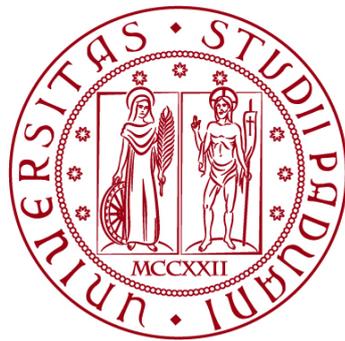


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE
Department Of Civil, Environmental and Architectural Engineering

Corso di Laurea in ingegneria per l'ambiente e il territorio



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA**

TESI DI LAUREA

**Funzionalizzazione dell'olio di vinacciolo con anidride
maleica per la preparazione di un prodotto green per la
refinizione delle pelli**

Relatrice: Prof.ssa Roberta Bertani

Correlatore: Prof. Paolo Sgarbossa

Laureanda: Laura Beatrice Moschetta

ANNO ACCADEMICO 2021-2022

Sommario

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	3
1.1- Morfologia della pelle	3
1.2- Componenti della pelle.....	4
1.3- Schema del ciclo di lavorazione del cuoio	13
CAPITOLO 2: SCOPO DELLA TESI	21
CAPITOLO 3: PARTE SPERIMENTALE	23
3.1- Materiali	23
3.2- Strumentazione.....	25
3.3- Reazioni.....	28
CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE	31
4.1- Caratterizzazione dei composti di partenza.....	31
4.2- La reazione con anidride maleica mediante riscaldamento tradizionale	35
4.3- Le reazioni in reattore a microonde.....	42
CAPITOLO 5: CONCLUSIONI	45
BIBLIOGRAFIA	47

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

1.1- Morfologia della pelle

La pelle è il materiale che riveste esternamente il corpo dell'animale. Essa ha l'importante ruolo di fungere da barriera protettiva, salvaguardando gli organi interni da batteri e virus provenienti dall'esterno. La pelle ha altre funzioni molto importanti, tra cui regolare la temperatura corporea, eliminare sostanze dannose per l'organismo e accumulare i grassi.

Morfologicamente, nella pelle si possono distinguere tre strati diversi: epidermide, derma e tessuto sottocutaneo. Lo strato più esterno e più recente è l'epidermide, nata dall'esigenza dei vertebrati di trattenere i liquidi del corpo, dopo il passaggio dalla vita acquatica a quella terrestre. Essa può essere suddivisa in cinque strati in base alla differenziazione delle cellule che la compongono: partendo dallo strato più esterno si ha, quindi, lo strato corneo, poi lo strato lucido, di seguito lo strato granuloso, dopo ancora lo strato spinoso e infine, più in profondità, lo strato basale o germinativo.

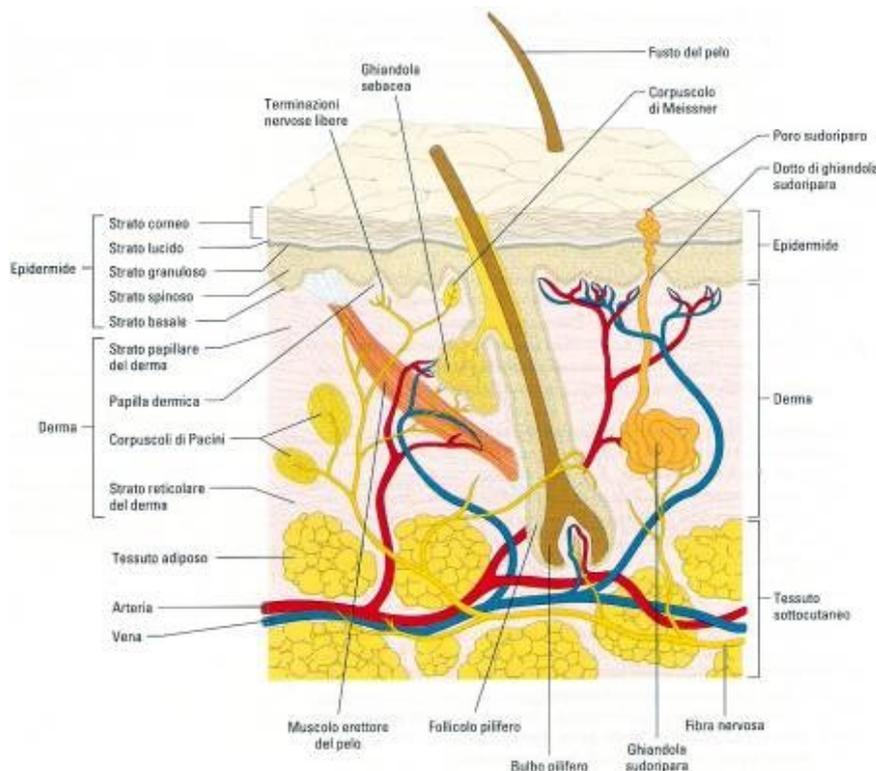


Figura 1: La pelle dei mammiferi. ¹

¹ Lezioni di tecnologia conciaria. http://www.galileiarzignano.edu.it/wsite/berto/intro_pelle.htm

Dal punto di vista chimico, l'epidermide è per lo più formata da un tipo particolare di proteine, chiamate cheratine. I peli sono una produzione dell'epidermide e sono formati da stelo e radice, la quale è infissa in una ripiegatura dell'epidermide, chiamata follicolo pilifero.

Sotto all'epidermide si trova il derma, lo strato più spesso e quello che rappresenta circa l'84% della pelle totale. È proprio il derma che, a seguito di precise lavorazioni, viene trasformata in cuoio. Questo strato si suddivide a sua volta in zona papillare e strato reticolare. Il primo, chiamato anche strato fiore, è più esterno ed è costituito da tessuto connettivo e da fibre sottili di collagene. Nel derma papillare si trovano le ghiandole sebacee e le ghiandole sudoripare. Le prime sono formate da cellule in grado di secernere grassi per mantenere adeguatamente lubrificato il pelo e la cute; le seconde provvedono a regolare la temperatura del corpo eliminando il sudore. Questo strato, una volta terminato il processo di concia, definisce quanto il prodotto finale, ovvero il cuoio, sia pregiato. Lo strato reticolare è formato da numerose fibre di collagene e fibre elastiche, disposte tutte nella stessa direzione. Questi fasci di fibre conferiscono resistenza fisica alla pelle.

Infine, l'ultimo strato, ossia quello più profondo, è denominato tessuto sottocutaneo o ipoderma e ha il ruolo di fissare la pelle alle varie parti del corpo. L'ipoderma è costituito da fibre di collagene e da adipe ed è ricco di grossi vasi sanguigni e nervi. Durante la lavorazione conciaria questa parte di pelle, come anche l'epidermide, viene eliminata, andando a costituire il cosiddetto "carniccio".

1.2- Componenti della pelle

Dal punto di vista chimico, la pelle è un sistema eterogeneo. Si prenda come esempio la pelle di vitello, la quale ha la seguente composizione:

Acqua 64%	Proteine 33%	Grassi 2%	Sostanze Minerali 0,5%	Altre Sostanze 0,5%
-----------	--------------	-----------	---------------------------	------------------------

Come si può notare, le proteine sono presenti in maniera consistente all'interno della pelle. Esse si classificano in due gruppi: il primo è costituito dalle proteine fibrose, ovvero il **collagene**, le **cheratine**, l'**elastina** e la **reticolina**, che provvedono alla morfologia strutturale del tessuto; mentre il secondo è costituito dalle proteine globulari, comprendenti le proteine non strutturate, che invece si occupano del processo vitale del tessuto.

catene polipeptidiche parallele. La percentuale di cisteina all'interno delle cheratine ne determina una diversa resistenza della struttura agli agenti chimici e fisici. Ad esempio, se è presente un'alta percentuale di cisteina, come nel pelo, allora la struttura sarà molto resistente agli agenti chimici; viceversa, se l'aliquota è bassa, come nell'epidermide, la degradazione del materiale sarà veloce. Le cheratine sono insolubili in acqua e molto resistenti all'azione di acidi e basi. Ciononostante, queste proteine vengono facilmente destabilizzate attraverso agenti riducenti e ossidanti, i quali sono capaci di rompere i ponti -S-S- tra le catene. È proprio questo il processo che viene impiegato per eliminare i peli e l'epidermide dalla pelle in fase di lavorazione conciaria. Il collagene, essendo che non contiene cisteina, non subisce alcuna degradazione.

