometrica, sfruttando la differenza di assorbimento del *p*-nitrofenolo e dello ione *p*-nitrofenato.

In Figura 46 è riportato uno spettro di assorbimento del *p*-nitrofenolo in presenza di un TSIL.

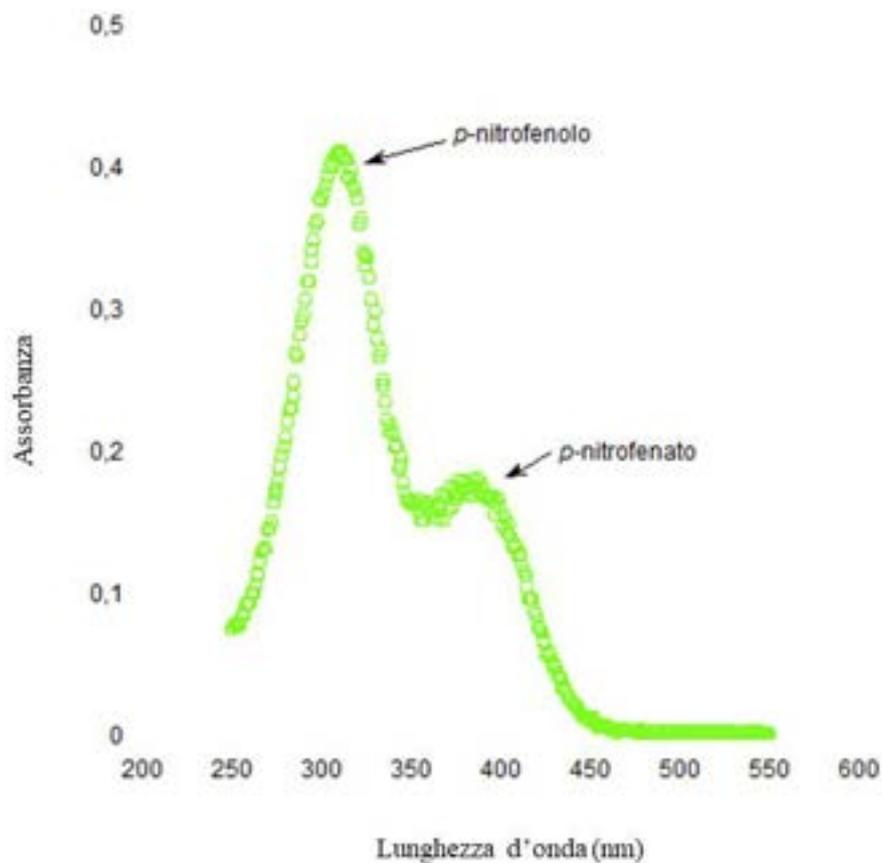


Figura 46: Spettro UV-VIS del *p*-nitrofenolo in presenza di TSIL

La funzione basicità di Hammett è stata determinata mediante l'equazione (1):

$$H_- = pK_{\text{ind}} + \log \frac{[I^-]}{[HI]} \quad (1)$$

in cui pK_{ind} si riferisce alla costante di dissociazione acida dell'indicatore in metanolo, $[HI]$ è la concentrazione del *p*-nitrofenolo e $[I^-]$ è la concentrazione del *p*-nitrofenato.

I valori delle funzioni di Hammett ottenuti sono riportati in Figura 47.

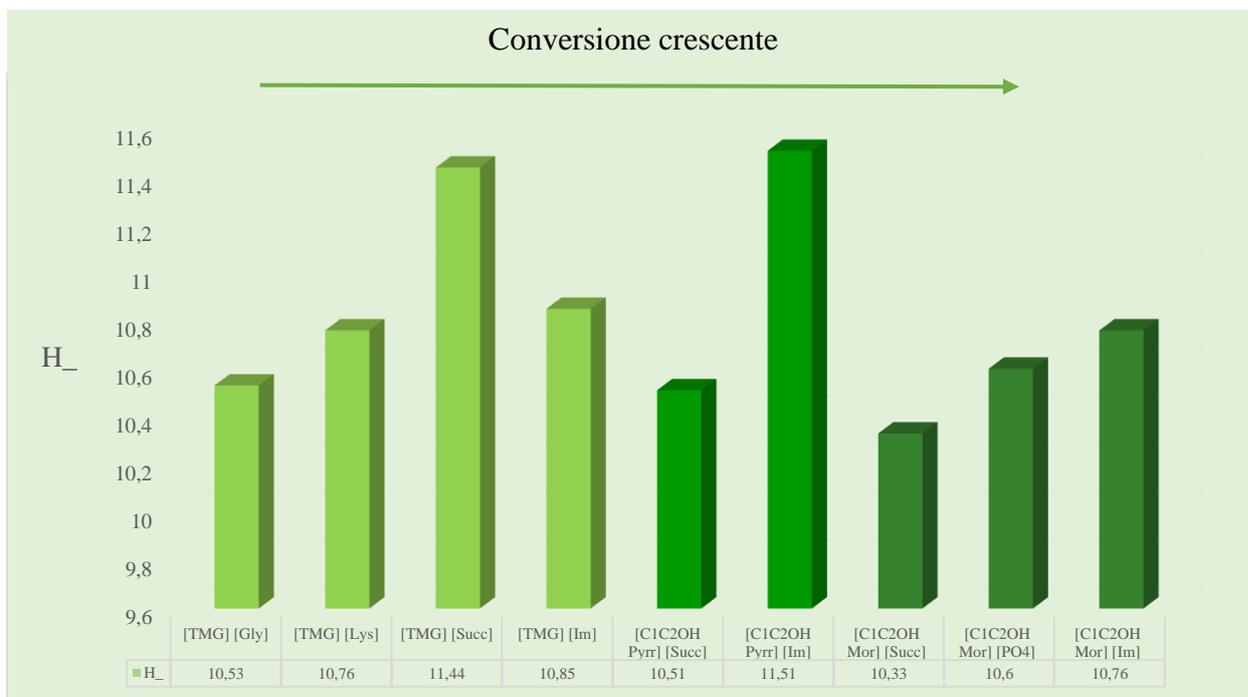


Figura 47: Valori della funzione di Hammett per i TSIL. I valori sono riproducibili entro \pm il 3%.

Confrontando i dati della funzione di Hammett con quelli di resa e conversione è evidente che in generale non c'è correlazione. Comunque, a parità di catione, è possibile correlare i dati della funzione di Hammett con i dati di conversione e resa. Infatti, i TSIL che contengono l'anione imidazolato presentano valori della funzione di Hammett elevati e questi stessi TSIL risultano essere i catalizzatori più efficienti per la reazione di metanolisi del BPA-PC.

Nel caso del catione [C₁C₂OHMor⁺], inoltre, è evidente la correlazione della funzione di basicità con i valori di conversione e resa. Questi risultati si accordano perfettamente con quanto riportato precedentemente in letteratura per lo stesso processo catalizzato da sali di colinio.^[86a] I TSIL che presentano le basi coniugate degli amminoacidi, lisina e glicina, mostrano valori di H_ compresi tra 10.5 e 10.8. Questo risultato supporta ulteriormente l'ipotesi che la scarsa *performance* di questi catalizzatori non sia da attribuire alla bassa basicità, ma alla loro scarsa solubilità nel sistema solvente.

3.3. - EFFETTO DEL TEMPO DI SONICAZIONE

In questo lavoro di tesi, ci si è prodigati per operare secondo i principi dello sviluppo sostenibile. In tal senso è rilevante diminuire il consumo di energia, che è anche correlato al tempo di reazione. Per cui, è stato di particolare importanza comprendere quale poteva essere il tempo di reazione ottimale. A tale scopo, si è condotta la metanolisi del BPA-PC a tempi differenti utilizzando i seguenti TSIL, [TMG][Im], [C₁C₂OHMor][Im]. Questi liquidi ionici sono stati scelti sulla scorta dei risultati ottenuti studiando l'effetto della struttura del catione sul decorso del processo in esame.

I valori di conversione e resa, relativi alla metanolisi del BPA-PC catalizzata dal [TMG][Im], sono riportati in Figura 48.

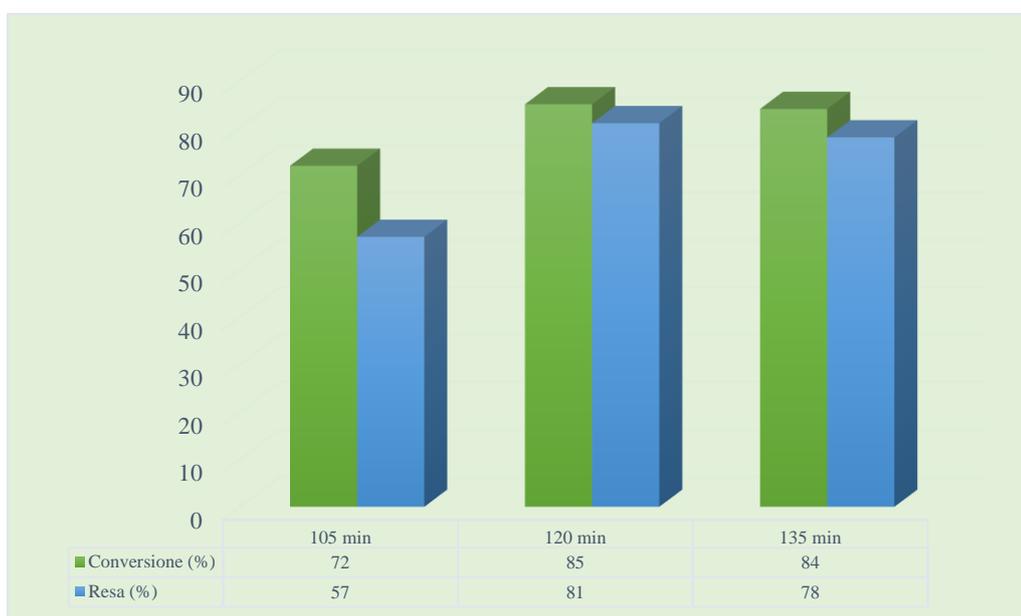


Figura 48: Effetto del tempo di sonicazione sulla metanolisi del BPA-PC catalizzata dalla [TMG] [Im]. I valori di resa e conversione sono riproducibili entro \pm il 3%.

Nel caso della metanolisi catalizzata dal [TMG] [Im], si osserva che i valori di conversione e resa raggiungono il valore massimo a 120 min, per restare costanti anche a tempi di reazione più lunghi. Di conseguenza anche in questo caso il tempo ottimale è di 120 min.

I valori di conversione e resa, relativi alla metanolisi del BPA-PC catalizzata dal [C₁C₂OHMor][Im], sono riportati in Figura 49.

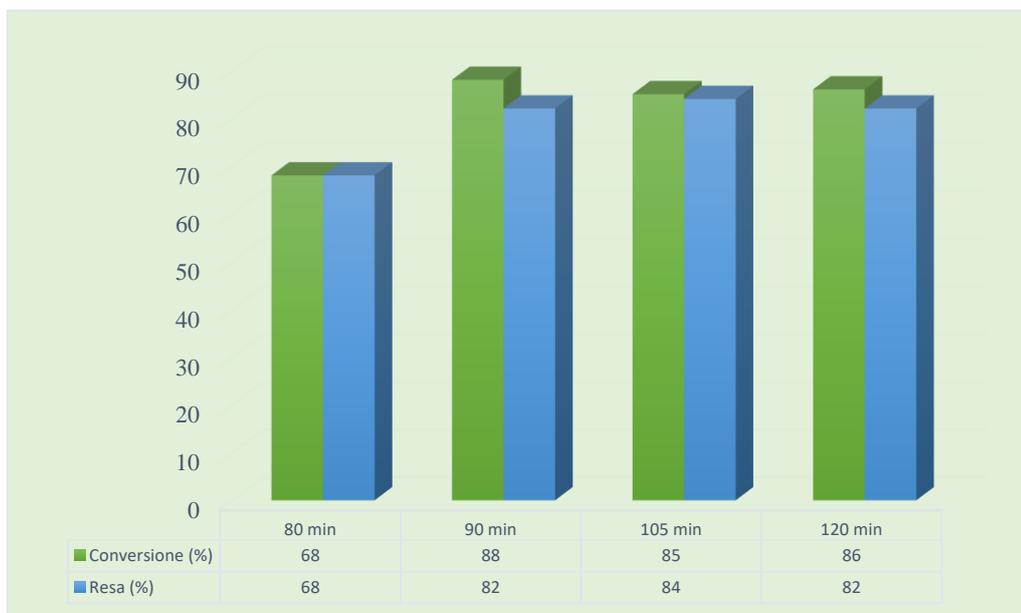


Figura 49: Effetto del tempo di sonicazione sulla metanolisi del BPA-PC, catalizzata dal $[C_1C_2OHMor][Im]$.
I valori di resa e conversione sono riproducibili entro \pm il 3%.

Nel caso del $[C_1C_2OHMor][Im]$, dai risultati riportati si evince che tempi di reazione pari a 90 min, 105 min, 120 min, portano a risultati confrontabili. Invece, un tempo di reazione di 80 min comporta una diminuzione tanto nel valore di conversione che di resa. Alla luce dei risultati discussi, per $[C_1C_2OHMor][Im]$, il tempo di reazione ottimale è di 90 min per cui tale catalizzatore è quello che presenta la maggiore efficienza.

