



CONFRONTO TRA LIQUIDI IONICI E DEEP EUTECTIC SOLVENT

I Deep Eutectic Solvent (DES) e i liquidi ionici (IL) sono due classi di solventi innovativi che hanno il potenziale per guidare la transizione ecologica. Sebbene siano diversi, essi condividono alcune caratteristiche di cui la più interessante è la loro modulabilità. Dalla loro prima apparizione in letteratura, i DES sono stati erroneamente presentati come nuovi IL. In questo articolo esaminiamo la relazione tra i due, evidenziandone le somiglianze, le differenze evidenti e la complementarità.

Introduzione

A partire dagli anni Duemila il tema della sostenibilità è diventato sempre più centrale tra i temi dell'opinione pubblica. Gli effetti sempre più evidenti del cambiamento climatico hanno portato ad una maggiore sensibilità al tema. In ambito chimico, i 12 principi della *green chemistry* rappresentano il primo passo verso l'attuale chimica sostenibile [1]. Nei processi chimici, i solventi sono fondamentali in molti settori industriali, con particolare rilievo nel settore delle vernici e dei rivestimenti. Questo settore rappresenta da solo circa il 46% dell'uso globale di solventi

seguito da quello farmaceutico, che rappresenta il 9% del consumo globale di solventi, con, a ruota, i settori degli adesivi (6%), degli inchiostri per stampanti (6%) e dei cosmetici (6%). Ad esempio, per l'industria farmaceutica l'uso di solventi organici può rappresentare fino al 56% dell'intera massa necessaria per la sintesi di un principio attivo farmaceutico [2]. In questo scenario, lo sviluppo di nuovi solventi sostenibili, preferibilmente di origine naturale, rappresenta un sfida più che mai attuale. La ricerca di nuovi solventi ha portato nei primi anni di questo secolo allo sviluppo dei liquidi ionici (ILs) come alter-

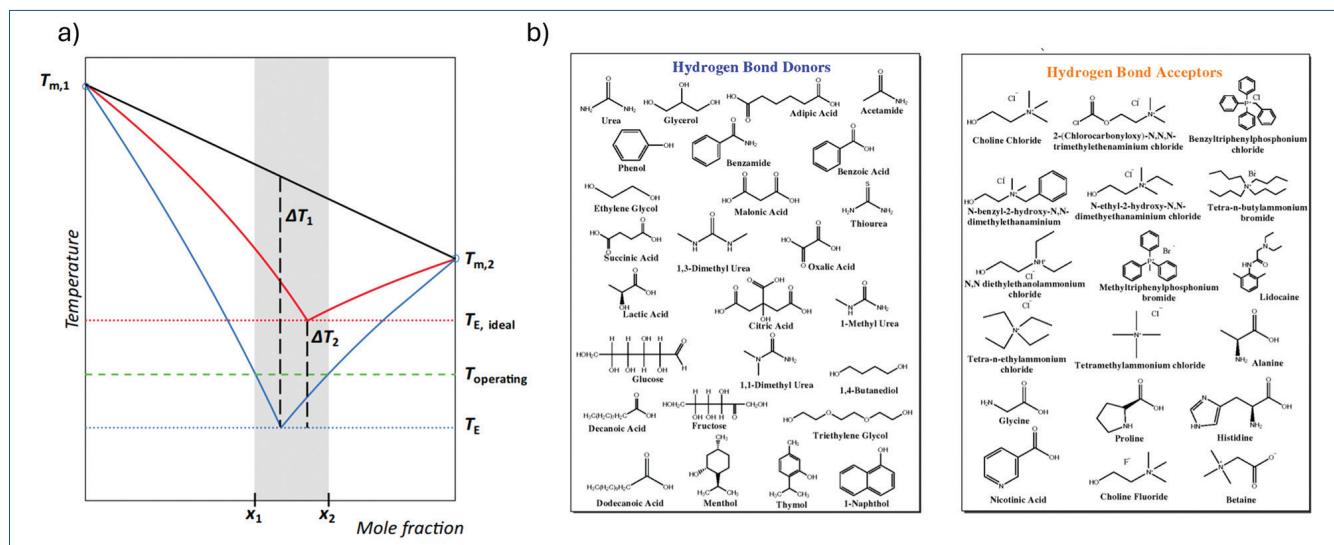


Fig. 1 - a) Diagramma di fase di un DES paragonato a quello di una miscele eutettica ideale; b) esempi di molecole accettatrici e donatrici di legame ad idrogeno