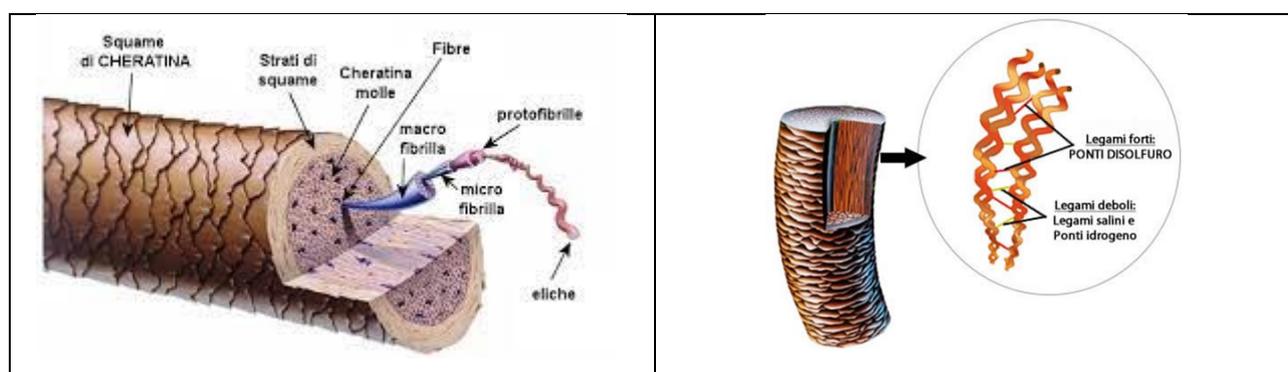


Figura 4: La struttura di un pelo. ⁴

L'**elastina** è una proteina molto flessibile, che influenza l'elasticità e la resilienza di molti tessuti del corpo. Essa è presente in quantità pari all'1-2% nella pelle e si dispone attorno alle fibre di collagene formando degli anelli. Questa proteina è particolarmente resistente ad attacchi di agenti chimici e biochimici ma anche ad attacchi di acidi e basi. L'elastina è formata da molecole di tropoelastina, un monomero che si dispone in fibre elastiche e che forma le cosiddette fibrille, ovvero le unità fondamentali di questa proteina. Questa proteina ha un ruolo molto importante nella pelle conciata. Infatti, come dimostrato da alcuni studi condotti da Ornes e Roddy in uno studio del 1960, «la rimozione del tessuto elastico produce una riduzione della fermezza, pienezza e levigatezza del fiore, mentre provoca un incremento della resistenza alla trazione e dello strappo al punto»⁵. Un aspetto ancora più rilevante messo in luce da questi studi riguarda il comportamento del cuoio dopo l'estensione. A questo proposito, infatti, si evince che un campione di cuoio, privato del tessuto elastico, si deforma decisamente meno rispetto ad uno stesso campione contenente l'intera aliquota di elastina. Dunque, quest'ultima non è in grado di rendere il cuoio più elastico, come invece viene comunemente pensato. In realtà, la deformazione permanente dopo estensione è una caratteristica tipica di tutte le sostanze aventi proprietà viscoelastiche, quali la pelle. Queste qualità sono dovute al

⁴ Istituto Giglio. <https://www.istitutogiglio.it/la-cheratina-2/>

⁵ Giovanni Manzo, *Chimica e tecnologia del cuoio*, pag.47.

fatto che, quando questo materiale viene deformato, una parte dell'energia di deformazione viene dissipata sotto forma di calore. A causa di questa perdita di energia, le fibre di collagene, dopo deformazione, non riescono più a recuperare la loro forma originale, causando così una deformazione permanente.

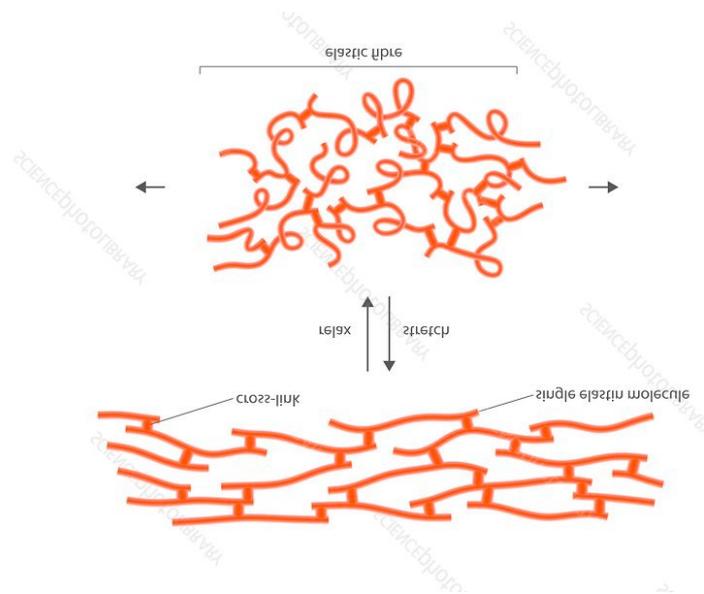


Figura 5: Disposizione delle fibre di elastina a riposo e in estensione.⁶

La **reticolina** forma un reticolo molto fine attorno alle fibre di collagene. Essendo, tuttavia, molto difficile da separare dalle stesse, questa proteina ha da sempre sollevato dubbi fra gli studiosi riguardo alla sua reale identità. La differenza principale rispetto al collagene è la maggiore aliquota di grasso contenuta nella reticolina.

⁶ Science Photo Library. *Structure of Elastin*. (2016).

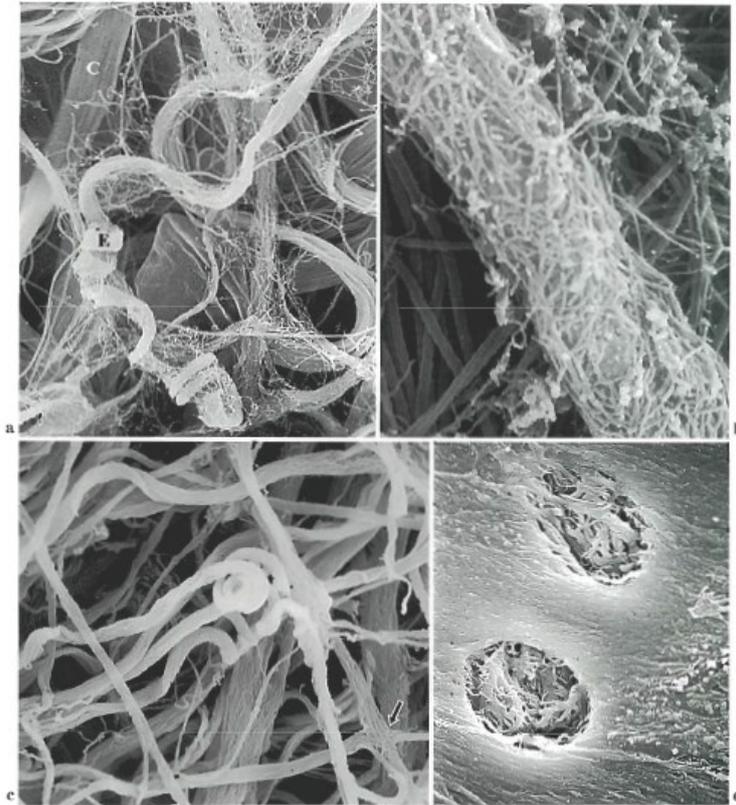


Figura 6: La forma e la disposizione delle fibre di collagene osservate da SEM. a. Fibre di collagene a forma di cordone ombelicale impigliate nel tessuto sottocutaneo umano (il tessuto sottocutaneo è lo strato più profondo della pelle. È costituito principalmente da cellule adipose e tessuto connettivo. La maggior parte del grasso corporeo viene immagazzinato qui). x 1.700 (Bar = 5 µm). b. Fibre di collagene a forma di nastro nell'avventizia aortica del ratto. Fasci molto più sottili o singole fibrille di collagene (punte di freccia) che lasciano fasci spessi formano una rete sciolta attorno ai fasci di collagene. x 2.200.⁷

Nella pelle non si trovano solo proteine ma anche importanti componenti di origine non proteica. Fra questi, si possono distinguere quelli di tipo organico, suddivisi a loro volta in proteoglicani, lipidi, cere, carboidrati, aldeidi e melanine; e quelli di tipo inorganico, che partecipano ad importanti reazioni biologiche, come fosfati, solfati, carbonati, sodio, magnesio, calcio, ferro.

I **proteoglicani** presentano una struttura intermedia tra una proteina e una componente non proteica. Essi, infatti, sono dotati di un corpo proteico che corrisponde a circa il 5% del totale, a cui sono attaccate, tramite legame covalente, lunghe catene di polisaccaridi, chiamate glicosamminoglicani. Queste lunghe catene sono formate a loro volta da molecole di unità disaccaridiche, considerate le unità base e legate con un legame 1-4-β-glucosidico. A seconda dei sostituenti e di come si dispongono nello spazio, si possono distinguere vari componenti della famiglia di

⁷ Earthworm Express. <https://earthwormexpress.com/2022/01/16/collagen-reticular-and-elastic-a-closer-look/>

glicosaminoglicani: condroitina, condroitin solfato B e C, cheratansolfato, dermatansolfato, eparina e acido ialuronico. In aggiunta, i proteoglicani, essendo dotati di una particolare struttura a spazzola, riescono a legarsi alle fibrille del collagene e ad intrappolarle all'interno del reticolo tridimensionale.