3.4. - EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI CATALIZZATORE E DELLA TEMPERATURA

Uno dei principali obiettivi della *Green Chemistry* è quello di minimizzare la quantità del rifiuto. Questo implica la riduzione della quantità di energia, di materiali, soprattutto quelli derivanti da fonti non rinnovabili, e del rischio associato a un processo.^[88] Sulla base di quanto detto, utilizzando il $[C_1C_2OHHMor][Im]$ è stato valutato l'effetto della quantità del catalizzatore sulla metanolisi del BPA-PC, variando il rapporto tra le moli di catalizzatore e le moli di unità ripetitive del polimero (n_c/n_{ur}). I risultati ottenuti sono riportati in Figura 50.

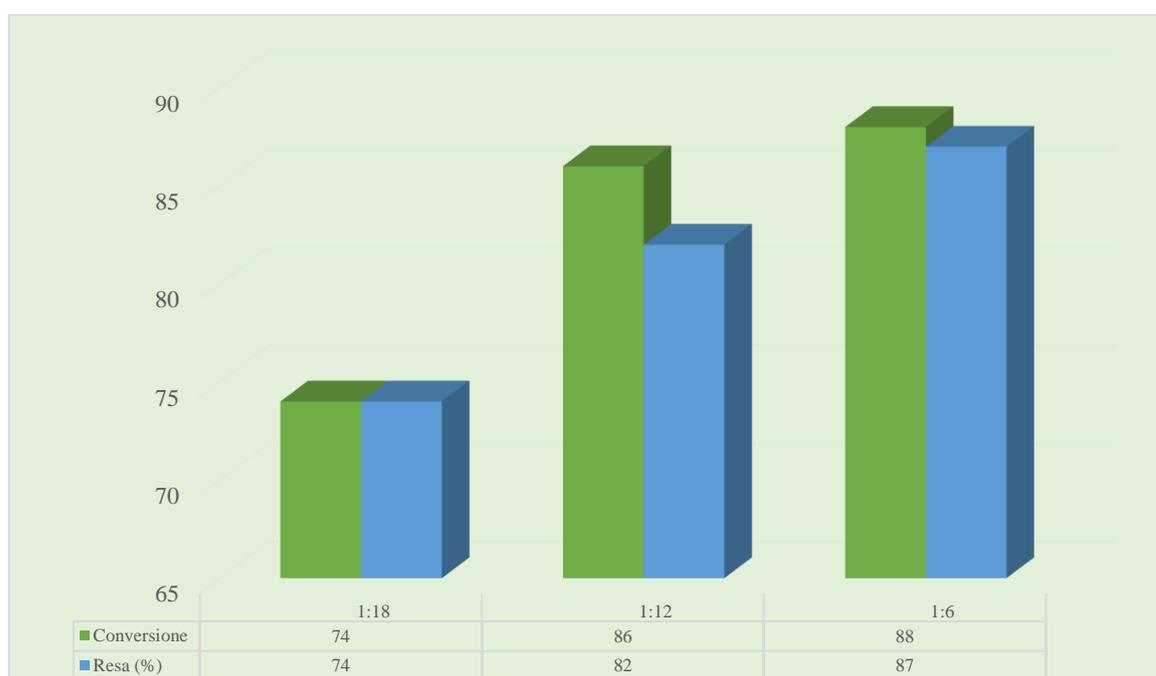


Figura 50: Effetto delle quantità del catalizzatore sulla metanolisi del BPA-PC catalizzata dal $[C_1C_2OHHMor][Im]$. I valori di resa e conversione sono riproducibili entro \pm il 3%.

Dai risultati mostrati, si evince che i valori di conversione e resa aumentano aumentando il rapporto $n_c:n_{ur}$ da 1:18 a 1:12. L'ulteriore aumento della quantità di catalizzatore non induce miglioramenti significativi, per cui come rapporto ottimale è stato scelto il rapporto 1:12. Anche nella metanolisi catalizzata dal $[Ch]_3[PO_4]$, precedentemente riportata in letteratura, il rapporto 1:12 rappresentava la condizione migliore.^[86a]

Il sesto principio della *Green Chemistry*, di seguito riportato, sottolinea l'importanza di condurre i processi a temperatura ambiente, al fine di minimizzare l'impatto energetico.^[88]

“Design for Energy Efficiency: Energy requirements of chemical processes should be recognized for their environmental and economic impacts and should be minimized. If possible, synthetic methods should be conducted at ambient temperature and pressure.”

L’approccio olistico prevede che una reazione, condotta su piccola scala, per essere considerata ecosostenibile dovrebbe essere condotta a temperature inferiori a 70 °C.^[88] Di conseguenza, è stato valutato l’effetto della temperatura sulla metanolisi del BPA-PC in presenza del [C₁C₂OHMor][Im], ottenendo i risultati mostrati in Figura 51.

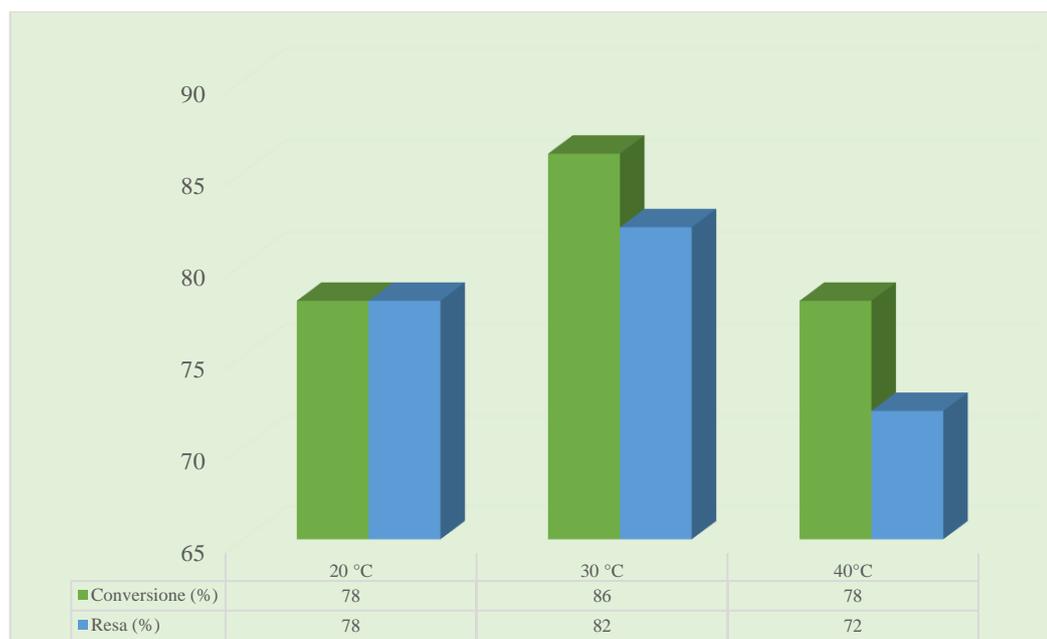


Figura 51: Effetto della temperatura sulla metanolisi del BPA-PC catalizzata dall’ [C₁C₂OHMor] [Im] (n_c:n_{or}=1:12). I valori di resa e conversione sono riproducibili entro ± il 3%.

Dai risultati ottenuti si osserva, che la temperatura ottimale è pari a 30 °C. Infatti, questo valore di temperatura consente di ottenere i valori di conversione e resa più elevati, mentre il processo condotto a 40 °C restituisce valori più bassi.

3.5. - EFFETTO DEL RAPPORTO 2-ME-THF/MEOH

Al fine di ottimizzare le condizioni di reazione e quindi di minimizzare le quantità di solvente utilizzate anche nel *work-up*, è stato indagato l'effetto della variazione del rapporto tra la massa del 2-Me-THF, utilizzato come agente di *swelling*, ed il metanolo ($m_{2\text{-Me-THF}}/m_{\text{CH}_3\text{OH}}$). Alla luce degli studi precedentemente descritti, sono state utilizzate le seguenti condizioni di reazione: 90 min, 30 °C, rapporto stechiometrico $n_c/n_{ur}=1:12$, 2 g di BPA-PC. Nelle indagini precedenti il rapporto $m_{2\text{-Me-THF}}/m_{\text{CH}_3\text{OH}}$ era pari a 6:2. Nella Figura 52 sono mostrati i risultati ottenuti.

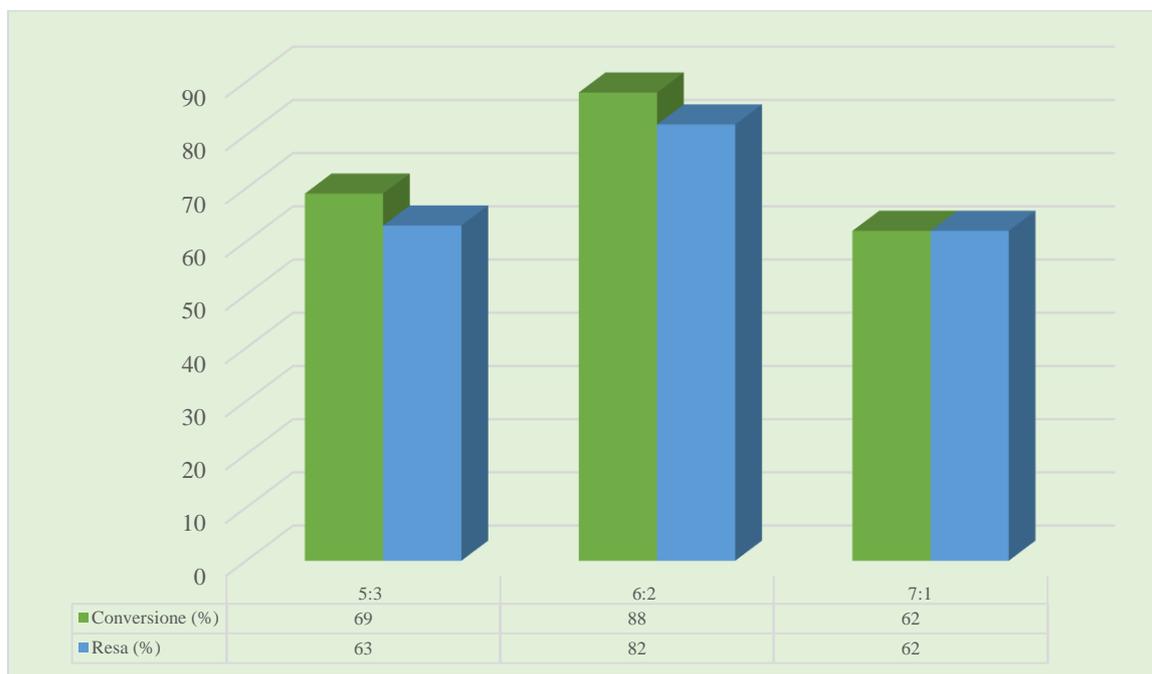


Figura 52: Metanolisi del PC, condotta a diversi rapporti di 2-Me-THF/MeOH. I valori di resa e conversione sono riproducibili entro \pm il 3%.

Secondo i risultati ottenuti, è evidente che il miglior rapporto 2-Me-THF/MeOH è pari a 6:2. Evidentemente, nel caso in cui il rapporto 2-Me-THF/MeOH è 5:3, la quantità di 2-Me-THF non è sufficiente da indurre il massimo dello *swelling* del polimero. Tale processo è altamente rilevante, in quanto rende più accessibile al nucleofilo i gruppi carbonilici del polimero. D'altra parte nel caso in cui il rapporto 2-Me-THF/MeOH è pari a 7:1, probabilmente non vi è abbastanza nucleofilo per lo stesso processo.

3.6. - EFFETTO DELLA NATURA DEL NUCLEOFILO

Mediante la solvolisi del BPA-PC si ottengono i dialchilcarbonati, oltre al BPA. I dialchilcarbonati presentano una bassa tossicità e sono caratterizzati da un basso impatto ambientale, per cui si possono utilizzare come solventi. Inoltre, grazie alla loro velocità di evaporazione vengono usati nel *coating*. Vengono inoltre utilizzati come alternative ai solventi clorurati, ai diesteri ed ai detergenti a base di tensioattivi. Il dimetilcarbonato è il dialchilcarbonato più utilizzato. Grazie alle caratteristiche che lo rendono un ottimo solvente è utilizzato in un ampio *range* di applicazioni: nel settore automobilistico, poiché è costituente delle vernici, nella formulazione di prodotti per la casa e per la persona e di presidi sanitari e fitosanitari, anch'esso è utilizzato nel *coating*.^[89] In letteratura sono riportate varie metodologie di sintesi degli dialchilcarbonati. Il riciclo del BPA-PC mediante solvolisi offre, quindi, un'opportunità per l'ottenimento di queste specie in modo sostenibile, anche perché la loro sintesi classica prevede l'utilizzo del fosgene, reagente altamente tossico. D'altra parte il recupero dei dialchilcarbonati permette di minimizzare il rifiuto generato nel processo di riciclo del PC. Alla luce di quanto detto, oltre alla metanolisi, sono stati condotti i processi di etanolisi, propanolisi, butanolisi e glicolisi del BPA-PC. Le condizioni di reazione utilizzate sono quelle precedentemente ottimizzate: 90 min, 30 °C, rapporto $n_c/n_{ur}=1:12$, 2 g di PC e rapporto $m_{2-Me-THF}/m_{CH_3OH}=6:2$. I risultati sono mostrati in Figura 53.