Ad Andrea Mezzetta è stato conferito il Premio alla Ricerca Junior 2025 del Gruppo Interdivisionale di Green Chemistry - Chimica Sostenibile della SCI

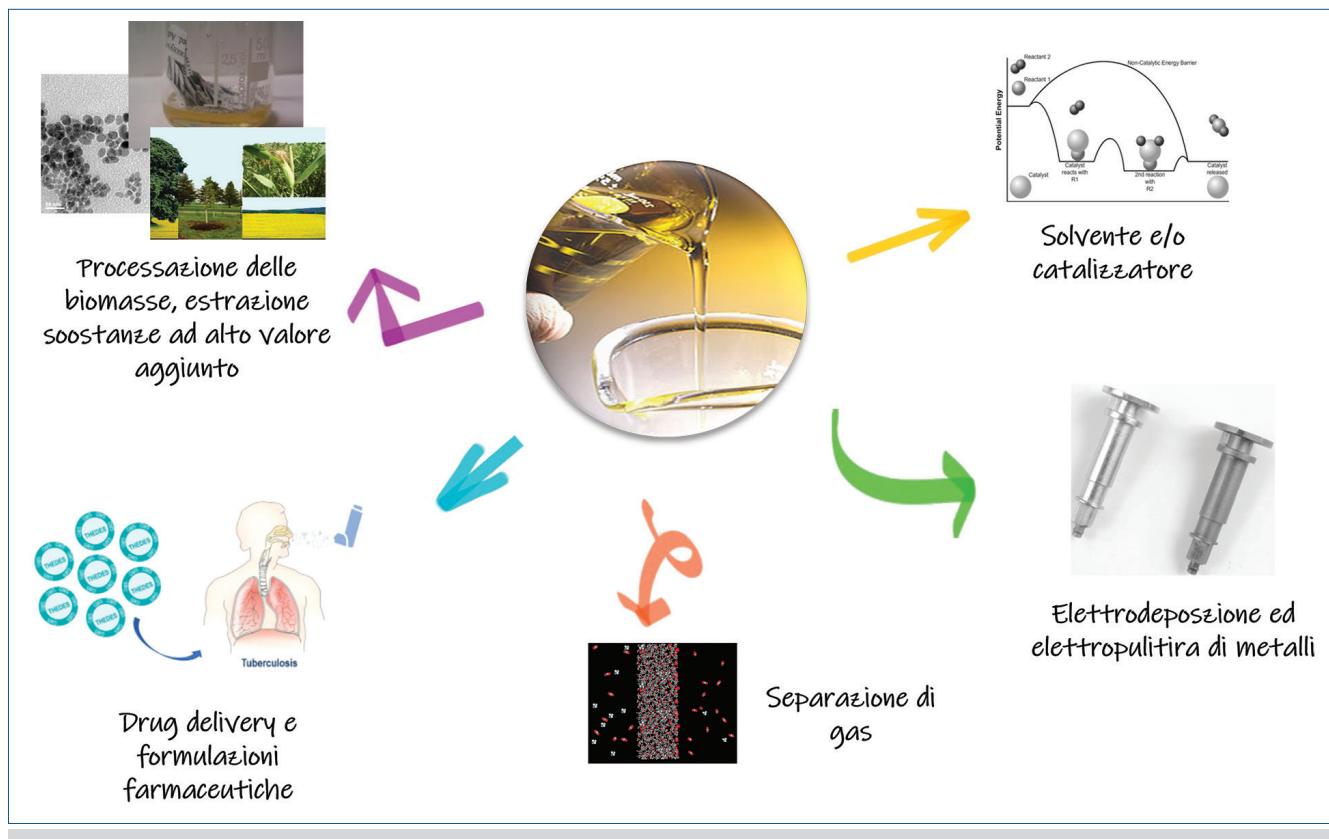
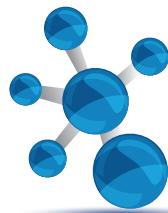