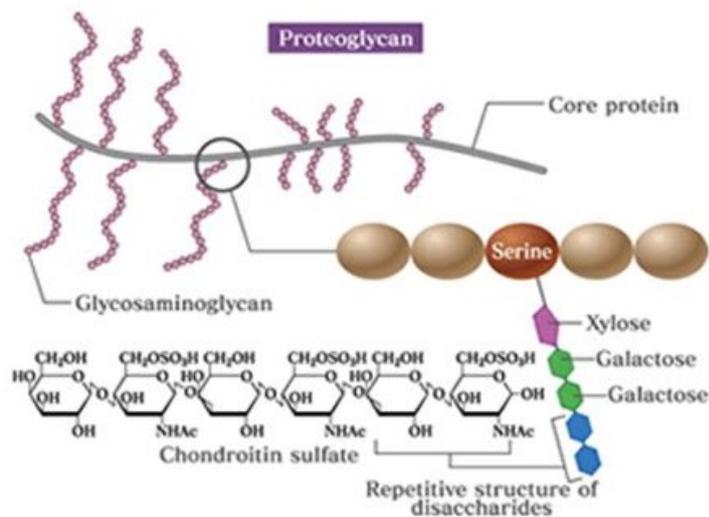


Figura 7: Struttura di un proteoglicano.⁸

I **lipidi** sono un'altra importante componente non proteica della pelle e sono rappresentati principalmente da trigliceridi e fosfolipidi. I primi sono i più importanti e sono chimicamente composti da un corpo centrale di glicerolo, a cui si attaccano tre catene di acidi grassi che possono variare e dare vita ai diversi tipi di trigliceridi. Questi lipidi hanno lo scopo di formare depositi di grasso, che sono accumulati principalmente nel tessuto sottocutaneo e utilizzati dall'animale al bisogno come riserva nutritiva. La struttura dei fosfolipidi è molto simile a quella dei trigliceridi, con la differenza che al corpo di glicerolo sono attaccate solo due catene di acidi grassi e un gruppo fosfato. La funzione dei fosfolipidi nella pelle è quella di formare le membrane delle cellule e sono perciò ripartiti in tutta la pelle.

⁸ SlideServe. <https://www.slideserve.com/kellan/matrice-extracellulare>.

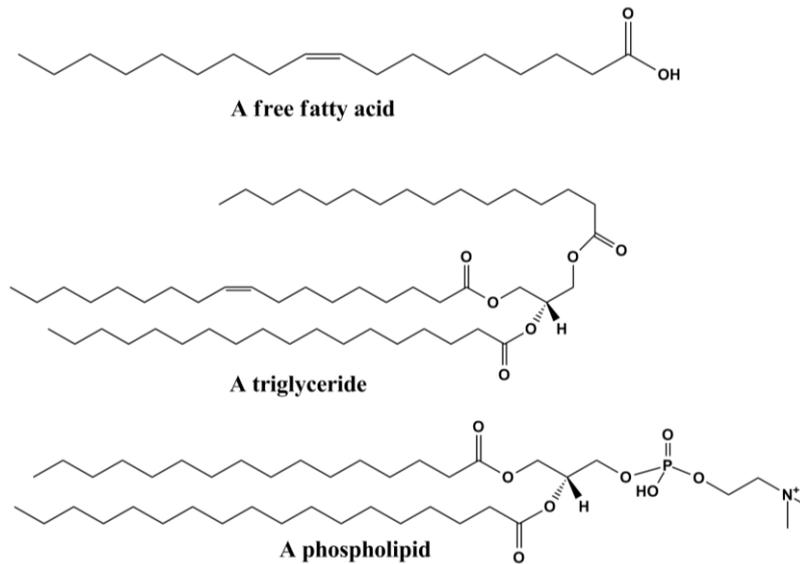


Figura 8: Strutture generali di acido grasso, trigliceride e fosfolipide.⁹

Le **cere** sono degli esteri di acidi grassi con alcoli a lunga catena e rappresentano il prodotto finale della secrezione sebacea. Sono presenti nello strato fiore, ossia nella zona dove si verifica una maggiore attività cellulare.

I **saccaridi** presenti nella pelle sono soprattutto glucosio e galattosio e alcuni di loro sono legati alla struttura del collagene. Per tale motivo, vari studiosi definiscono quest'ultimo come una glicoproteina. I saccaridi partecipano alla formazione delle cellule nella pelle.

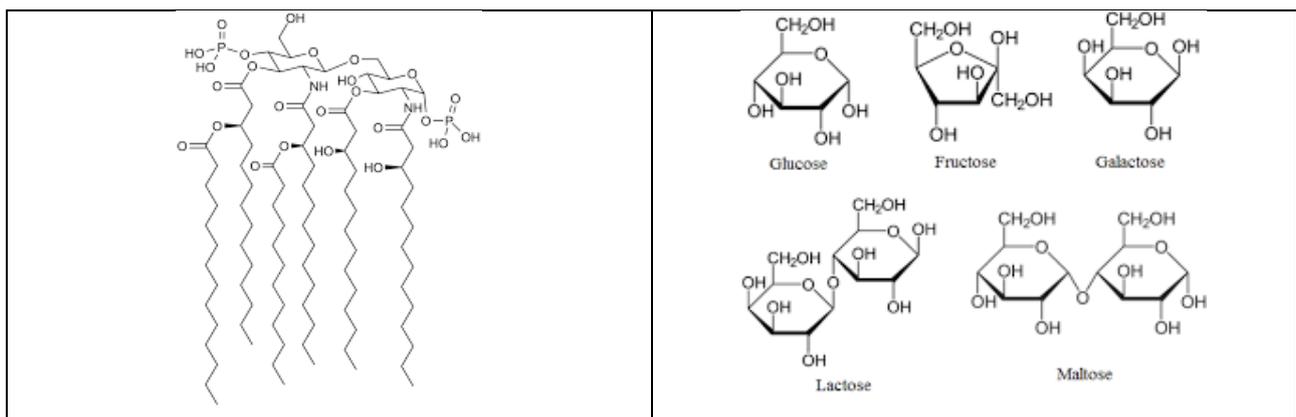


Figura 9: A sinistra, struttura chimica del lipide A come si trova in E. Coli. A destra, struttura del glucosio, fruttosio, galattosio, lattosio e maltosio.¹⁰

⁹ Simple English Wikipedia. <https://simple.wikipedia.org/wiki/Lipid>

¹⁰ Hmn.wiki. <https://hmn.wiki/it/Saccharolipid>

Le **aldeidi** si trovano nella pelle e, soprattutto, nel collagene, dove hanno la funzione di stabilizzare la struttura, grazie alla formazione di legami a ponte tra catene parallele.

Le **melanine** sono dei pigmenti naturali, presenti sia nel regno animale che in quello vegetale. In base al loro precursore chimico, le melanine possono suddividersi in tre gruppi principali: eumelanine, feomelanine, allomelanine. Le eumelanine derivano dalla DOPA (3,4- Diidrossifenilalanina) e sono responsabili del colore nero e bruno della pelle, dei peli e degli occhi dei mammiferi. Inoltre, hanno la funzione di proteggere il corpo dalle radiazioni solari. Tali melanine vengono prodotte in fase di sviluppo embrionale, nei melanociti del sistema nervoso centrale sottoforma di granuli. Questi vengono poi trasferiti alle cellule, per colorare l'epidermide. Invece, le feomelanine derivano dalla S-cistenil- DOPA e sono responsabili della colorazione rossa o rosso-bruna dei capelli e dei peli dei mammiferi, oltre che del colore del piumaggio degli uccelli. Negli animali, a differenza che nell'uomo, feomelanine ed eumelanine possono coesistere, dando origine a macchie nel pelame animale. Infine, le allomelanine derivano da difenoli non azotati e sono dei pigmenti neri che si trovano soprattutto in piante, funghi e batteri.

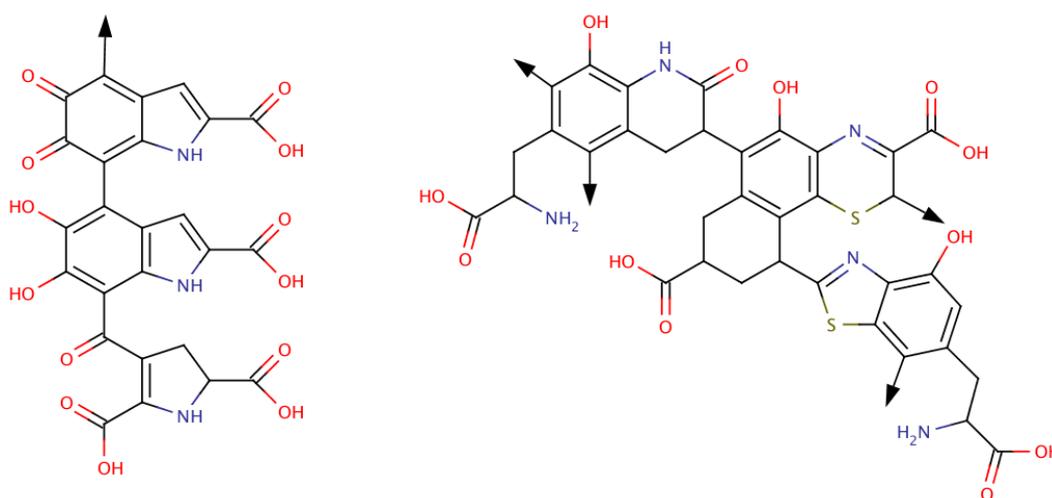


Figura 10: Struttura chimica di Eumelanine (a sinistra) e Feomelanine (a destra).¹¹

¹¹ Planet Terre. <https://planet-terre.ens-lyon.fr/ressource/plumes-dinosaures-oiseaux.xml>