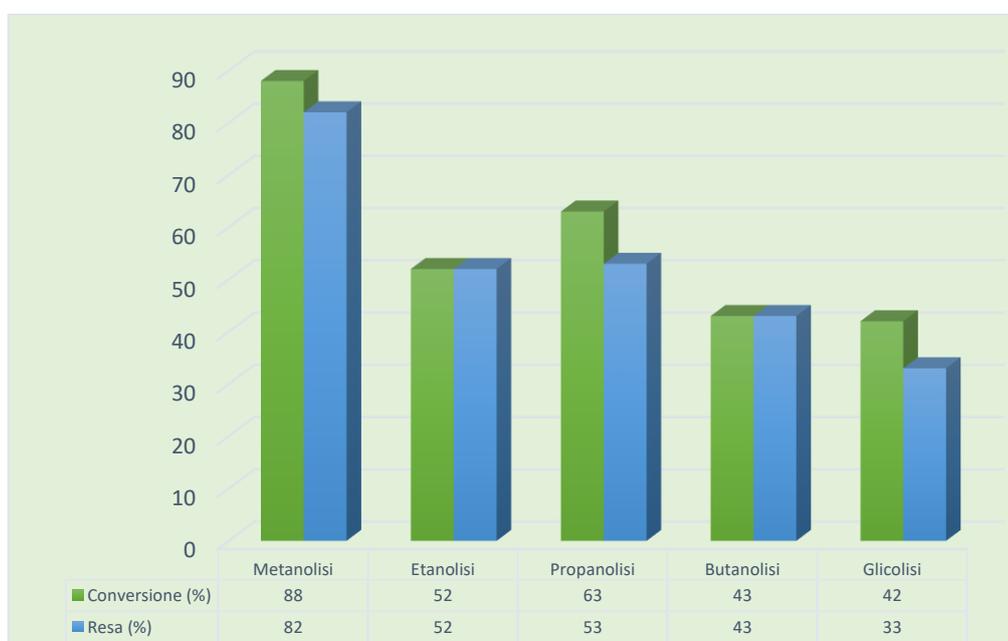


Figura 53: Conversione e resa dei processi di solvolisi del PC, utilizzando differenti nucleofili. I valori di resa e conversione sono riproducibili entro \pm il 3%.

L'andamento generale dei risultati, mostra che aumentando l'ingombro sterico dell'alcol i valori di conversione e resa diminuiscono. Inoltre, nel caso dell'etanolisi e della glicolisi il catalizzatore presentava una solubilità parziale nel mezzo solvente. I dati ottenuti potrebbero essere anche spiegati considerando la viscosità del nucleofilo usato. I valori di viscosità dei nucleofili sono riportati nella Tabella 5.

Tabella 5: Valori di viscosità degli alcol utilizzati nella solvolisi

Nucleofilo	Viscosità (mPa s)
Metanolo	0.55
Etanolo	1.09
Propanolo	1.95
Butanolo	2.53
Glicole etilenico	21

All'aumentare della viscosità diminuiscono i valori di conversione e resa del processo in esame. Questo è conforme all'influenza negativa della viscosità sulla cavitazione, che rende più difficile la formazione delle bolle di cavitazione. L'andamento riportato è in accordo con quanto precedentemente riportato in letteratura per la solvolisi del BPA-PC condotta utilizzando il $[\text{Ch}]_3[\text{PO}_4]$ come catalizzatore.^[86a]

3.7. - ANALISI SECONDO L'APPROCCIO OLISTICO

Il progetto CHEM 21 mira ad aumentare l'ecosostenibilità dei processi chimici.^[87] A questo scopo, l'approccio usato dal progetto CHEM 21 è di tipo olistico e questo permette di operare in modo più critico. L'approccio olistico prevede di utilizzare un *toolkit*, consentendo di valutare lo stato dell'arte di ciascuna trasformazione, di identificare punti critici nelle metodologie, di indurre il miglioramento del processo e di creare un pensiero critico e indirizzato verso la sostenibilità.

Il *toolkit* è suddiviso in livelli con complessità crescente man mano che dalla sintesi di laboratorio ci si sposta allo *scale-up*, sino alla commercializzazione.

Il livello di interesse, in questo lavoro di tesi, è il livello zero. Il livello zero è stato sviluppato per l'analisi delle reazioni condotte su piccola scala. L'analisi al livello zero utilizza grandezze come la resa, la conversione e la selettività per valutare l'ecosostenibilità del processo. A queste

grandezze sono associate degli indicatori di colore diverso, utilizzati come indici di sostenibilità: un indicatore verde per valori >89%, un indicatore giallo per valori compresi tra 70–89% e un indicatore rosso per valori <70%.^[87]

In questo lavoro, il livello zero dell'approccio olistico è stato applicato per le reazioni di metanolisi catalizzate dai seguenti TSIL: [TMG][Im], [TMG][Succ], [C₁C₂OHPyrr][Succ], [C₁C₂OHPyrr][Im], [C₁C₂OHPip][Im], [(C₂OH)₂DABCO][Im]₂, [C₂₂₂C₂OHN][Im], [C₁C₂OHMor][Im], [C₁C₂OHMor][Succ] e [C₁C₂OHMor]₃[PO₄]. La metanolisi è stata condotta usando le seguenti condizioni di reazione 120 min, 30°C, potenza pari a 50 W, rapporto stechiometrico n_c/n_{ur} = 1:12 ed un rapporto m_{2-Me-THF}/m_{CH₃OH} pari a 6:2.

Tabella 6: Analisi olistica relativa alla metanolisi del BPA-PC.

Catalizzatore	Conversione	Resa	Selettività
[TMG][Im]	●	●	●
[TMG][Succ]	●	●	●
[C ₁ C ₂ OHPyrr][Succ]	●	●	●
[C ₁ C ₂ OHPyrr][Im]	●	●	●
[C ₁ C ₂ OHPip][Im]	●	●	●
[(C ₂ OH) ₂ DABCO][Im] ₂	●	●	●
[C ₂₂₂ C ₂ OHN][Im]	●	●	●
[C ₁ C ₂ OHMor][Im]	●	●	●
[C ₁ C ₂ OHMor][Succ]	●	●	●
[C ₁ C ₂ OHMor] ₃ [PO ₄]	●	●	●

La conversione, la resa e la selettività sono state calcolate usando le seguenti equazioni:

$$Conversione = \frac{massa\ PC\ iniziale\ (g) - massa\ PC\ restante\ (g)}{massa\ PC\ iniziale\ (g)} * 100 \quad (2)$$

$$Resa = \frac{\text{massa (g) BPA ottenuto}}{\text{massa (g) BPA teorico}} * 100 \quad (3)$$

$$Selettività = \frac{Resa}{Conversione} * 100 \quad (4)$$

Applicando il livello zero dell'approccio olistico, si osserva che i catalizzatori con gli indicatori migliori sono il [TMG][Im], il [C₁C₂OHPyrr][Im], il [C₂₂₂C₂OHN][Im] ed il [C₁C₂OHMor][Im]. Inoltre, questi catalizzatori presentano l'indicatore verde per la selettività e questo indica che il prodotto quasi totalmente ottenuto è quello desiderato.

3.8. - TOSSICITÀ DEI CATALIZZATORI

L'approccio *green* alla pianificazione di un processo raccomanda vivamente di ridurre o eliminare l'uso di sostanze pericolose. Progettare le sostanze da utilizzare in modo da ridurre il pericolo è la via più efficace da percorrere.

A questo scopo, in questo lavoro di tesi sono stati utilizzati TSIL idrofilici al fine di ridurre la tossicità degli stessi. Inoltre, dopo aver identificato i catalizzatori migliori, nel dettaglio il [C₁C₂OHMor][Im], il [C₂₂₂C₂OHN][Im] e il [TMG][Im], la loro citotossicità è stata determinata utilizzando cellule dell'epitelio mammario umano quali le HB2, e le hTERT-RPE-1, cellule epiteliali del pigmento retinico umano. La tossicità è stata determinata mediante il saggio MTT e i risultati sono riportati in Figura 54.

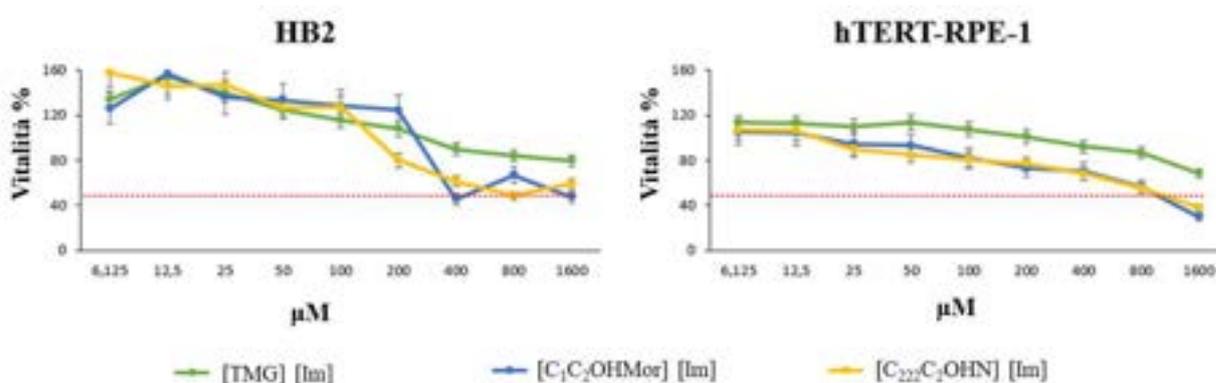


Figura 54: Vitalità delle cellule dopo il trattamento con il [C₁C₂OHMor][Im], il [C₂₂₂C₂OHN][Im] e la [TMG][Im].

È dunque evidente che la vitalità cellulare dipende dalla concentrazione dei TSIL. Inoltre, il loro effetto sulla vitalità si esplica ad alte concentrazioni. Dall'analisi delle curve di vitalità è stato possibile ottenere i valori di IC_{50} , ovvero le concentrazioni che inibiscono la crescita del 50% delle cellule. In Figura 55 sono riportati i valori di IC_{50} .

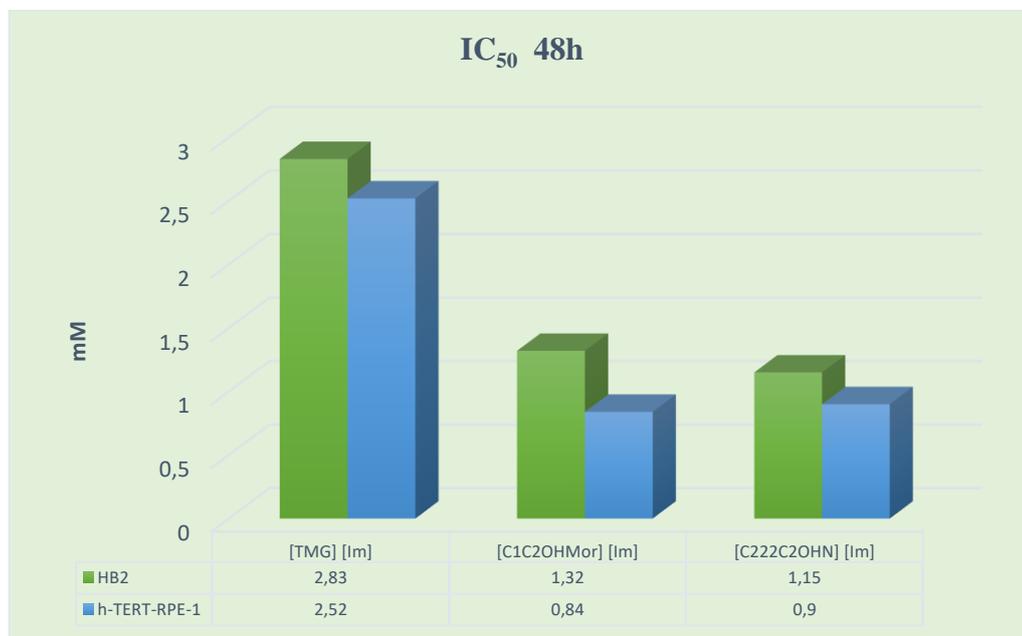


Figura 55: Valori di IC_{50} per i seguenti TSIL $[C_1C_2OHHMor][Im]$, $[C_{222}C_2OHN][Im]$, $[TMG][Im]$.

Dai valori di IC_{50} è chiaro che la tossicità dei TSIL considerati è bassa, specialmente per il $[TMG][Im]$. Dai risultati riportati è evidente che la struttura del catione ha un ruolo fondamentale nel determinare la tossicità del liquido ionico. Comunque, tutti i catalizzatori usati, presentano valori di IC_{50} dell'ordine di 10^{-3} M e possono, quindi, essere considerati innocui.