Fig. 2 - Applicazione di IL e DES

nativa sostenibile ai solventi organici tradizionali. Gli ILs sono dei sali con catione organico e anione organico o inorganico. Questi sali hanno delle peculiarità che inizialmente li rendevano dei solventi perfetti per la sensibilità dell'epoca. Infatti, la loro natura salina li rendeva estremamente sicuri in quanto non sono volatili e quindi non infiammabili, hanno un'elevata temperatura di degradazione, hanno un'elevata finestra elettrochimica ed un'ottima stabilità chimica. Dal punto di vista della sicurezza essi rappresentano l'ideale in quanto riducono l'esposizione per il lavoratore né possono incendiarsi ed esplodere in condizioni di lavoro anche estreme [3]. Con la sensibilità attuale invece, quelli che sono i loro punti forza hanno finito per trasformarsi in parte in difetti, talvolta gravi. Ad esempio la loro bassa volatilità li rende persistenti nell'ambiente e spesso poco biodegradabili [4]. Associata ad essi, per i liquidi ionici inizialmente impiegati, è stata riscontrata un'elevata tossicità. L'abbinamento di questi ultimi due aspetti ha sollevato una serie di critiche nei confronti di questa classe di solventi, addirittura superiore al loro iniziale entusiasmo. Nel 2004, Abbott *et al.* [5] introdussero per la prima volta il concetto di Deep Eutectic Sol-

vents (DES). Nei primi anni i DES non hanno attirato la stessa attenzione degli ILs. Recentemente però questa classe di solventi ha avuto un nuova rinascita spesso in contrapposizione con gli ILs. Essi, infatti, sono stati definiti come una nuova classe migliorata di ILs ma di fatto sono completamente differenti [6]. I DES sono delle miscele di due o più composti che mostrano una deviazione negativa del punto di fusione rispetto all'eutettico ideale (Fig. 1a). Questo permette di ottenere, a partire ad esempio da due solidi, un composto liquido che può essere utilizzato, tra le altre cose, come solvente. Alla base questa deviazione dell'idealità troviamo le forti interazioni tra un donatore ed un accettore di legame ad idrogeno (Fig. 1b) [7].

I DES possono quindi essere composti da molecole non ioniche e, come è facilmente intuibile, sono quindi molto differenti dagli ILs. L'unica caratteristica che li accomuna è però la modularità. Infatti, modificando la natura chimica del catione e dell'anione, per gli ILs, o degli accettori e donatori di legame ad idrogeno, per i DES, è possibile variare finemente le proprietà chimico-fisiche del mezzo per adattarlo all'applicazione. Questo aspetto è alla base del