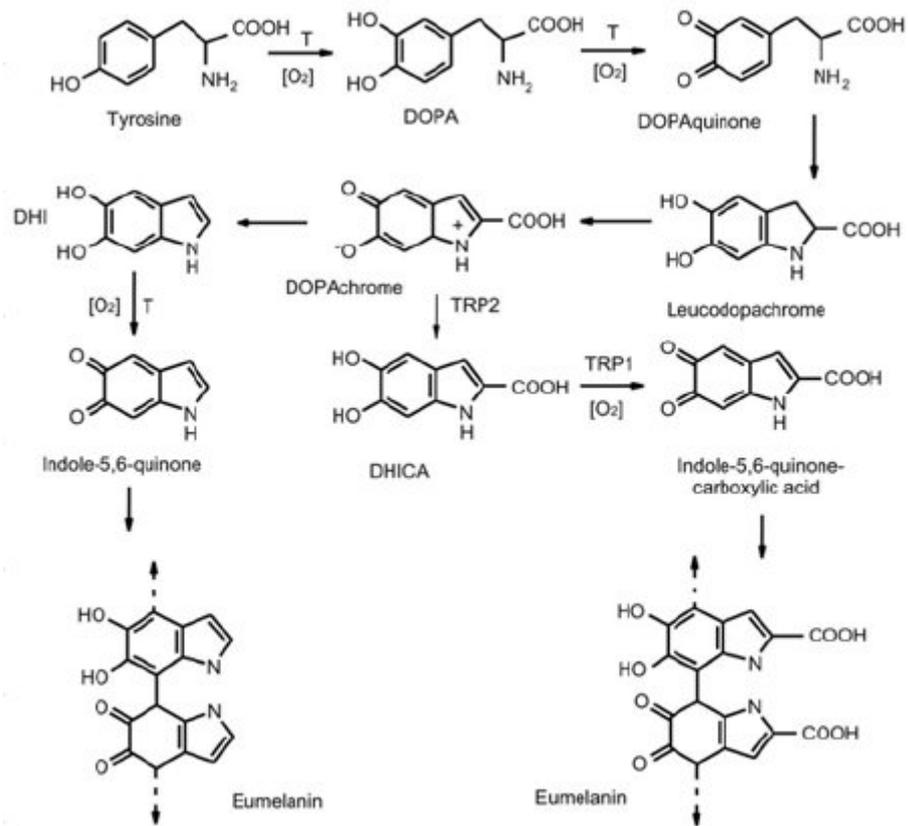


Figura 11: Sintesi della melanina dalla tirosina.¹²

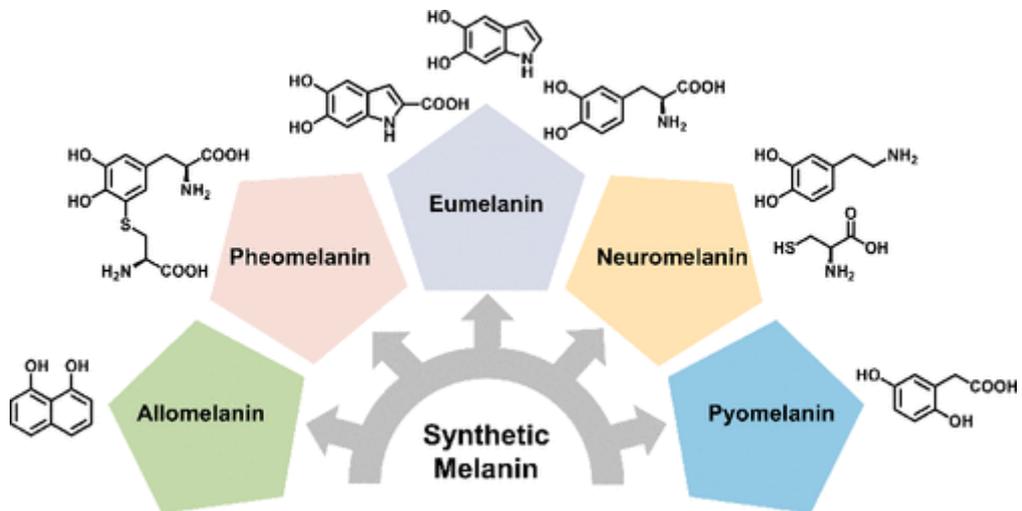


Figura 12: Struttura dei diversi tipi di melanina.¹³

¹² ResearchGate. https://www.researchgate.net/figure/Eumelanogenesis-pathway-T-tyrosinase-TRP1-tyrosinase-related-protein-1-TRP2_fig1_6837724.

¹³ Cao W., Zhou X., McCallum N., Hu Z., Zhe Ni Q., Kapoor U., Heil C., Cay K., Zand T., Mantanona A., Jayaraman A., Dhinojwala A., Deheyn D., Shawkey M., Burkart M., Rinehart J., Gianneschi N. (2021). *Svelare la struttura e la funzione della melanina attraverso la sintesi*. American Chemical Society. (PDF).

1.3- Schema del ciclo di lavorazione del cuoio

La lavorazione del cuoio può essere sintetizzata nei seguenti passaggi:

1. RINVERDIMENTO.

In questa operazione lo scopo è far raggiungere alle pelli il perfetto grado di reidratazione, affinché abbiano le stesse proprietà di quando ricoprivano il corpo dell'animale. Un altro scopo del rinverdimento è quello di rimuovere alcune proteine interfibrillari solubili in acqua, come ad esempio le albumine, o in soluzioni saline, come le globuline.

2. DEPILAZIONE - CALCINAZIONE.

Queste due fasi hanno scopi diversi ma vengono trattate assieme poiché durante la concia delle pelli costituiscono un unico processo di lavorazione. La depilazione si occupa di rimuovere dalla pelle l'epidermide e i peli con l'utilizzo, nella maggior parte dei casi, di solfuro di sodio. La calcinazione, invece, è mirata ad aprire la struttura fibrosa del collagene, così da renderla permeabile alle molecole del conciante. Solitamente, in questa fase si utilizza l'idrato di calcio. I prodotti chimici utilizzati in queste due fasi hanno un notevole carico inquinante. Purtroppo, però, non se ne può fare a meno.

3. SCARNATURA.

La scarnatura consiste nell'eliminazione dalla pelle del tessuto sottocutaneo e dell'eccesso di acqua derivante dai trattamenti antecedenti. Essa viene svolta solitamente dopo la depilazione e la calcinazione, e talvolta anche prima o dopo il rinverdimento.

4. SPACCATURA.

Questa fase si occupa di suddividere le pelli di un certo spessore in due o più strati. Come la scarnatura, la spaccatura è un'operazione che può avvenire in due diversi momenti: dopo la depilazione-calcinazione oppure dopo la concia al cromo. Nel primo caso, dato che in quel passaggio le fibre sono più aperte, si otterranno dei cuoi più morbidi e si velocizzeranno le operazioni successive. Di contro, però, si avrà la scarsa omogeneità dello spessore della pelle. Nel secondo caso, invece, si avrà sicuramente un buon livellamento dello spessore del cuoio; tuttavia, si verificherà una minore resa superficiale, un cuoio più rugoso che richiederà più tempo per far penetrare i prodotti all'interno del derma.

5. DECALCINAZIONE - MACERAZIONE.

Queste due operazioni vengono svolte assieme in un solo bagno. La prima è essenzialmente di carattere chimico e chimico-fisico, mentre la seconda è lo più di tipo enzimatico. Uno degli scopi della decalcinazione è abbassare il pH della pelle fino a circa 8-9, dato che a causa della calce precipitata tra le fibre, il pH si trova a circa 11.5-12.5. un'ulteriore finalità è quella di ridurre il rigonfiamento fino a raggiungere il giusto grado. Le funzioni della macerazione sono, invece, separare le fibre di collagene ed eliminare gli eventuali residui di peli e di proteine non collageniche.

I punti sopra analizzati rappresentano i cosiddetti “lavori di riviera” e influenzano in maniera definitiva le caratteristiche finali del cuoio. I lavori di riviera sono le operazioni della conceria che richiedono un maggior dispendio di acqua. È stato, infatti, calcolato che partecipano all'inquinamento idrico globale della conceria per circa l'80%, suddiviso in questo modo:

Rinverdimento = 15%

Depilazione- Calcinazione = 50%

Decalcinazione = 15%

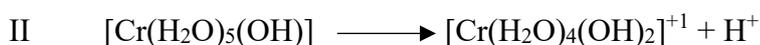
6. PICLAGGIO.

Lo scopo di questa fase è quello di acidificare la pelle in modo adeguato, prima di svolgere la concia. Per svolgere il piclaggio vengono impiegati acidi inorganici, come l'acido solforico e meno comunemente l'acido cloridrico, o acidi organici. La pelle, dopo la decalcinazione e macerazione, si trova ad un pH di circa 8-8.5. In queste condizioni, se si proseguisse con la concia minerale, il pH sarebbe troppo alto e farebbe precipitare il conciante. È necessario quindi abbassare ulteriormente il pH fino a circa 2.5-3, in modo da consentire un attraversamento più rapido e una migliore diffusione dei sali concianti nel cuoio. Un altro scopo del piclaggio è quello di permettere ai pellami di essere conservati allo stato umido per lunghi periodi senza il rischio che diventi putrescibile.

7. CONCIA.

Questa cruciale fase consiste in un'operazione chimica che trasforma la pelle, ancora putrescibile, in un materiale che non marcisce, ovvero il cuoio. A concia avvenuta si possono notare alcuni effetti sulla pelle trattata, quali una maggiore resistenza termica e meccanica del cuoio, una ridotta capacità di idratazione e una più marcata resistenza all'attacco di acidi. Esistono molti tipi di concianti, che si suddividono in minerali e organici; tuttavia, la concia più largamente impiegata è quella al cromo.