3.9. - INDAGINE MECCANICISTICA

I dati precedentemente riportati in letteratura^[86a] per la metanlisi del BPA-PC catalizzata da sali di colinio, dimostrano che il carattere basico dell'anione e il gruppo ossidrilico presente nel catione sono alla base dell'attivazione del processo di depolimerizzazione. L'anione coordina il protone del nucleofilo, aumentandone la nucleofilia, mentre il catione attraverso il gruppo ossidrilico interagisce tramite legame a idrogeno con il carbonile del polimero aumentandone l'elettrofilia. In Figura 56 è riportato il meccanismo di reazione, riportato in letteratura.^[82]

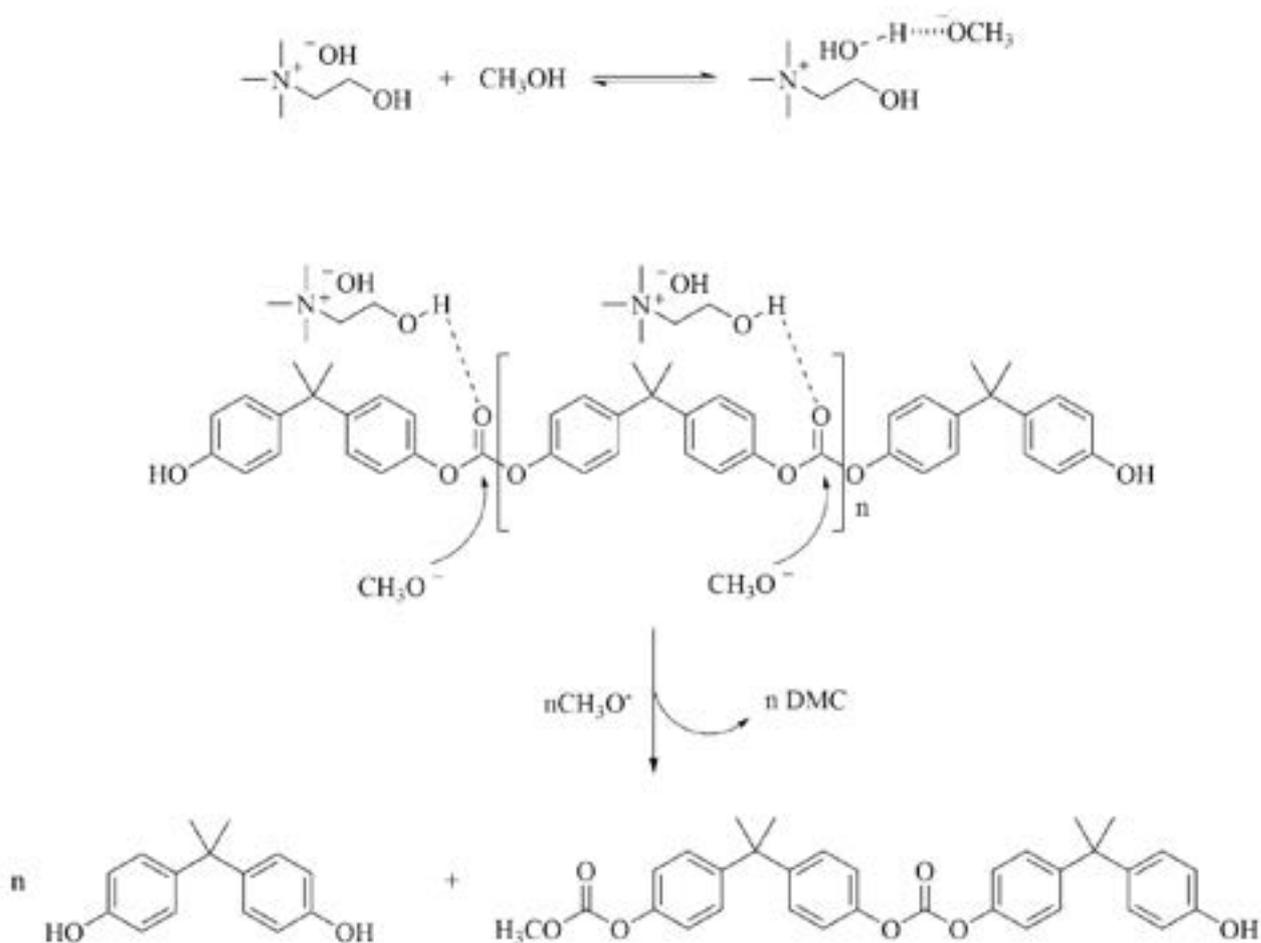


Figura 56: Meccanismo di reazione proposto per la metanlisi del BPA-PC catalizzata dal [Ch][OH]

Allo scopo di verificare se il meccanismo discusso in precedenza fosse operante anche in questo caso, la metanolisi del BPA-PC è stata condotta utilizzando i catalizzatori riportati in Figura 57.

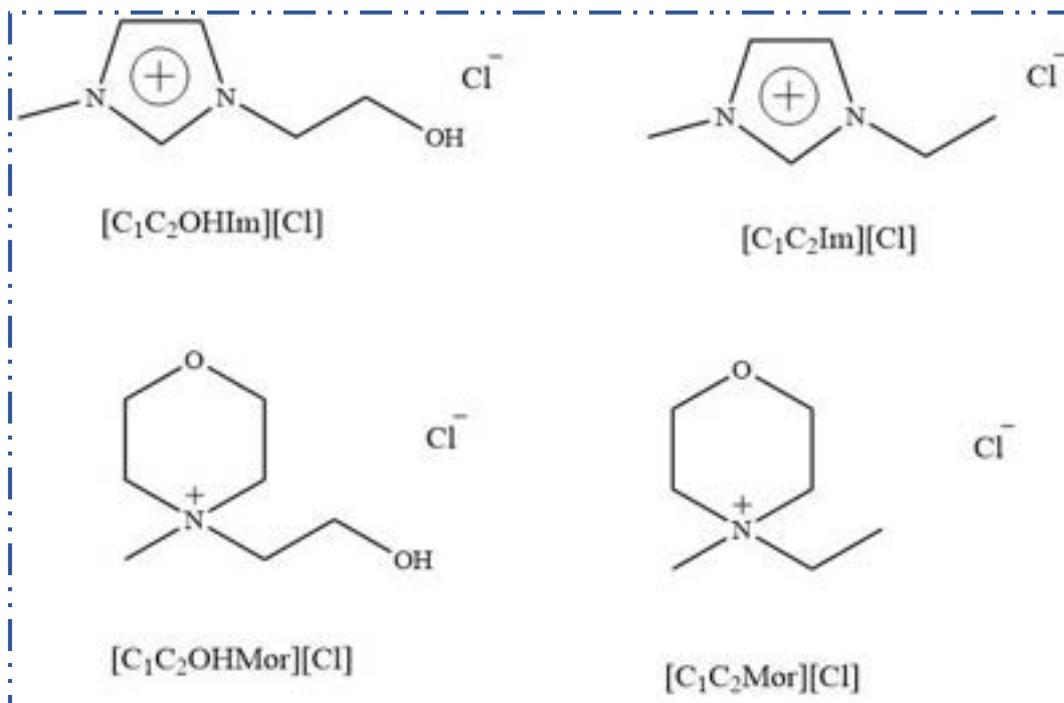


Figura 57: Catalizzatori utilizzati nella metanolisi del BPA-PC

Purtroppo, per i TSIL a base di imidazolio non è stato possibile sintetizzare i corrispondenti imidazolati, in quanto l'anione imidazolato è sufficientemente basico da deprotonare il catione imidazolio, favorendo la formazione del carbene. La scelta dei sali di imidazolio era dovuta al fatto di voler verificare se l'acidità del protone sul C2 dello ione imidazolio fosse sufficiente a catalizzare il processo in esame.

D'altro canto, il confronto tra il $[C_1C_2OHOHMor][Im]$ e il $[C_1C_2Mor][Im]$ può permettere di valutare il ruolo svolto dal gruppo ossidrilico presente in catena laterale. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 58.

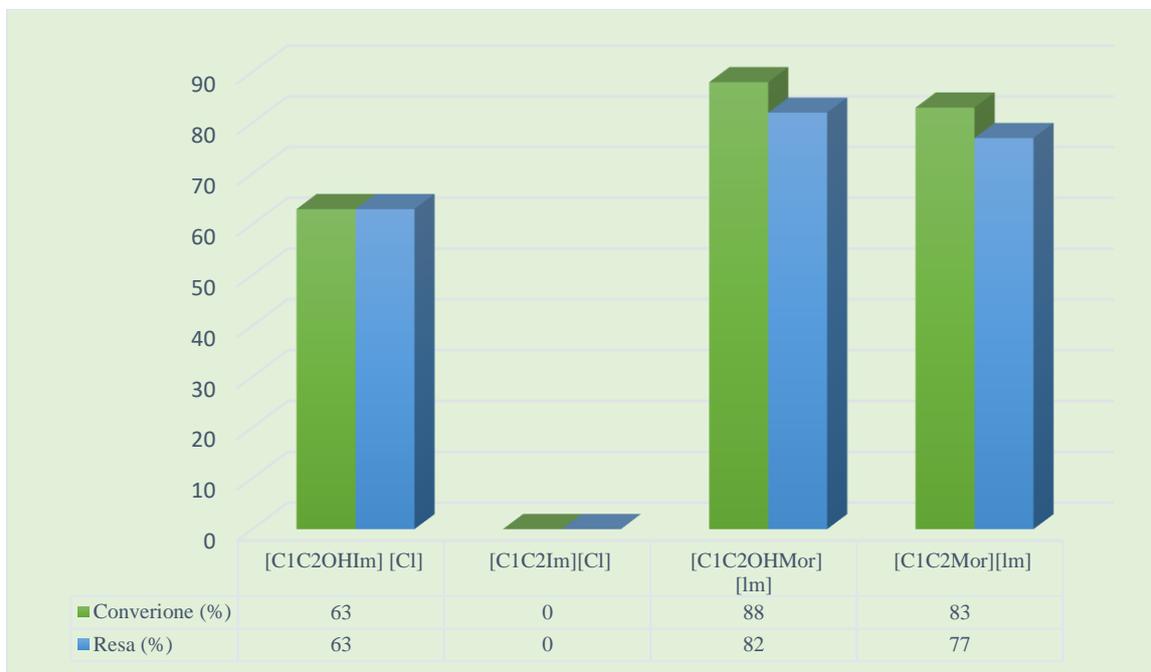


Figura 58: Confronto dei dati di conversione e resa per la metanoli catalizzata dai seguenti TSIL, $[C_1C_2Im][Cl]$, $[C_1C_2OHIm][Cl]$, $[C_1C_2Mor][Im]$, $[C_1C_2OHOHMor][Im]$. I valori di resa e conversione sono riproducibili entro \pm il 3%.

L'analisi dei risultati dimostra che il $[C_1C_2Im][Cl]$ non è in grado di catalizzare il processo in esame. Tuttavia, in presenza del gruppo ossidrilico in catena laterale per il $[C_1C_2OHIm][Cl]$, i valori di conversione e resa sono superiori al 60%. Questo risultato permette di escludere un'azione catalitica svolta dall'H-2 dallo ione imidazolio, ma conferma il ruolo svolto dall'ossidrilico in catena laterale.

Nel caso dei sali di morfolinio, il catalizzatore è risultato particolarmente efficiente anche in assenza del gruppo ossidrilico in catena laterale. Il valore di conversione risulta leggermente più basso nel caso del $[C_1C_2Mor][Im]$, ma il valore di resa aumenta in presenza del $[C_1C_2OHOHMor][Im]$.