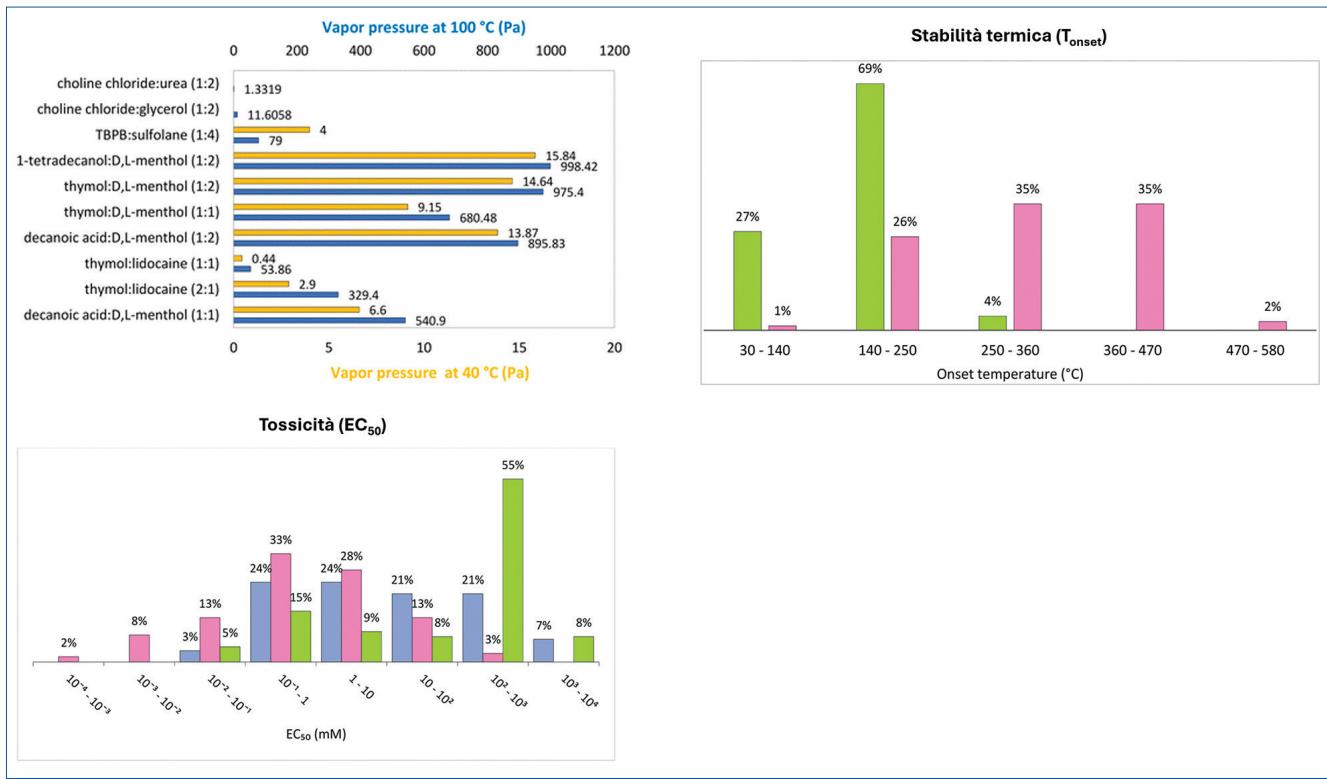


Fig. 3 - Tensione di vapore, stabilità termica e tossicità di ILs (rosa), DES (verdi) e solventi organici volatili (blu)

grande successo degli ILs e dei DES e che ha permesso di utilizzarli in un numero elevato di applicazioni Fig. 2 [6].

L'eccessiva esaltazione delle proprietà dei DES rischia di creare una sovraspettativa nei confronti di questa categoria di mezzi che potrebbe portare ad una successiva dannosa "delusione" che, come già successo con gli ILs, rischia di penalizzare in maniera poi immetitata questa classe di composti. Per questo motivo è di primaria importanza comprendere a pieno i limiti ed i pregi dei DES anche confrontandoli con i liquidi ionici.

Caratteristiche chimico-fisiche di ILs e DES

Analizzando le proprietà chimico-fisiche di IL e DES è possibile trovare le prime significative differenze tra queste classi di solventi. Nel 2023, in collaborazione con la prof.ssa Marrucho dell'Istituto Superior Técnico di Lisbona, abbiamo analizzato e confrontato la tensione di vapore, la stabilità termica e la tossicità di ILs e DES [8]. Data la loro natura salina, la maggior parte dei liquidi ionici aprotici ha un tensione di vapore pressoché trascurabile. Invece, osservando le tensioni vapore dei DES alle temperature di 40 e 100 °C (Fig. 3) si osserva come quella dei DES sia fortemente dipendente dalla natura dei suoi componenti.

In parallelo, analizzando la stabilità termica di 165 ILs e 56 DES si osserva come circa il 70% dei DES abbia una temperatura di degradazione compresa tra 140 e 250 °C, mentre per ILs il range è sensibilmente più elevato (tra 250 e 470 °C). Anche in questo caso la natura puramente salina degli ILs gioca un ruolo chiave, in quanto per i DES più che una vera e propria degradazione, si osserva un'evaporazione dei componenti. Infine, analizzando la tossicità dei DES, espressa come concentrazione efficace massima media (EC_{50}), si osserva come più della metà abbia un valore di EC_{50} compreso tra 102-103 mM ma anche che il 32% presenta un profilo di tossicità simile agli ILs. In aggiunta, si può osservare come il 21% degli ILs analizzati abbiano un profilo di tossicità in linea con quello dei DES e complessivamente il loro andamento è simile con quello dei solventi organici volatili [8]. L'analisi di questi dati mette in evidenza come ogni tipo di generalizzazione dovrebbe essere evitato per non creare eccessive aspettative nei confronti di entrambe le classi di solventi. Nello specifico, ogni sistema dovrebbe essere analizzato e comparato per ogni specifica applicazione per poter valutare l'effettivo contributo nel rendere il processo effettivamente più sostenibile.