La concia al cromo è di tipo minerale ed è semplice ed efficace; la durata del processo di concia è di norma 6-10 ore. Questa operazione è basata sulla capacità del cromo trivalente di legarsi ai gruppi carbossilici del collagene della pelle. Il cromo si presenta sottoforma di sali, i quali riescono a formare con la pelle dei legami trasversali particolarmente stabili. Ciò, rispetto alle altre sostanze concianti, garantisce una spiccata resistenza all'attacco di acidi e di batteri. I sali di cromo, quando vengono disciolti in acqua, subiscono un processo di idrolisi con liberazione di ioni idrogeno che rendono acida la soluzione. Quindi, gli ioni H^+ vengono rilasciati e quelli OH^- rimangono attaccati al cromo in due modi riportati di seguito:



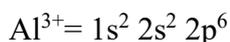
L'azione conciante dei sali di cromo è strettamente legata alla loro capacità di idrolizzarsi e generare sali basici. Più gruppi OH^- si attaccano al cromo, più è spiccato il carattere basico e, di conseguenza, l'azione conciante. Il processo di concia è influenzato da vari fattori; uno di questi è la temperatura, in quanto un suo incremento accelera sensibilmente la velocità di reazione tra conciante e collagene, riducendo i tempi di concia. Altri fattori influenzanti sono l'agitazione meccanica, il pH, la concentrazione del conciante, presenza di sali inorganici, tempo e acidità delle pelli. Della quantità di cromo messo a disposizione della pelle inizialmente, solo circa i 2/3 è in grado di fissarsi; la restante parte si trova nel bagno refluo e costituisce un grave problema di inquinamento. Occorre, quindi, depurare queste acque prima del loro sversamento. Esteticamente, i cuoi conciati al cromo assumono un colore azzurro chiaro e possono essere facilmente tinti.

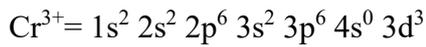
Altri tipi concia minerale vengono sotto descritti

Un altro tipo di concia è quello con sali di alluminio, che costituisce il più antico tra i processi di concia minerale. Il solfato di alluminio in acqua si comporta come il cromo: è quindi in grado di attaccarsi agli ioni OH^- , liberando invece ioni H^+ . Si crea quindi alluminio monobasico, chiamato anche alluminio esaquo, alluminio bibasico e idrato di alluminio.



Gli ioni Cr^{3+} Al^{3+} hanno una diversa configurazione elettronica esterna, che viene qui sotto riportata.





Gli orbitali ibridi dell'alluminio, impegnando gli orbitali del livello energetico più esterno, risultano meno stabili rispetto a quelli del cromo e ciò crea delle differenze nel processo di concia tra alluminio e cromo. I tre equilibri idrolitici sopra scritti risultano più spostati verso destra rispetto a quelli del Cr, e ciò conferisce alle soluzioni di Al, a parità di concentrazione e tipo di sale, un pH inferiore. Inoltre, i complessi formati con l'alluminio sono poco stabili quindi, ad esempio, è sufficiente aggiungere acido per trasformare l'alluminio bibasico in monobasico. I cuoi conciati all'alluminio acquisiscono un colore bianco e, pertanto, rispetto ai cuoi conciati al cromo, con la tintura si ottengono colori più uniformi e toni più puri e brillanti. Infine, questo tipo di concia rende il cuoio più resistente allo strappo e quindi aumenta la smerigliabilità della pelle. Per questo motivo, la concia all'alluminio viene impiegata soprattutto per la produzione di prodotti scamosciati.

La concia con sali di zirconio, nonostante sia stata brevettata agli inizi del 1900, non ha avuto molta diffusione a causa dell'elevato costo dei sali utilizzati; infatti, seppur questo elemento si trovi in abbondanza, il costo di trasformazione dei sali è molto elevato. Lo zirconio è un elemento di transizione ed è più stabile con numero di ossidazione +4. In soluzione acquosa non si trovano ioni Zr^{4+} ma sono presenti ioni ZrO^{2+} , chiamati ioni zirconili.

La concia con sali di ferro è molto antica, risale al 1770. Tuttavia, è stata abbandonata definitivamente poiché, a fine processo, il cuoio acquisiva un colore giallo – marrone. Inoltre, il cuoio conciato al ferro non è particolarmente stabile al lavaggio, indi per cui il progressivo contatto con l'acqua lo deconcia progressivamente fino a degradarlo.

La concia alla silice viene prodotta attraverso l'impiego dell'acido silicico e dei suoi polimeri. A causa della poca capacità di penetrazione di questo acido nel tessuto dermico, la concia a sola silice viene difficilmente realizzata e, più comunemente, l'acido polisilicico viene impiegato in conce miste con cromo o alluminio, donando alla pelle una particolare pienezza.

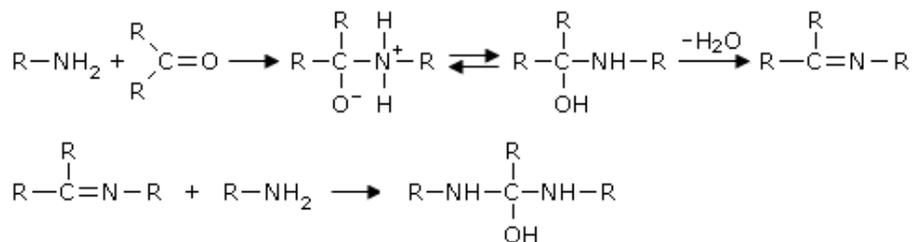
I cuoi conciati con polifosfati, o con metafosfato, sono particolarmente compatti e presentano notevole resistenza alla rottura, alla trazione e all'abrasione. Questo tipo di concia non è molto stabile e, tramite cloruro di sodio, si riesce facilmente a estrarre il fosfato. I fosfati possiedono una scarsa tendenza a generare legami trasversali stabili e, per questo motivo, la temperatura di contrazione dei cuoi non supera i 60°C. A causa di ciò, i fosfati vengono impiegati nella preconcia o nella riconcia delle pelli conciate al cromo o al vegetale, donando loro una notevole pienezza.

Un altro tipo di concia è quella con sali di titanio. Sebbene questo elemento si trovi abbondantemente sulla crosta terrestre, circa venti volte di più del carbonio e dell'ossigeno, non trova grande impiego

nell'industria conciaria. Questo è dovuto al fatto che le soluzioni di titanio sono particolarmente complesse e non si hanno sufficienti informazioni sul meccanismo di reazione dello ione titanile con il collagene. Tuttavia, negli ultimi anni, la necessità di trovare un sostituto al cromo ha aumentato l'interesse per questo tipo di concia. Come agente conciante viene utilizzato il solfato di ammonio titanile con il quale si ottengono dei cuoi bianchi con una spiccata compattezza e resistenza all'abrasione e all'uso. La difficoltà principale nell'impiego della concia con sali di titanio è la scarsa stabilità delle soluzioni, le quali formano precipitati già a pH 3-3.5 e ciò significa che non potranno prodursi un numero soddisfacente di legami trasversali.

Vengono brevemente descritti i principali tipi di concia con prodotti organici.

La concia con aldeidi si basa su una reazione di addizione nucleofila tra un'aldeide e un'ammina con formazione di derivati metilenici secondo la reazione



La reazione descritta per una generica ammina avviene in maniera del tutto simile nel collagene coinvolgendo i gruppi amminici. L'aldeide introdotta reagisce con due catene polipeptidiche diverse del collagene, avviando la reticolazione e, di conseguenza, un effetto conciante. I fattori che influenzano questo tipo di concia sono pH, presenza di sali e concentrazione.

La concia all'olio è sicuramente il tipo di concia organica più antico. Affinché un olio possa conciare le pelli, deve essere altamente insaturo; questa peculiarità è tipica degli oli degli animali marini, come ad esempio l'olio di fegato di merluzzo. Le caratteristiche principali dei cuoi conciati all'olio sono il colore giallo, la spiccata morbidezza e la grande idrofilia.

I cuoi conciati con solfonilcloruri possiedono, similmente ai cuoi conciati all'olio, un'alta capacità di assorbimento dell'acqua, un'elevata morbidezza e una grande resistenza all'attacco dei solventi. Differentemente dalla concia all'olio, però, i cuoi conciati con solfonilcloruri appaiono di colore bianco.

Sono note anche numerose altre tipologie di concia, come la concia con chinone, resine, ossazolidine, tannini sintetici, dicarbamoilsolfonati, lignosolfonati, chitosani, condensati proteici, tannini vegetali.

8. NEUTRALIZZAZIONE.

Questa operazione viene svolta esclusivamente nei cuoi trattati con concianti di origine minerale. Lo scopo di questa fase è rendere la pelle meno reattiva ai prodotti utilizzati nelle fasi successive. Per ottenere questo risultato si elimina l'eccessiva acidità della pelle, utilizzando bicarbonato di sodio e calcio formiato.

9. RICONCIA.

Questo passaggio serve per donare al cuoio una struttura più compatta e una maggiore pienezza e sofficià. La riconcia al cromo in un cuoio precedentemente conciato al vegetale permette una buona capacità di resistenza all'attacco di muffe e agenti chimici, oltre a incrementare la resistenza del cuoio all'abrasione e alla compressione.