Alla luce dei risultati ottenuti, è stato ipotizzato che il $[C_1C_2OHMor][Im]$ possa comportarsi come un catalizzatore trifunzionale, in cui anche l'ossigeno eterociclico contribuisce ad aumentare la nucleofilia dell'alcol, secondo lo schema riportato in Figura 59:

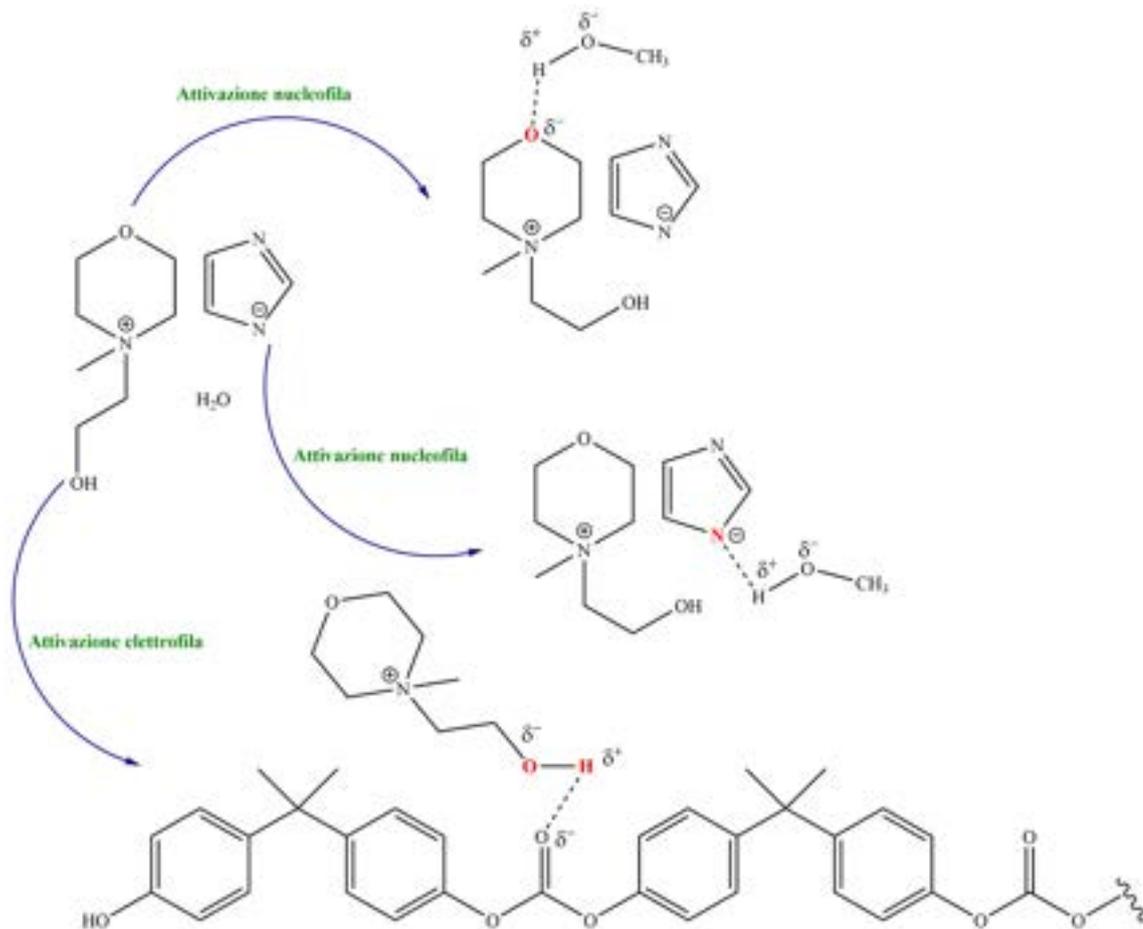


Figura 59: Meccanismo di reazione per la metanólisi del BPA-PC catalizzata dal $[C_1C_2OHMor][Im]$

Allo scopo di verificare l'ipotesi precedente, la metanolisi del BPA-PC è stata condotta anche in presenza del $[C_1C_2OHPip][Im]$. I risultati sono riportati in Figura 60.

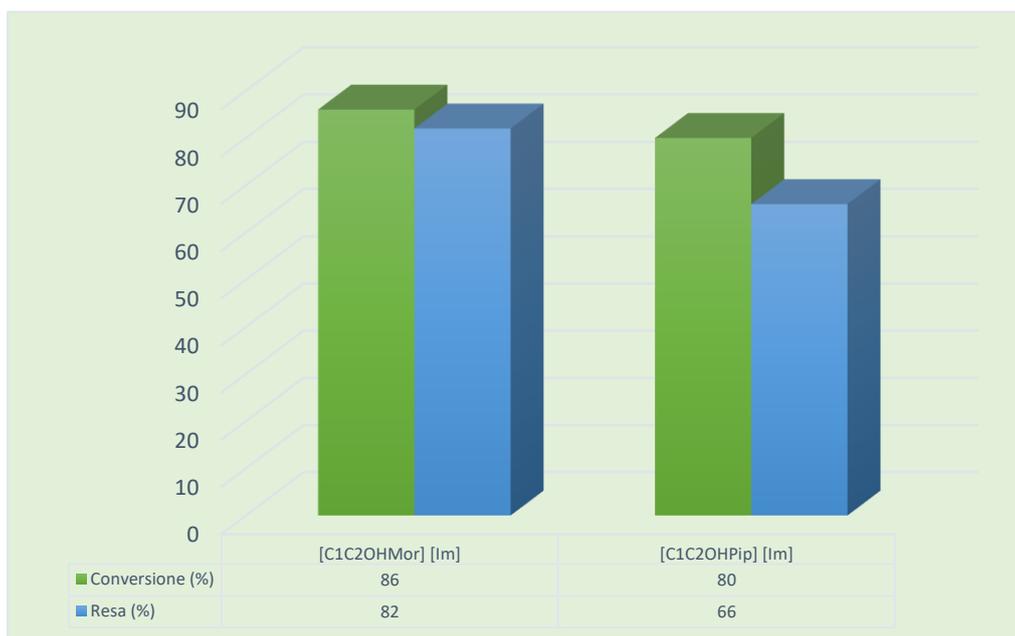


Figura 60: Confronto dei dati di conversione e resa per la metanolisi catalizzata dai seguenti TSIL, il $[C_1C_2OHMor][Im]$ ed il $[C_1C_2OHPip][Im]$. I valori di resa e conversione sono riproducibili entro \pm il 3%.

Come è possibile osservare, l'ultimo catalizzatore utilizzato dà valori di conversione leggermente inferiori rispetto a quelli ottenuti in presenza del $[C_1C_2OHMor][Im]$. Tuttavia, i valori di resa risultano significativamente più bassi. Questo indica che i due catalizzatori presentano efficacia paragonabile nel favorire la formazione degli oligomeri, ma il $[C_1C_2OHMor][Im]$ è molto più efficiente nel promuovere l'ottenimento del BPA dagli oligomeri, sottolineando l'importanza della presenza dell'ossigeno eterociclico.

3.10. - RICICLO DEL CATALIZZATORE

Un aspetto importante nello studio di questo tipo di processi è rappresentato dalla possibilità di riutilizzare il catalizzatore. A questo scopo, due tra i migliori catalizzatori identificati in questo lavoro di tesi, il $[C_1C_2OHMor][Im]$ ed il $[TMG][Im]$, dopo il primo ciclo, sono stati recuperati dalla fase acquosa, mediante evaporazione a pressione ridotta del solvente e riutilizzati. Purtroppo, in entrambi i casi, al secondo ciclo, il catalizzatore risulta inattivo. Di conseguenza utilizzando il $[C_1C_2OHMor][Im]$ si è condotta una reazione nelle stesse condizioni utilizzate nel processo di depolimerizzazione, ma in assenza del polimero, al fine di valutare l'eventuale degradazione del catalizzatore. A fine processo il catalizzatore è stato recuperato ed è stata eseguita un'analisi 1H NMR. Nello spettro NMR, riportato in Figura 61, risultano evidenti segnali di prodotti secondari, probabilmente provenienti dalla degradazione del catalizzatore, che potrebbero spiegare la mancata efficienza nel ciclo successivo.

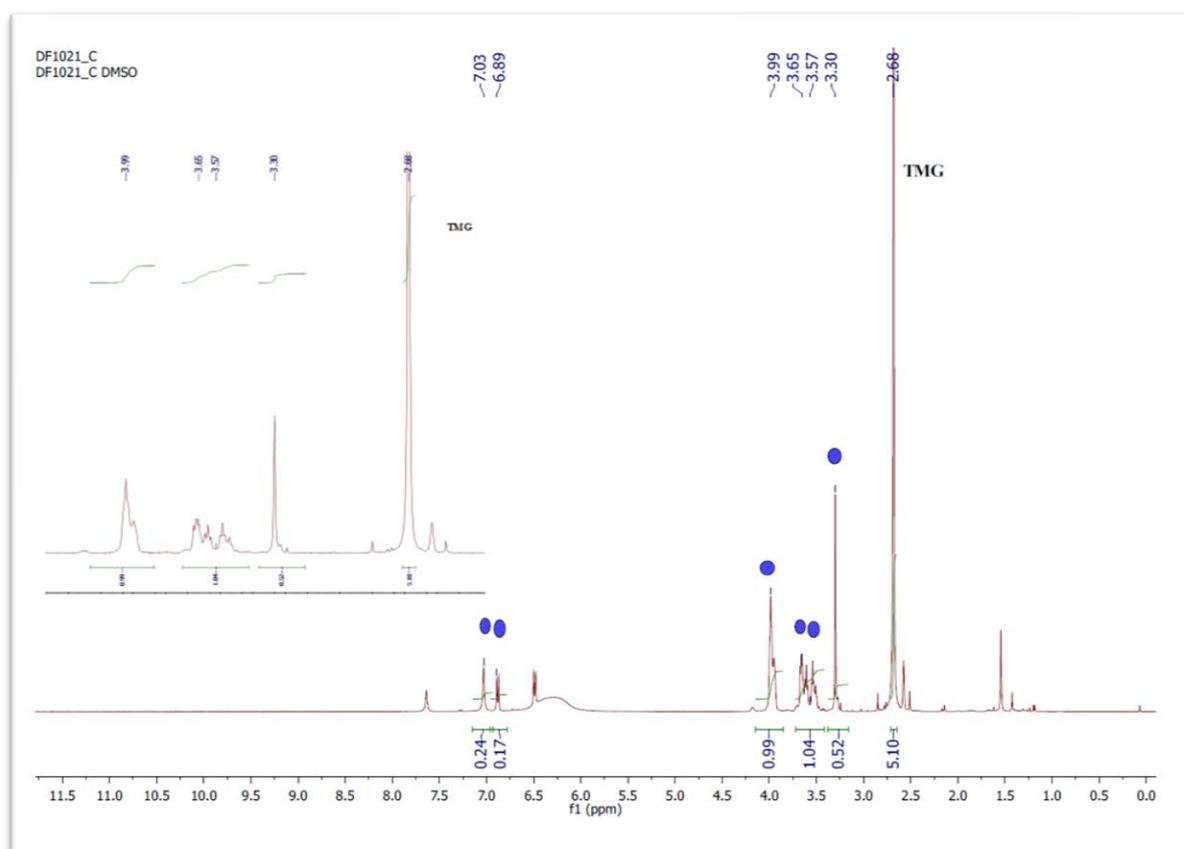


Figura 61: Spettro 1H NMR della sonicazione del $[C_1C_2OHMor][Im]$ in assenza del BPA-PC.

3.11. - CAMPIONI REALI

Al fine di completare lo studio sulla depolimerizzazione del policarbonato, il catalizzatore più efficiente, il $[C_1C_2OHMor][Im]$, è stato testato per la metanolisi di campioni reali quali un DVD ed una lastra di policarbonato. Tale metanolisi è stata condotta nelle seguenti condizioni: tempo e temperatura di reazione rispettivamente di 90 min e di 30 °C e con una potenza di 50 W, rapporto stechiometrico $n_c/n_{ur} = 1:12$ ed un rapporto $m_{2-Me-THF}/m_{CH_3OH}$ pari a 6:2, ottenendo i risultati riportati in Figura 62.

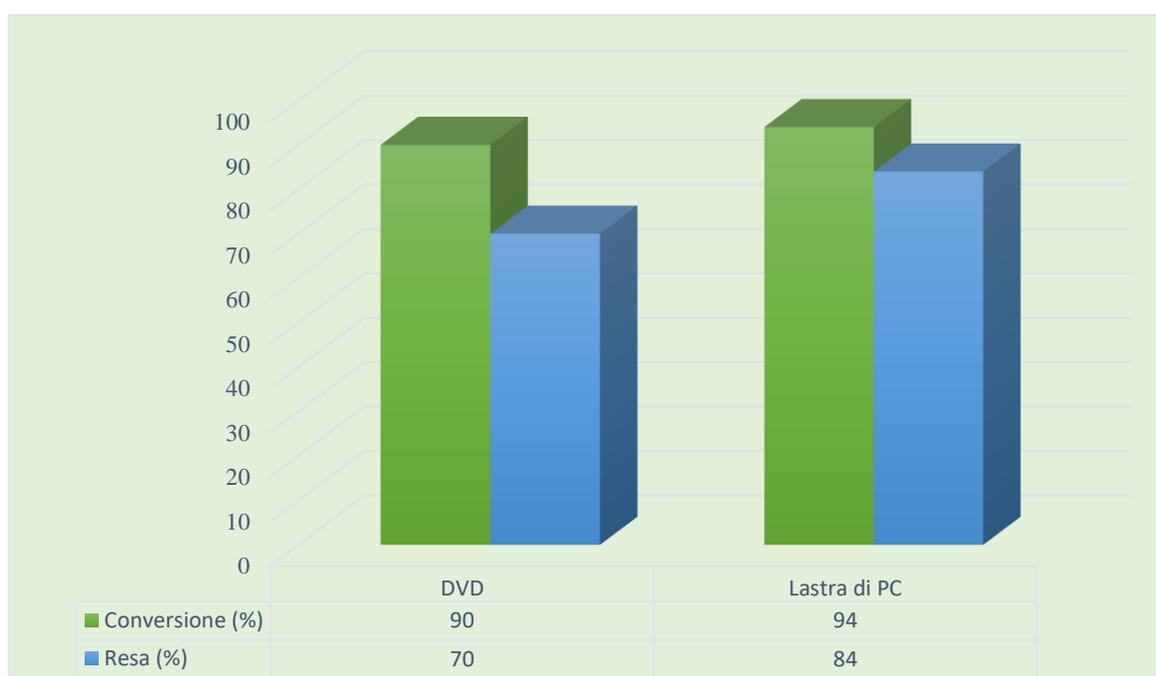


Figura 62: Valori di conversione e resa per la metanolisi di campioni reali, catalizzata dal $[C_1C_2OHMor][Im]$. I valori di resa e conversione sono riproducibili entro \pm il 3%.