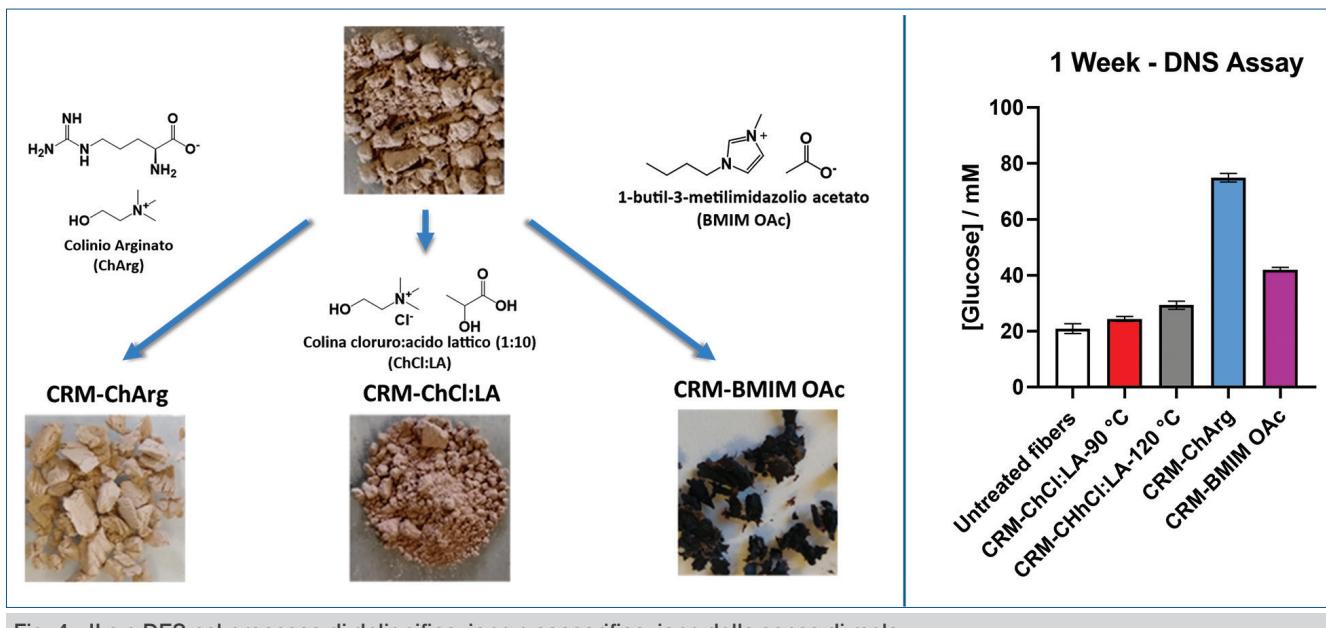
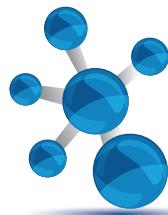


Fig. 4 - ILs e DES nel processo di delignificazione e saccarificazione della salsa di mela

ILs e DES nel trattamento e nella valorizzazione di scarti agroalimentari

Uno degli ambiti in cui gli ILs e i DES possono essere confrontati è nel trattamento delle biomasse. Entrambe le classi di solventi sono in grado di integrare e, in alcuni casi, di sciogliere le principali componenti dei materiali lignocellulosici, come cellulosa, emicellulosa e lignina. Per questo motivo abbiamo comparato l'efficacia di delignificazione del residuo di spremitura della mela selezionato i migliori DES e ILs. Da un'analisi della letteratura sono emersi il DES colina cloruro:acido lattico 1:9 ed gli ILs colina arginato e 1-butil-metilimidazolo acetato (Fig. 4) [9]. Sottoponendo a processo di saccarificazione enzimatica i diversi residui delignificati è possibile notare come la biomassa migliore sia quella ottenuta dopo trattamento con colina arginato (Fig. 4).

Sebbene tutti questi sistemi siano in grado di rimuovere la lignina, l'IL di origine interamente naturale colina arginato è stato l'unico in grado di rimuovere la frazione cerosa presente sulla biomassa ed effettivamente rimuovere la lignina. Questo esempio mostra chiaramente come sia di fondamentale im-

portanza valutare le performance e la sostenibilità caso per caso il miglior sistema senza partire da preconcetti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998, p. 30, by permission of Oxford University Press.
- [2] A. Jordan, H.F. Sneddon *et al.*, *Chem. Rev.*, 2022, **122**(6), 6749.
- [3] T. Welton, *Biophys. Rev.*, 2018, **10**, 691.
- [4] J. Zhang, C. Lu, *et al.*, *Curr. Pollution Rep.*, 2022, **8**, 556.
- [5] A.P. Abbott *et al.* *Chem. Commun.*, 2003, 70.
- [6] J.R. Sangoro *et al.*, *Chem. Rev.*, 2021, **121**(3), 1232.
- [7] J.A.P. Coutinho *et al.*, *J. Solution Chem.*, 2019, **48**, 962.
- [8] I.M. Marrucho, L. Guazzelli *et al.*, *Green Chem.*, 2023, **25**, 59.
- [9] L. Guazzelli *et al.*, *Front. Chem.*, 2023, **11**, 1270221.

Comparison between Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents

Deep eutectic solvents (DES) and ionic liquids (IL) are two classes of neoteric solvents which have the potential to drive the ecological transition. Although different entities, DES and IL share some attractive features, the most astonishing being their designer solvent nature. When first appeared in the literature, DES were wrongly presented as new IL. Herein, we look into the relationship between them, highlighting similarities, clear differences and complementarity in some aspects.