10. TINTURA.

In questa fase il cuoio, tramite appositi coloranti, raggiunge la tonalità di colore richiesto. I coloranti utilizzati si suddividono in acidi e basici. I primi sono dei composti capaci di attaccarsi mediante legami ionici alle fibre del cuoio. Il legame ionico è un legame forte che però, viene facilmente idrolizzato dall'acqua, la quale è capace di allontanare il colorante dal collagene riportandolo in soluzione. I coloranti basici si fissano ai gruppi carbossilici, ovvero con carattere anionico; per questa loro caratteristica, i coloranti basici sono più adatti a tingere cuoi concianti al vegetale nei quali tutti i gruppi carbossilici sono liberi.

11. INGRASSO.

In questo passaggio viene applicato sulla pelle un apposito ingrassante che, oltre a depositarsi fisicamente sulle fibre, interagisce chimicamente con il cuoio. L'obiettivo di questa fase è conferire alla pelle un'adeguata morbidezza, pienezza ed idrofobicità. Per l'ingrasso vengono utilizzati oli e grassi di origine animale, vegetale o sintetica.

12. ESSICCAZIONE.

Il cuoio tinto e ingrassato presenta al suo interno un'aliquota di acqua pari a circa il 100% del suo peso. Con la pressatura e l'essiccazione, si cerca di portare questo contenuto d'acqua a circa il 50% del peso del cuoio. L'acqua presente nel cuoio dopo la pressatura (circa il 60%) può presentarsi in tre diverse forme: allo stato libero o superficiale, dispersa negli spazi interfibrillari (acqua pellicolare) e acqua di idratazione, fissata alla struttura con legami fisici e chimici. A questo punto della lavorazione la pelle è un corpo igroscopico, ovvero il suo contenuto d'acqua all'equilibrio è determinato dall'umidità relativa dell'aria con cui è a contatto. Al contenuto d'acqua di un cuoio che si trova in

equilibrio con un'atmosfera di acqua ad una data temperatura viene dato il nome di punto igroscopico. Dal grafico sotto riportato si può notare come per ogni quantitativo di umidità relativa, vi è un corrispondente quantitativo di umidità del cuoio.

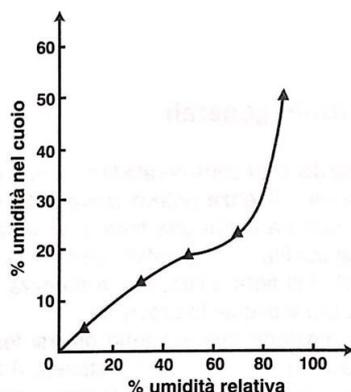


Figura 13: Andamento dell'umidità del cuoio al variare dell'umidità relativa.

13. RIFINIZIONE.

Prima di questa fase, il cuoio presenta varie imperfezioni, perlopiù imputabili a difetti naturali. La rifinizione è un insieme di procedure atte a rendere il prodotto finale commercializzabile, eliminandone o attenuandone le anomalie. Tali operazioni hanno lo scopo di migliorare il tatto del cuoio, di livellarne le irregolarità di tintura e di superficie e di conferirgli lucentezza e brillantezza. La rifinizione può essere meccanica o chimica. La prima si compone a sua volta di vari step: innanzitutto, la stiratura, che consiste nel rendere la pelle piatta e liscia; poi la lucidatura, che permette di ottenere, grazie ad una ruota di velluto, un cuoio liscio; di seguito la pressatura, in cui viene utilizzata una piastra; infine, la bottalatura, che consiste nel far girare le pelli velocemente a secco. La rifinizione chimica, invece, consiste nel rivestire la superficie della pelle con uno strato, più o meno spesso, di coloranti o vernici che possono essere naturali o sintetici.

Successivamente a quest'ultima operazione, prima che le pelli vengano rese commerciabili, si effettuano nelle concerie controlli di qualità relativi alla superficie e allo spessore del cuoio, oltre a test fisico-chimici eseguiti sulla base delle normative nazionali ed internazionali.

CAPITOLO 2: SCOPO DELLA TESI

Lo scopo del presente studio è trovare un prodotto ecosostenibile che possa essere utilizzato nella rifinitura delle pelli, in particolare nella fase dell'ingrasso. Attualmente, il prodotto più largamente impiegato in questo processo è l'olio di pesce, il quale, però, impatta eccessivamente sulla catena alimentare. Nella presente tesi viene analizzato l'olio di vinacciolo che, oggi, è poco commercializzato e considerato prodotto di scarto, perché non ha gradevoli caratteristiche organolettiche ed è prodotto in grande quantità.

Nella tesi ci si propone di studiare la reazione di funzionalizzazione dell'olio di vinacciolo con anidride maleica condotta allo scopo di formare lungo le catene idrocarburiche presenti nella molecola dell'olio di vinacciolo dei siti reattivi in grado di legarsi alla pelle.

In questo modo si potrebbe ottenere un processo di ingrasso molto più duraturo, basandosi su legami covalenti e non su un semplice adsorbimento fisico.

L'introduzione di unità di anidride succinica consente anche di legare sistemi cationici che potrebbero consentire di preparare formulati a base acquosa per il trattamento delle pelli.

Essendo la reazione con olio di vinacciolo alquanto complessa, si studia la medesima reazione con il metil-oleato, molecola più semplice che consentirà di identificare con precisione i prodotti ottenuti attraverso l'utilizzo di tecniche di spettrofotometria FT-IR e tecniche moderne di risonanza magnetica nucleare.

Poiché la reazione richiede, come da letteratura, un prolungato riscaldamento, si è voluto confrontare i risultati ottenuti con riscaldamento tradizionale con quelli ottenuti conducendo la reazione in un reattore a microonde, che dovrebbe tipicamente ridurre i tempi di reazione.

CAPITOLO 3: PARTE SPERIMENTALE

3.1- Materiali

● **Anidride maleica:** è un composto organico che deriva, per ossidazione, dal benzene o dal n-butano. Essa ha formula bruta $C_4H_2O_3$ e, quando è puro e a temperatura ambiente, si presenta come un solido cristallino bianco con un odore acre.

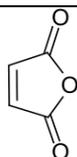


Figura 14: Struttura della anidride maleica. ¹⁴

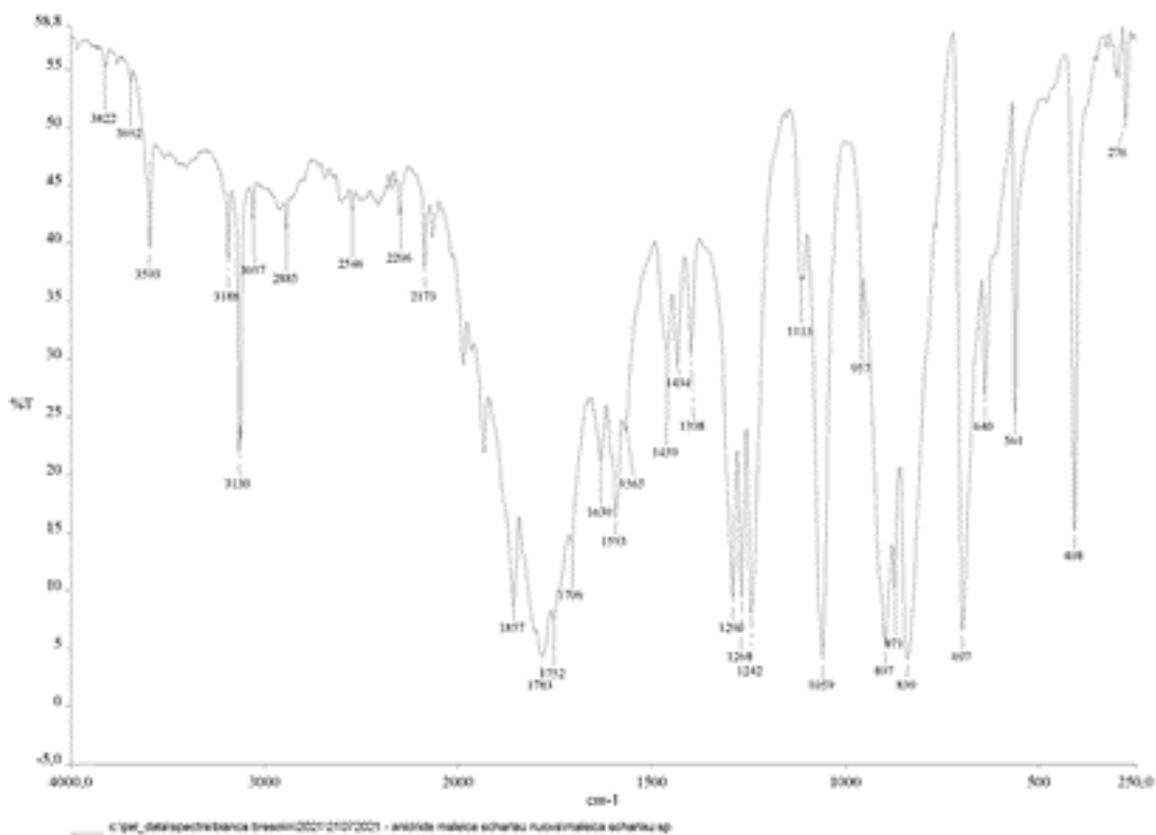
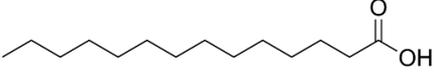
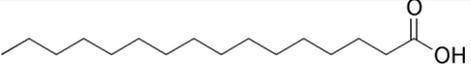
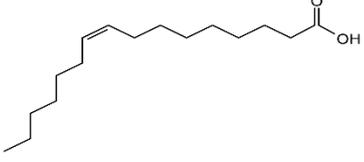
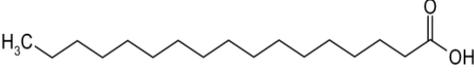
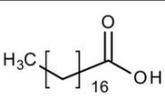
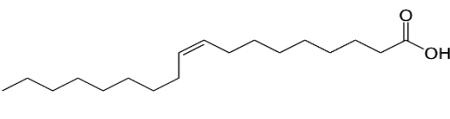
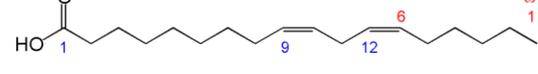
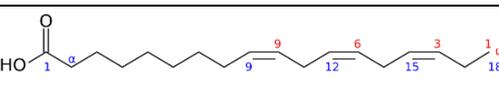
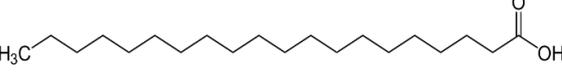
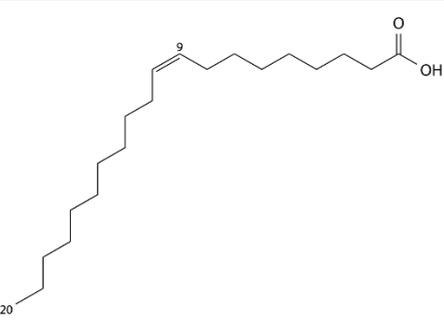
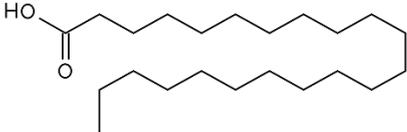