Come è possibile osservare dai dati riportati in Figura 61, il catalizzatore risulta efficiente anche nella depolimerizzazione dei campioni reali. Infatti, in entrambi i casi i valori di conversione risultano superiori al 90% e nel caso della lastra di PC, la resa è addirittura superiore a quella ottenuta nel caso del campione commerciale. Al fine di stabilire la purezza del BPA ottenuto sono eseguite delle analisi 1H NMR, poiché nei campioni reali sono spesso presenti additivi. Nelle Figure 64 e 65 sono riportati rispettivamente gli spettri 1H NMR del DVD e della lastra.

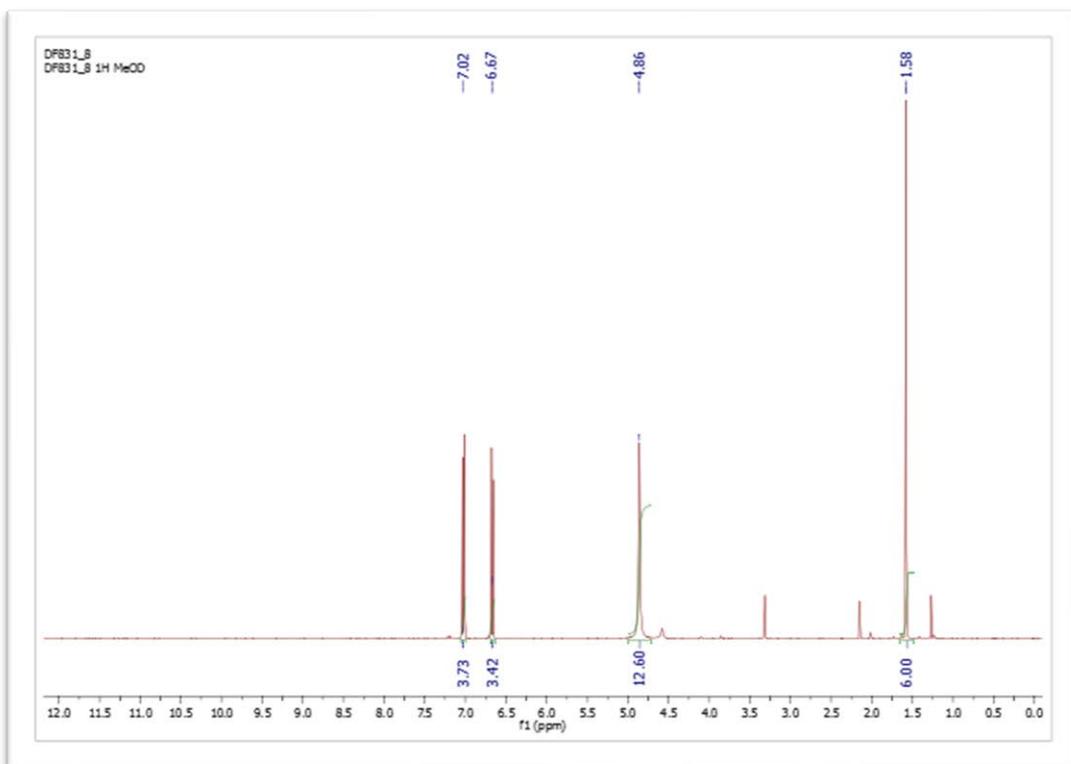


Figura 64: Spettro ^1H NMR del BPA ottenuto dalla metanolisi del DVD

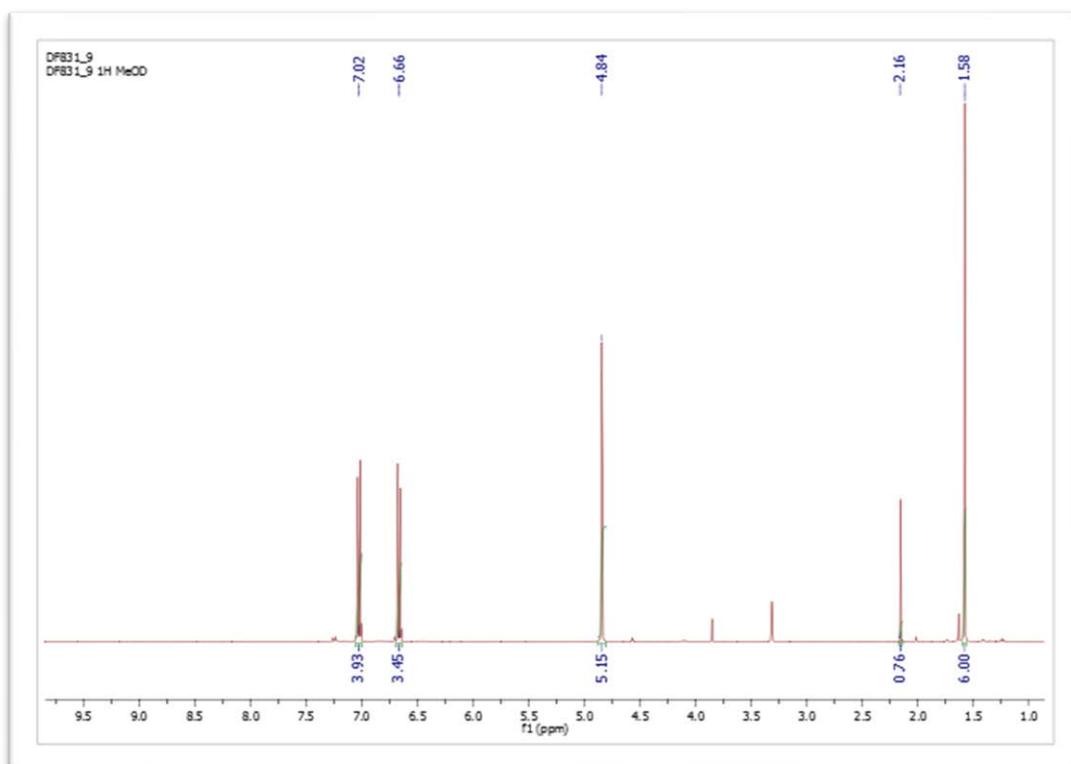


Figura 65: Spettro ^1H NMR del BPA, ottenuto dalla metanolisi della lastra di policarbonato

In entrambi, i casi gli spettri NMR evidenziano la presenza del solo BPA, a indicazione del fatto che, anche a partire da campioni reali, il monomero si ottiene con un buon livello di purezza.

4. - CONCLUSIONI

La plastica è un materiale che offre diversi vantaggi come la versatilità ed il basso costo; queste caratteristiche lo rendono un materiale ubiquitario. Infatti, la domanda di plastica e la quantità di plastica prodotta è in continuo aumento. ^[4] Parallelamente ai vantaggi forniti dall'uso della plastica, emerge il problema derivante dall'inquinamento da materiale plastico. Ad oggi, i rifiuti plastici vengono maggiormente dismessi nelle discariche e solo una minima parte di questi viene riciclata. Le crescenti preoccupazioni relative all'ambiente, associate all'accumulo di rifiuti da plastica ha indotto la ricerca a trovare metodologie che minimizzino questo tipo di rifiuto e che promuovano un'economia circolare.

In questo contesto, si inserisce la depolimerizzazione delle plastiche mediante solvolisi. L'obiettivo di questa tesi è stato quello di condurre la solvolisi del polycarbonato (BPA-PC) al fine di ottenere il monomero, ovvero il bisfenolo A. Uno degli obiettivi principali è stato quello di condurre la depolimerizzazione in modo sostenibile e secondo i principi della *Green Chemistry*. Al fine di realizzare tale scopo, sono stati utilizzati TSIL come catalizzatori e il loro utilizzo è stato coniugato all'irradiazione con ultrasuoni. I TSIL basici utilizzati presentano cationi, quali il [TMG⁺], il [C₁C₂OHPyr⁺], il [C₁C₂OHMor⁺], il [C₁C₂OHIm⁺], il [C₁C₂OHPIP⁺], [C₂₂₂C₂OHN⁺], il [C₁C₂Im⁺] ed il [C₁C₂OHIm⁺] ed anioni quali l'[Im⁻], il [Succ⁻], [Cl⁻] ed il [PO₄³⁻]. I catalizzatori più efficienti sono stati il [C₁C₂OHMor][Im], il [TMG][Im] ed il [C₂₂₂C₂OHN][Im].

Sulla scia dei principi della *Green Chemistry*, durante questo lavoro di tesi ci si è prodigati per ottimizzare le condizioni di reazione. Avvalendosi quindi dell'uso degli ultrasuoni, le condizioni di reazione ottimizzate hanno previsto una temperatura di reazione pari a 30 °C, un tempo di reazione di 90 min, un rapporto tra le moli di catalizzatore e le unità ripetitive di polimero pari a 1:12, una potenza di 50 W, ed un rapporto tra la massa del BPA-PC e la massa dell'agente di *swelling* pari a 2:6. Dalla solvolisi del BPA-PC, oltre al bisfenolo A, si ottengono i dialchilcarbonati, prodotti che hanno un'elevata importanza industriale. Al fine di promuovere l'ottenimento di differenti dialchilcarbonati in maniera sostenibile e minimizzando il rifiuto derivante dalle reazioni di depolimerizzazione, sono stati testati come solventi il metanolo, l'etanolo, il propanolo, il butanolo ed il glicole etilenico. I risultati ottenuti dimostrano che il solvente più efficiente è il metanolo, in quanto possiede una viscosità più bassa rispetto agli altri solventi utilizzati, e un minore ingombro sterico, che favoriscono il processo di cavitazione e l'attacco nucleofilo sul carbonile estereo del polimero. I risultati ottenuti hanno permesso di identificare il [C₁C₂OHMor][Im] come un catalizzatore trifunzionale. In questo catalizzatore,

l'ossidrilica in catena laterale promuove l'attivazione elettrofila del carbonile estereo, mediante legame idrogeno, mentre l'anione e l'ossigeno presente sull'anello eterociclo promuovono l'attivazione del nucleofilo.

Inoltre in linea con i principi della *Green Chemistry*, ci si è preoccupati di determinare la tossicità dei migliori catalizzatori, il [C₁C₂OHMor][Im], il [TMG][Im] e il [C₂₂₂C₂OHN][Im]. Dai risultati ottenuti, si osserva che questi TSIL presentano una bassa tossicità a supporto della scelta di cationi alifatici e altamente idrofilici nella progettazione del catalizzatore.

Questo lavoro di tesi ha ottenuto risultati promettenti nello sviluppo della solvolisi come processo sostenibile per il riciclo della plastica, inoltre i risultati ottenuti possono rappresentare un punto di partenza per la ricerca di ulteriori catalizzatori e condizioni via via sempre più sostenibili.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 - REAGENTI

Per la sintesi dei TSIL sono stati utilizzati i seguenti reagenti disponibili commercialmente 1,1,3,3-tetrametilguanidina, imidazolo, succinimide, lisina, glicina, pirrolidina, piperidina, DABCO, 1-metilmorfolina, 2-bromoetanolo, 1-metilimidazolo, 1-metil-3-etilimidazolo bromuro, trietilammina, acido fosforico, iodioetano. Per la solvolisi del BPA-PC sono stati utilizzati il 2-metiltetraidrofurano, il metanolo, l'etanolo, il propanolo, il butanolo, il glicole etilenico e l'acetato d'etile, ottenuti da fonti commerciali.

5.2 - STRUMENTI

Le reazioni sono state condotte mediante una sonda ad ultrasuoni (Branson Digital Sonifier 450, Danbury, Connecticut) collegata ad un sistema dotato di controllo della temperatura.

Gli spettri NMR sono stati registrati tramite uno spettrometro Bruker, operante a 300 MHz. Per determinare le funzioni di basicità di Hammett, gli spettri UV-vis sono stati acquisiti utilizzando uno spettrofotometro Beckmann DU 800, usando cuvette di quarzo aventi cammino ottico da 0.2 cm.

5.3 - SINTESI TSIL

5.3.1 - Alchilazione seguita da scambio anionico su resina

I seguenti TSIL: $[C_1C_2OHPyrr][Succ]$, $[C_1C_2OHPyrr][Im]$, $[C_1C_2OHPip][Im]$, $[C_1C_2OHMor][Im]$, $[C_{222}C_2OHN][Im]$, $[C_1C_2OHMor][Succ]$, $[C_1C_2OHMor]_3[PO_4]$, $[C_1C_2Mor][Im]$, $[(C_2OH)_2DABCO][Im]_2$ sono stati sintetizzati mediante la procedura di seguito descritta. In un pallone a due colli da 100 mL, viene solubilizzata l'ammina in acetonitrile (10 mL). In un secondo pallone da 50 mL, si solubilizza il 2-bromoetanolo in acetonitrile (10 mL). Quest'ultima soluzione viene aggiunta, goccia a goccia, alla soluzione dell'ammina. La soluzione ottenuta viene posta in atmosfera di argon, è scaldata a 70 °C sotto agitazione, per 24 ore. Dopo 24 ore, il solvente è allontanato mediante evaporazione a pressione ridotta. Il sale di bromuro ottenuto viene lavato con acetone, usando cinque porzioni da 5 mL mediante l'ausilio di irradiazione con ultrasuoni. Successivamente, si allontana l'acetone per evaporazione a pressione ridotta, ottenendo il sale desiderato.