Figura 15: Spettro FTIR dell'anidride maleica.

1	1857-1783	SYM and ASYM saturated C=O stretching band of maleic anhydride
2	1059	C-O stretch
3	897	C-C stretching peak
4	697	aromatic C-H out of plane

¹⁴ Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Maleic_anhydride

● **Olio di vinacciolo:** viene estratto dai vinaccioli, che a loro volta sono ottenuti dalle vinacce, prodotti di scarto nella produzione vinicola. Questo tipo di olio è composto al 99% da trigliceridi.

	Acido grasso	% peso/peso
	acido miristico 	0,15
	acido palmitico 	8,25
	acido palmitoleico 	0,6
	acido margarico 	0,06
	acido stearico 	4,75
	acido oleico 	20,0
	acido linoleico 	68,0
	acido α-linolenico 	0,5
	acido arachico 	0,5
	acido gadoleico 	0,15
	acido beenico 	0,47

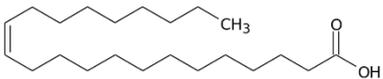
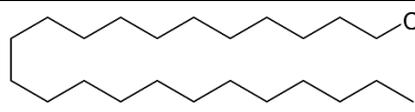
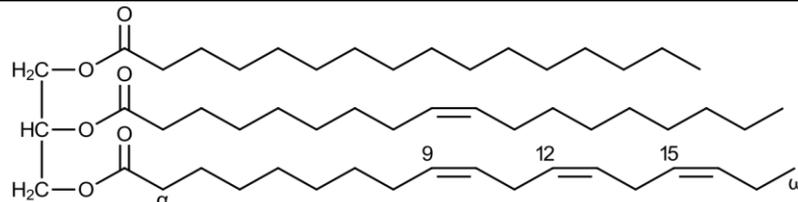
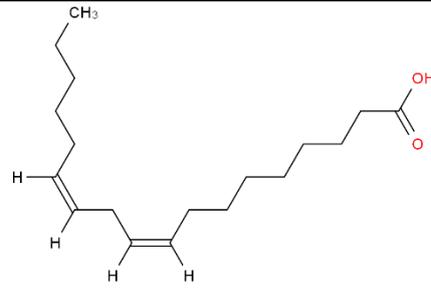
	 acido erucico	0,25
	 acido lignocerico	0,25

Figura 16: Foto della bottiglia di olio di semi di vinacciolo utilizzato in laboratorio e composizione media, che è simile a quella dell'olio di girasole.¹⁵

	
<p>Figura 17: Esempio di un trigliceride insaturo. Parte sinistra: glicerolo, parte destra dall'alto al basso: acido palmitico, acido oleico, acido α-linolenico, formula chimica: $C_{55}H_{98}O_6$.¹⁶</p>	<p>Figura 18: Struttura dell'acido linolenico, uno degli acidi grassi contenuti nell'olio di semi di vinacciolo.¹⁷</p>

3.2- Strumentazione

NMR (Nuclear Magnetic Resonance): è la tecnica più potente e veloce per identificare la struttura molecolare e la composizione chimica di un composto organico incognito. L'NMR sfrutta il fatto che alcuni nuclei di atomi, quando vengono sottoposti ad un forte campo magnetico, cambiano l'orientamento del loro spin, in senso parallelo oppure antiparallelo al campo magnetico. Si formano così due gruppi di nuclei: quelli alfa, con spin parallelo, maggiormente presenti e caratterizzati da livelli energetici inferiori, e quelli beta, con spin antiparallelo, presenti in numero minore e aventi livelli energetici superiori. Questa differenza di energia viene colmata attraverso l'applicazione di un'onda elettromagnetica di opportuna frequenza. Infine, una volta entrati in risonanza, i due gruppi tornano allo stato stazionario, rilasciando energia, che viene rielaborata per dare uno spettro. Per svolgere l'analisi NMR, in laboratorio è stato impiegato uno strumento Bruker 200.

¹⁵ Wikipedia. https://it.wikipedia.org/wiki/Olio_di_vinaccioli

¹⁶ Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Neutral_fat

¹⁷ Guidechem. <https://www.guidechem.com/encyclopedia/grape-seed-oil-dic15855.html>



Figura 19:

NMR utilizzato in laboratorio.

FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) è la più comune tra le spettroscopie a raggi infrarossi, le quali si basano sul principio che, quando i raggi infrarossi (IR) percorrono un campione, parte della radiazione viene assorbita. La radiazione che passa attraverso il campione viene registrata. Poiché molecole diverse con le loro differenti strutture producono spettri diversi, questi ultimi possono essere utilizzati per identificare e distinguere molecole diverse. FTIR è il metodo più impiegato di spettroscopia infrarossa per diversi motivi: non distrugge il campione, è significativamente più veloce delle tecniche più vecchie, è molto più sensibile e preciso. Per svolgere l'analisi FTIR, in laboratorio è stato impiegato lo strumento Perkin Elmer mostrato in figura.



Figura 20:

FTIR utilizzato in laboratorio.

Reattore a microonde: strumento utilizzato per fornire energia e scaldare un campione. Le microonde sono radiazioni elettromagnetiche con lunghezza d'onda compresa tra 1 millimetro e 30 centimetri e frequenza compresa tra 1 e 300 Gigahertz.

L'acqua, i grassi, e i carboidrati che costituiscono il campione assorbono l'energia delle microonde. Quest'energia mette in movimento le molecole, che poi, urtandosi tra loro, si riscaldano. Il riscaldamento con le microonde permette quindi di riscaldare tutto il campione, risparmiando tempo ed energia, poiché riscalda contemporaneamente tutte le molecole. Per scaldare il campione, in laboratorio è stato impiegato il microonde della marca Anton Paar.

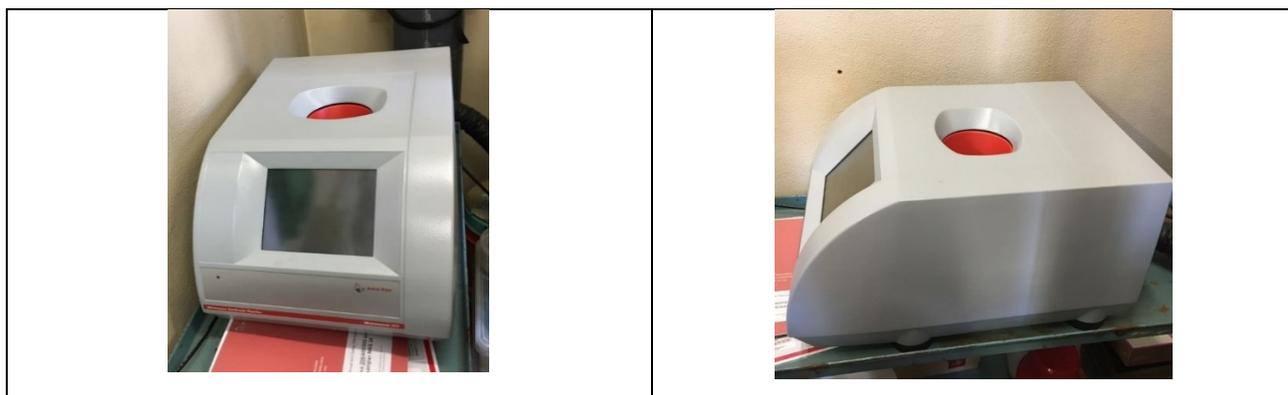


Figura 21: Reattore a Microonde utilizzato in laboratorio.