Al fine di ottenere i TSIL, lo scambio dell'anione viene effettuato mediante resina a scambio anionico, usando una procedura precedentemente riportata in letteratura.^[90] In una colonna cromatografica sono stati posti 15.64 g di resina Amberlite IR-400. La resina è stata trattata

con una soluzione di idrossido di sodio al 10%. Quindi, è stato effettuato un lavaggio con acqua bidistillata fino a pH neutro dell'eluato. Successivamente, la soluzione del sale in una miscela di metanolo- acqua (70:30) è stata eluita attraverso la colonna. L'eluato è stato raccolto in una beuta contenente la quantità stechiometrica dell'acido coniugato dell'anione sciolto anch'esso nella miscela metanolo – acqua (70:30; v:v). La resina è stata lavata con la miscela metanolo-acqua fino a pH neutro dell'eluato. Il solvente viene allontanato per evaporazione pressione ridotta.

L'1-etil-3-metilimidazolio cloruro è stato preparato a partire dal bromuro corrispondente, mediante processo di scambio su resina.

5.3.2 - Caratterizzazione

N-metil-N-(2- idrossietil)-pirrolidinio succinimato

^1H NMR (300 MHz, D_2O) δ = 2.17 (s, 4H); 2.41 (s, 1H); 2.67 (s, 3H); 2.95 (m, 4H); 3.50 (m, 5H); 3.98 (m, 2H).

^{13}C NMR, (300 MHz, D_2O) δ = 21.0, 30.2, 31.7, 32.6, 48.7, 56.3, 65.2, 180.4, 183.4.

N- metil-N-(2- idrossietil)-pirrolidinio imidazolato

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 2.06 (s, 3H); 3.04 (m, 2H); 3.40 (t, 2H, J=6Hz); 3.51 (m, 3H), 3.84 (s, 1H), 5.16 (m, 3H), 6.74 (s, 2H), 7.21 (s, 1H).

^{13}C NMR, (300 MHz, DMSO) δ = 21.3, 48.3, 55.4, 64.5, 65.5, 124.1, 140.6

N- metil-N-(2-idrossietil)-piperidinio imidazolato

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 1.52 (m, 2H); 1.78 (m, 4H); 3.09 (s, 3H); 3.35 (m, 2H); 3.41 (m, 4H); 3.85 (s, 2H); 6.76 (s, 2H); 7.24 (s, 1H).

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) δ = 19.8, 21.0, 49.1, 54.3, 61.2, 64.8, 124.1, 140.7.

DABCO imidazolato

^1H NMR (300 MHz, D_2O) δ = 2.44 (t, 4H, J=6Hz); 3.59 (m, 4H); 4.02 (m, 12H); 7.00 (m, 4H); 7.63 (m, 2H)

^{13}C NMR, (300 MHz, CD_3OD) δ = 51.8, 55.5, 58.5, 67.0, 121.4, 135.3.

N-metil -N-(2-idrossietil)- morfolinio imidazolato

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 3.22 (s, 3H); 3.45 (m, 2H); 3.56 (m, 4H); 3.91 (m, 6H); 5.93 (s, 1H); 6.77 (s, 2H); 7.24 (s, 1H).

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) δ = 48.2, 54.4, 60.2, 60.3, 65.3, 124.5, 140.6

1- etil -3- metilimidazolio cloruro

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 1.40 (t, 3H, J=7 Hz); 3.87 (s, 3H); 4.21 (m, 2H); 7.79 (s, 1H); 7.89 (s, 1H); 9.51(s, 1H).

^{13}C NMR, (300 MHz, DMSO) $\delta = 20.3, 40.8, 49.2, 127.1, 128.8, 141.6$.

2-idrossietil-trietilammonio imidazolato

^1H NMR (300 MHz, DMSO) $\delta = 1.16$ (t, 9H, $J = 7$ Hz); 3.29 (m, 8H); 3.79 (m, 2H); 6.82 (m, 2H); 7.33 (s, 1H).

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) $\delta = 12.5, 57.9, 59.2, 63.4, 128.5, 144.6$.

N-(2-idrossietil)-N-metilimidazolio cloruro

^1H NMR (300 MHz, DMSO) $\delta = 3.71$ (t, 2H, $J = 5$ Hz); 3.88 (s, 3H); 4.25 (t, 2H, $J = 5$ Hz); 7.74 (s, 1H); 7.78 (s, 1H); 9.32 (s, 1H, exch.).

^{13}C NMR, (300 MHz, DMSO) $\delta = 36.0, 52.0, 59.7, 123.1, 123.6, 137.4$.

N-metil-N-(2-idrossietil)-morfolinio succinimide

^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) $\delta = 1.69$ (s, 2H); 1.93 (s, 1H); 2.56 (s, 3H); 2.78 (m, 2H); 2.92 (m, 3H); 3.28 (m, 5H); 4.13 (s, 3H)

^{13}C NMR, (300 MHz, CD_3OD) $\delta = 30.1, 33.4, 34.4, 48.2, 54.9, 60.3, 176.2, 180.9$

N-metil-N-(2-idrossietil)-morfolinio fosfato

^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) $\delta = 3.18$ (s, 3H); 3.40 (m, 2H); 3.53 (m, 4H); 3.86 (m, 6H).

^{13}C NMR, (300 MHz, DMSO) $\delta = 47.8, 54.6, 59.9, 60.2, 65.4$

N-metil-N-etil-morfolinio imidazolato

^1H NMR, (300 MHz, DMSO) $\delta = 1.22$ (s, 3H), 3.09 (s, 3H), 3.38 (s, 4H), 3.50 (q, 2H, $J = 6$ Hz), 3.88 (m, 4H), 6.45 (s, 1H), 6.82 (s, 1H), 7.34 (s, 1H).

^{13}C NMR, (300 MHz, DMSO) $\delta = 7.3, 45.2, 58.8, 59.7, 60.2, 123.6, 139.4$.

5.3.3. - Procedura generale per la reazione di neutralizzazione acido-base

I seguenti TSIL: [TMG][Succ], [TMG][Lys], [TMG][Gly] sono stati sintetizzati mediante reazione di neutralizzazione acido-base. In un pallone, da 50 mL viene solubilizzata la 1,1,3,3-tetrametilguanidina ($n = 0.017$ mol) in etanolo (10 mL). In un altro pallone, da 50 mL, si solubilizza in etanolo (10 mL) l'acido coniugato dell'anione ($n = 0.017$ mol). Quest'ultima soluzione è aggiunta, goccia a goccia, alla soluzione della 1,1,3,3-tetrametilguanidina. Per la sintesi del [TMG][Succ] la reazione è stata mantenuta in un bagno a 50°C per 4h. Per la sintesi del [TMG][Lys] e del [TMG][Gly], la reazione è stata mantenuta in un bagno a 40°C per 24 h. Successivamente si allontana il solvente per evaporazione a pressione ridotta.

5.3.4. - Caratterizzazione

Tetrametilguanidinio imidazolato

^1H NMR, (300 MHz, CD_3OD) $\delta = 2.76$ (s, 12H); 7.08 (s, 1H); 7.28 (m, 2H); 7.67 (s, 1H).

^{13}C NMR, (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 39.3, 121.9, 135.2, 167.5$.

Tetrametilguanidinio succinimidato

^1H NMR (300 MHz, D_2O) $\delta = 2.84$ (s, 12 H); 2.51 (s, 4 H).

^{13}C NMR (300 MHz, D_2O) $\delta = 31.4, 32.6, 39.0, 161.2, 178.9, 181.0$.

Tetrametilguanidinio lisinato

^1H NMR (300 MHz, D_2O) $\delta = 1.27$ (m, 2H); 1.51 (m, 4H); 2.80 (s, 1H); 2.84 (s, 12 H); 3.19 (t, 1H, $J_1 = 6\text{Hz}$).

^{13}C NMR, (300 MHz, D_2O) $\delta = 21.8, 27.4, 33.2, 38.8, 39.4, 55.5, 161.6, 182.1$.

Tetrametilguanidinio glicinato

^1H NMR, (300 MHz, D_2O) $\delta = 2.80$ (s, 12H), 2.90 (s, 2H), 3.22 (s, 2H) 3.67 (s, 2H).

^{13}C NMR, (300 MHz, D_2O) $\delta = 37.4, 39.0, 41.9, 45.1, 174.7, 175.7$.

5.4. - DETERMINAZIONE DELLA FUNZIONE DI HAMMETT DEI TSIL

Per calcolare la basicità dei liquidi ionici, è stata utilizzata la funzione di Hammett. La sonda utilizzata è il *p*-nitrofenolo. Le soluzioni del *p*-nitrofenolo e del TSIL sono state preparate in metanolo alla concentrazione di $2 \cdot 10^{-4}$ M.

La basicità viene calcolata utilizzando l'equazione (1):

L'argomento del logaritmo si calcola nel modo seguente, equazione 5:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{\epsilon}{\epsilon_i - \epsilon} \quad (5)$$

in cui ϵ_i è il coefficiente di estinzione molare del *p*-nitrofenato, ϵ è il coefficiente di estinzione molare del *p*-nitrofenolo in soluzione con il liquido ionico. I valori precedenti vengono determinati alla lunghezza d'onda di 388 nm.

5.5. - DEPOLIMERIZZAZIONE MEDIANTE SOLVOLISI

Le reazioni sono state effettuate in un becher di vetro, da 25 mL. Per ogni reazione, nel becher sono stati pesati 2 g di BPA-PC, 6 g di 2-Me-THF, 2 g di alcol, il catalizzatore è stato pesato in modo da rispettare un rapporto stechiometrico tra le moli di catalizzatore e di unità ripetitive nel polimero ($n_c:n_{ur}$) pari a 1:12. La punta della sonda ad ultrasuoni è sempre stata immersa a 0.5 cm dal menisco della soluzione. Terminato il tempo di reazione, la sospensione è stata filtrata a pressione ridotta. Il filtrato è stato successivamente trasferito in un pallone da 100 mL e concentrato per evaporazione a pressione ridotta. Il residuo ottenuto è stato sospeso in 20 mL di acqua, e la fase acquosa è stata estratta con 20 mL di acetato di etile. Infine, la fase organica è stata anidrificata su Na_2SO_4 anidro, filtrata per gravità ed evaporata a pressione ridotta. L'etanolisi, la propanolisi, la butanolisi e la glicolisi sono state condotte allo stesso modo della metanolisi, sopra descritta, mantenendo costante numero di moli del nucleofilo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Geyer, J. R. Jambeck and K. L. J. S. a. Law, **2017**, 3, e1700782.
- [2] R. C. Thompson, S. H. Swan, C. J. Moore and F. S. Vom Saal in *Our plastic age*, Vol. 364 The Royal Society Publishing, **2009**, pp. 1973-1976.
- [3] H. Chen, K. Wan, Y. Zhang and Y. Wang, **2021**, 14, 4123-4136.
- [4] A. L. Andrady and M. A. Neal, **2009**, 364, 1977-1984.
- [5] E. Antonakou, D. J. W. Achilias and B. Valorization, **2013**, 4, 9-21.
- [6] J. T. Bendler, *Handbook of polycarbonate science and technology*, CRC press, **1999**, p.
- [7] N. Voulvoulis, R. Kirkman, T. Giakoumis, P. Metivier, C. Kyle and V. Midgley in *EXAMINING MATERIAL EVIDENCE THE CARBON FINGERPRINT*, Vol. **2019**.
- [8] B. C. Gibb in *Plastics are forever*, Vol. Nature Publishing Group, **2019**.
- [9] D. K. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson and M. J. P. t. o. t. r. s. B. b. s. Barlaz, **2009**, 364, 1985-1998.
- [10] M. R. J. P. T. o. t. R. S. B. B. S. Gregory, **2009**, 364, 2013-2025.
- [11] C. J. Moore, **2008**, 108, 131-139.
- [12] A. L. Andrady, *Proceedings of the Plastic Debris Rivers to Sea Conference* **2005**.
- [13] a) A. L. Andrady, *Marine Pollution Bulletin* **2011**, 62, 1596-1605; b) R. E. Engler, *Environmental Science & Technology* **2012**, 46, 12302-12315.
- [14] M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband and T. S. Galloway, *Marine Pollution Bulletin* **2011**, 62, 2588-2597.
- [15] T. Romeo, B. Pietro, C. Pedà, P. Consoli, F. Andaloro and M. C. J. M. p. b. Fossi, **2015**, 95, 358-361.
- [16] E. L. Teuten, J. M. Saquing, D. R. Knappe, M. A. Barlaz, S. Jonsson, A. Björn, S. J. Rowland, R. C. Thompson, T. S. Galloway and R. J. P. t. o. t. r. s. B. b. s. Yamashita, **2009**, 364, 2027-2045.
- [17] M. A. Browne, T. Galloway, R. J. I. e. a. Thompson and Management, **2007**, 3, 559-561.
- [18] C. M. Rochman in *The complex mixture, fate and toxicity of chemicals associated with plastic debris in the marine environment*, Springer, Cham, **2015**, pp. 117-140.
- [19] L. S. Fendall and M. A. Sewell, *Marine Pollution Bulletin* **2009**, 58, 1225-1228.
- [20] P. G. Ryan, C. J. Moore, J. A. Van Franeker and C. L. J. P. T. o. t. R. S. B. B. S. Moloney, **2009**, 364, 1999-2012.
- [21] M. A. Browne, T. Galloway and R. Thompson, *Integrated environmental assessment and management* **2007**, 3, 559-561.
- [22] C. Arthur, J. Baker and H. Bamford in *Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects, and fate of microplastic marine debris, September 9-11, 2008*, Vol. **2009**.
- [23] a) M. Y. Azzarello and E. S. J. M. E. P. S. Van Vleet, **1987**, 37, 295-303; b) S. J. McCauley and K. A. Bjorndal, *Conservation Biology* **1999**, 13, 925-929; c) T. Wright, *The Journal of Development Studies* **2013**, 49, 1031-1032.
- [24] a) C. M. Boerger, G. L. Lattin, S. L. Moore and C. J. Moore, *Marine Pollution Bulletin* **2010**, 60, 2275-2278; b) L. A. Jantz, C. L. Morishige, G. L. Bruland and C. A. Lepczyk, *Marine Pollution Bulletin* **2013**, 69, 97-104.
- [25] a) F. E. Possatto, M. Barletta, M. F. Costa, J. A. Ivar do Sul and D. V. Dantas, *Marine Pollution Bulletin* **2011**, 62, 1098-1102; b) D. V. Dantas, M. Barletta and M. F. da Costa, *Environmental Science and Pollution Research* **2012**, 19, 600-606.
- [26] a) D. W. Laist, *Marine Pollution Bulletin* **1987**, 18, 319-326; b) J. G. B. Derraik, *Marine Pollution Bulletin* **2002**, 44, 842-852; c) S. C. Gall and R. C. Thompson, *Marine Pollution Bulletin* **2015**, 92, 170-179.
- [27] K. L. Raum-Suryan, L. A. Jemison and K. W. J. M. p. b. Pitcher, **2009**, 58, 1487-1495.
- [28] a) M. R. Gregory, *Marine Pollution Bulletin* **1996**, 32, 867-871; b) E. L. Teuten, S. J. Rowland, T. S. Galloway and R. C. Thompson, *Environmental Science & Technology* **2007**, 41, 7759-7764.
- [29] C. Zarfl and M. Matthies, *Marine Pollution Bulletin* **2010**, 60, 1810-1814.
- [30] J. A. Ivar do Sul and M. F. Costa, *Environmental Pollution* **2014**, 185, 352-364.

- [31] K. Ragaert, L. Delva and K. J. W. m. Van Geem, **2017**, *69*, 24-58.
- [32] S. C. Kosloski-Oh, Z. A. Wood, Y. Manjarrez, J. P. de Los Rios and M. E. J. M. H. Fieser, **2021**, *8*, 1084-1129.
- [33] D. Achilias, E. Antonakou, E. Koutsokosta and A. J. J. o. A. P. S. Lappas, **2009**, *114*, 212-221.
- [34] A. Hodzic in *Re-use, recycling and degradation of composites*, Woodhead Publishing, **2004**.
- [35] C. Maier and T. Calafut, **1998**, 11-25.
- [36] S. Dimitris and L. Achilias, *Recent advances in the chemical recycling of polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA)*, InTechOpen, **2012**, p.
- [37] P. Chancerel and S. J. W. m. Rotter, **2009**, *29*, 2336-2352.
- [38] P. Lettieri and S. M. Al-Salem, *Waste* **2011**, pp. 233-242.
- [39] J. Cui and E. J. J. o. h. m. Forsberg, **2003**, *99*, 243-263.
- [40] a) M. P. Aznar, M. A. Caballero, J. A. Sancho and E. Francés, **2006**, *87*, 409-420; b) S. Al-Salem, P. Lettieri, J. J. P. i. E. Baeyens and C. Science, **2010**, *36*, 103-129.
- [41] A. Rahimi and J. M. García, **2017**, *1*, 1-11.
- [42] D. E. Nikles, M. S. J. M. M. Farahat and Engineering, **2005**, *290*, 13-30.
- [43] G. S. Weeden, N. H. Soepriatna and N.-H. L. Wang, *Environmental Science & Technology* **2015**, *49*, 2425-2433.
- [44] Y.-B. Zhao, X.-D. Lv and H.-G. J. C. Ni, **2018**, *209*, 707-720.
- [45] D. S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A. A. Lappas and E. V. Antonakou, *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *149*, 536-542.
- [46] C. Gutiérrez, M. T. García, I. Gracia, A. de Lucas and J. F. Rodríguez, *Waste and Biomass Valorization* **2013**, *4*, 29-36.
- [47] a) D. S. Achilias, E. V. Antonakou, E. Koutsokosta and A. A. Lappas, **2009**, *114*, 212-221; b) J. A. Hadi, F. G. Najmuldeen, I. J. C. I. Ahmed and C. E. Quarterly, **2014**, *20*, 163-170.
- [48] E. Grossman, *Chasing Molecules: Poisonous Products, Human Health, and the Promise of Green Chemistry*, Island Press, **2009**, p.
- [49] a) J. Katajisto, T. T. Pakkanen, T. A. Pakkanen and P. J. J. o. M. S. T. Hirva, **2003**, *634*, 305-310; b) F. Liu, L. Li, S. Yu, Z. Lv and X. J. J. o. h. m. Ge, **2011**, *189*, 249-254.
- [50] a) M. C. Delpech, F. M. Coutinho and M. E. S. J. P. t. Habibe, **2002**, *21*, 155-161; b) S.-J. Chiu, S.-H. Chen and C.-T. J. W. M. Tsai, **2006**, *26*, 252-259; c) R. Balart, L. Sánchez, J. López, A. J. P. D. Jiménez and Stability, **2006**, *91*, 527-534.
- [51] G. Grause, K. Sugawara, T. Mizoguchi, T. J. P. D. Yoshioka and Stability, **2009**, *94*, 1119-1124.
- [52] M. J. M. P. W. Defosse, **2006**, *83*, 34-35.
- [53] A. Beale, *24th Annual world petrochemicals conference, Houston, Texas* **2009**, pp. 24-26.
- [54] G. P. Karayannidis, D. S. J. M. M. Achilias and Engineering, **2007**, *292*, 128-146.
- [55] S.-J. Chiu, C.-T. Tsai and Y.-K. J. e.-P. Chang, **2008**, *8*.
- [56] G. P. Tsintzou, D. S. J. W. Achilias and B. Valorization, **2013**, *4*, 3-7.
- [57] R. Piñero Hernanz, M. Cocero and J. García Serna, *Green Chemistry* **2005**, *5*, 380-387.
- [58] M. Watanabe, Y. Matsuo, T. Matsushita, H. Inomata, T. Miyake and K. Hironaka, *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 2157-2162.
- [59] H. Tagaya, K. Katoh, J.-i. Kadokawa and K. Chiba, *Polymer Degradation and Stability* **1999**, *64*, 289-292.
- [60] D. J. Adams, P. J. Dyson and S. J. Tavener, *Chemistry in alternative reaction media*, John Wiley & Sons, **2005**, p.
- [61] S. P. Costa, A. M. Azevedo, P. C. Pinto and M. L. M. J. C. Saraiva, **2017**, *10*, 2321-2347.
- [62] H. L. Chen, H. F. Kao, J. Y. Wang and G. T. J. J. o. t. C. C. S. Wei, **2014**, *61*, 763-769.
- [63] S. Stolte, M. Matzke, J. Arning, A. Bösch, W.-R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff and J. J. G. C. Ranke, **2007**, *9*, 1170-1179.
- [64] K. Egorova, M. Seitkalieva, A. Posvyatenko and V. Ananikov in *An unexpected increase of toxicity of amino acid-containing ionic liquids. Toxicol Res 4: 152–159, Vol. 2015*.
- [65] D. T. Sijm, J. L. J. B. N. A. Hermens and Developments, **2000**, 167-199.

- [66] J. Yu, S. Zhang, Y. Dai, X. Lu, Q. Lei and W. Fang, *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *307*, 73-81.
- [67] S. P. Ventura, A. M. Gonçalves, T. Sintra, J. L. Pereira, F. Gonçalves and J. A. J. E. Coutinho, **2013**, *22*, 1-12.
- [68] a) S. P. Ventura, C. S. Marques, A. A. Rosatella, C. A. Afonso, F. Goncalves, J. A. J. E. Coutinho and e. safety, **2012**, *76*, 162-168; b) A. Bado-Nilles, A.-O. Diallo, G. Marlair, P. Pandard, L. Chabot, A. Geffard, C. Len, J.-M. Porcher and W. J. J. o. H. M. Sanchez, **2015**, *283*, 202-210; c) S. P. Costa, P. C. Pinto, R. A. Lapa and M. L. M. J. J. o. H. M. Saraiva, **2015**, *284*, 136-142.
- [69] N. Ferlin, M. Courty, S. Gatard, M. Spulak, B. Quilty, I. Beadham, M. Ghavre, A. Haiß, K. Kümmerer and N. J. T. Gathergood, **2013**, *69*, 6150-6161.
- [70] E. Rorije, F. Germa, B. Philipp, B. Schink, D. J. S. Beimborn and Q. i. E. Research, **2002**, *13*, 199-204.
- [71] a) F. Atefi, M. T. Garcia, R. D. Singer and P. J. J. G. C. Scammells, **2009**, *11*, 1595-1604; b) K. M. Docherty, J. K. Dixon and C. F. J. B. Kulpa Jr, **2007**, *18*, 481-493.
- [72] Y. Deng, P. Besse-Hoggan, M. Sancelme, A.-M. Delort, P. Husson and M. F. C. J. J. o. h. m. Gomes, **2011**, *198*, 165-174.
- [73] N. N. Al-Mohammed, R. S. D. Hussen, T. H. Ali, Y. Alias and Z. J. R. A. Abdullah, **2015**, *5*, 21865-21876.
- [74] K. M. Docherty, M. V. Joyce, K. J. Kulacki and C. F. J. G. C. Kulpa, **2010**, *12*, 701-712.
- [75] J. H. Davis, James %J Chemistry letters, **2004**, *33*, 1072-1077.
- [76] R. A. O'Brien, A. Mirjafari, V. Jajam, E. N. Capley, A. C. Stenson, K. N. West and J. Davis Jr, **2011**, *52*, 5173-5175.
- [77] D. Chaturvedi, **2011**, *15*, 1236-1248.
- [78] A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Ntai, K. L. T. Tran, K. J. Weaver, D. C. Forbes and J. H. Davis, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 5962-5963.
- [79] M. C. Uzagare, Y. S. Sanghvi and M. M. J. G. C. Salunkhe, **2003**, *5*, 370-372.
- [80] L.-L. Lou, J. Zhang, H. Du, B. Zhao, S. Li, W. Yu, K. Yu and S. J. C. T. Liu, **2016**, *264*, 109-114.
- [81] F. Liu, Z. Li, S. Yu, X. Cui and X. J. J. o. h. M. Ge, **2010**, *174*, 872-875.
- [82] F. Liu, J. Guo, P. Zhao, M. Jia, M. Liu and J. Gao, *Polymer Degradation and Stability* **2019**, *169*, 108996.
- [83] F. Liu, L. Li, S. Yu, Z. Lv and X. Ge, *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *189*, 249-254.
- [84] X. Song, F. Liu, L. Li, X. Yang, S. Yu and X. Ge, *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *244-245*, 204-208.
- [85] T. J. Mason, *Advances in sonochemistry*, Elsevier, **1996**, p.
- [86] a) F. D'Anna, M. Sbacchi, G. Infurna, N. Dintcheva and S. Marullo, **2021**, *23*, 9957-9967; b) S. Marullo, F. D'Anna, C. Rizzo and R. Noto, *Ultrasonics Sonochemistry* **2015**, *23*, 317-323; c) S. Marullo, C. Rizzo, A. Meli and F. D'Anna, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7*, 5818-5826; d) S. Marullo, A. Meli and F. D'Anna, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 4889-4899.
- [87] C. R. McElroy, A. Constantinou, L. C. Jones, L. Summerton and J. H. J. G. C. Clark, **2015**, *17*, 3111-3121.
- [88] R. Sanghi and V. Singh, *Green chemistry for environmental remediation*, John Wiley & Sons, **2012**, p.
- [89] F. Mizia, M. Notari, F. Rivetti, U. Romano and C. J. C. E. I.-M.-. Zecchini, **2001**, *83*, 47-54.
- [90] I. Dinarès, C. Garcia de Miguel, A. Ibáñez, N. Mesquida and E. Alcalde, *Green Chemistry* **2009**, *11*, 1507-1510.