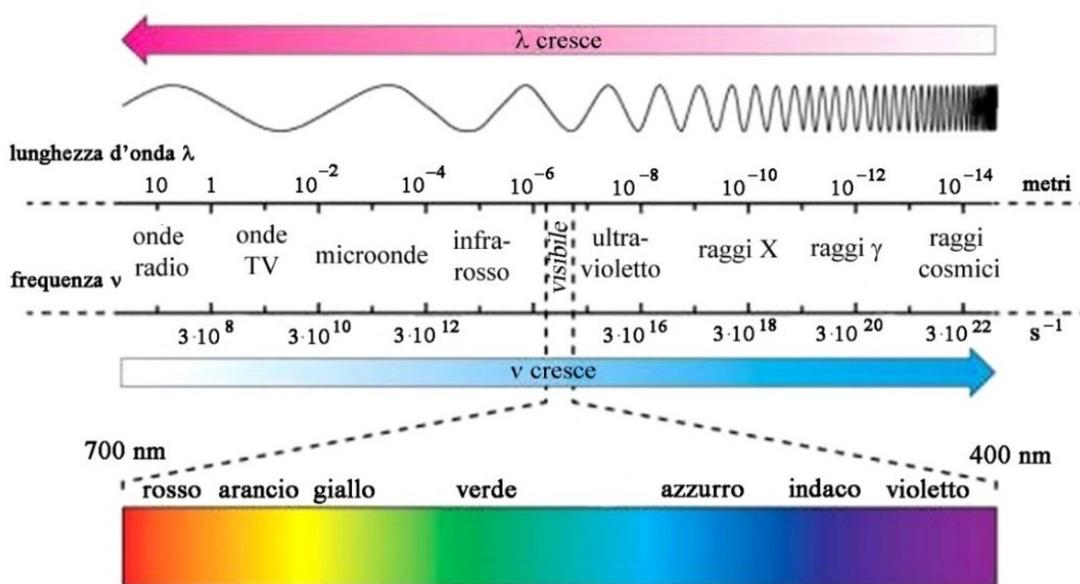


Figura 22: Spettro della radiazione elettromagnetica. ¹⁸

¹⁸ Fotografia artistica. <https://fotografiaartistica.it/la-luce-nella-fotografia-corso-di-fotografia/>.

3.3- Reazioni

REAZIONE 1. *Reazione con anidride maleica dell'olio di vinacciolo*

(a) *Con riscaldamento tradizionale a 200°C per 5 ore.* La reazione è stata effettuata in un pallone a 3 colli con agitazione ad ancoretta magnetica, flusso di N₂ preceduto da gorgogliatore, condensatore, e un collo usato per i prelievi. Il rapporto ottimale utilizzato tra olio (GO, 50g,) e anidride maleica (MA, 8.8 g, 98.06 g/mol) è GO:MA circa 5:1 p/p. Aggiunti i composti nel pallone è stato applicato il vuoto per 30 minuti e poi stabilizzata una atmosfera di azoto (3 cicli di vuoto-azoto), prima di iniziare a portare a temperatura. Iniziando a scaldare si è osservata la sublimazione dell'anidride maleica che è stata controllata mantenendo un condensatore con acqua a 60°C. Dopo circa 1 ora la reazione ha raggiunto la temperatura di 200°C ed è stato prelevato il primo campione per l'analisi FTIR. La reazione è stata portata avanti per 5 ore, facendo un prelievo ogni ora.

Poiché nel corso della reazione la miscela assumeva un colore sempre più intenso e si vedeva aumentare la viscosità, si è ritenuto che la reazione fosse proceduta a sufficienza dopo 5 ore.

Al termine il campione è stato centrifugato per separare la anidride maleica non reagita e non solubile nell'ambiente di reazione, la miscela è stata filtrata e il prodotto finale sottoposto ad analisi per la caratterizzazione.

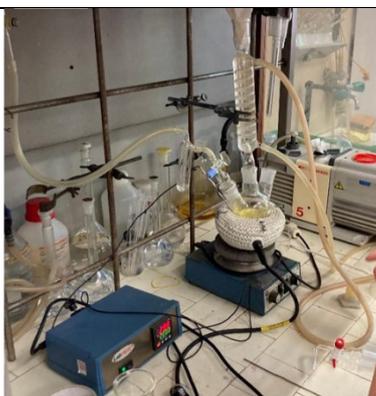
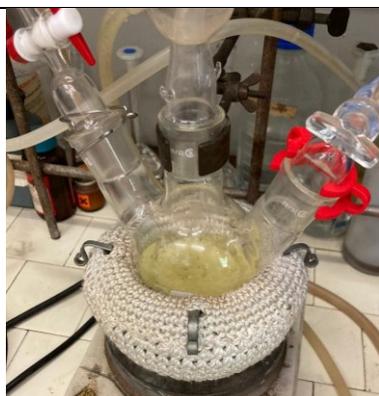


Figura 23:

Setup di reazione.



La miscela di reazione dopo 1
ora a 200°C



La miscela di reazione dopo 2
ore a 200°C



La miscela di reazione dopo 3
ore a 200°C

Figura 24: Miscela dopo 1,2 e 3 ore a 200°C.

(b) Reazione in reattore a microonde. La medesima miscela di reazione è stata fatta reagire in reattore a microonde a 230°C (rampa di temperatura 10°C/min) per 15 minuti, dopo i quali è stato fatto il primo prelievo per analisi FTIR. La reazione è stata fatta proseguire per altri 15 minuti e la miscela finale è stata caratterizzata.



Figura 25:

La miscela di reazione dopo 30 minuti di reazione nel reattore a microonde.

REAZIONE 2. Reazione con anidride maleica del metil oleato.

(a) Con riscaldamento tradizionale a 200°C per 5 ore. La reazione è stata effettuata in un pallone a 3 colli con agitazione ad ancorotta magnetica, flusso di N₂ preceduto da gorgogliatore, condensatore, e un collo usato per i prelievi. Il rapporto ottimale utilizzato tra metil oleato (MO, 50 g, 0.17 mol, 296.49 g/mol) e anidride maleica (MA, 8.27 g, 0.085 mol, 98.06 g/mol) è MO:MA 1:0.5. Aggiunti i composti nel pallone è stato applicato il vuoto per 30 minuti e poi stabilizzata una atmosfera di azoto (3 cicli di vuoto-azoto), prima di iniziare a portare a temperatura. Iniziando a scaldare si è osservata la sublimazione dell'anidride maleica che è stata controllata mantenendo un condensatore con acqua a 60°C. Dopo circa 1 ora la reazione ha raggiunto la temperatura di 200°C ed è stato prelevato il primo campione per l'analisi FTIR. La reazione è stata portata avanti per 5 ore, facendo un prelievo ogni ora.

Poiché nel corso della reazione la miscela assumeva un colore sempre più intenso e si vedeva aumentare la viscosità, si è ritenuto che la reazione fosse proceduta a sufficienza dopo 5 ore.

Al termine il campione è stato centrifugato per separare la anidride maleica non reagita e non solubile nell'ambiente di reazione, la miscela è stata filtrata e il prodotto finale sottoposto ad analisi per la caratterizzazione.

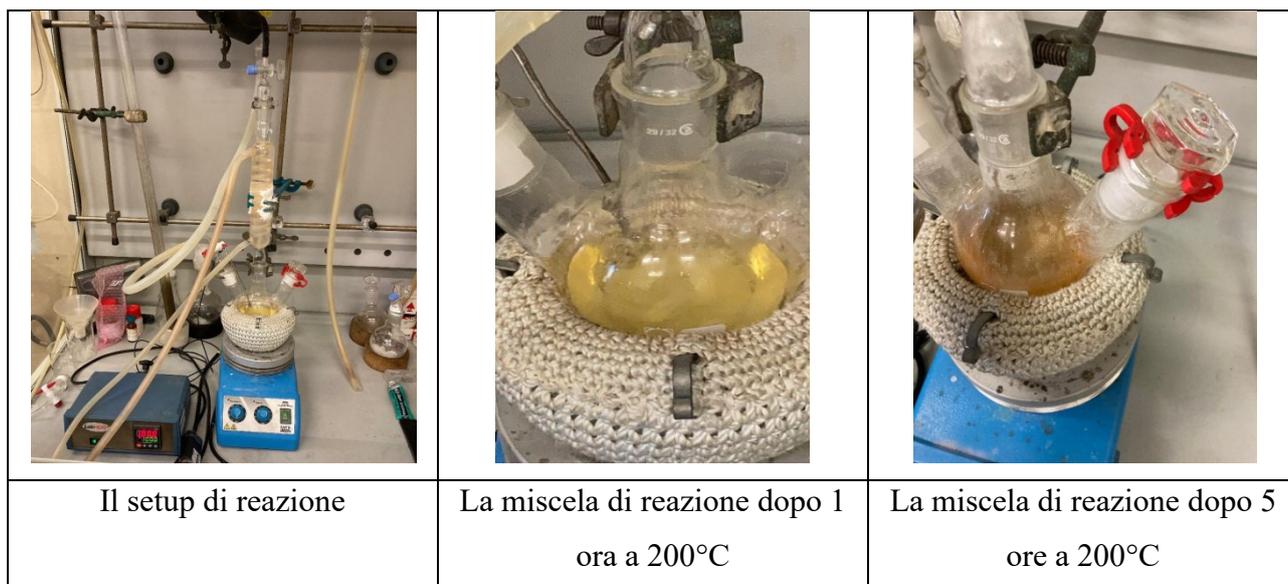
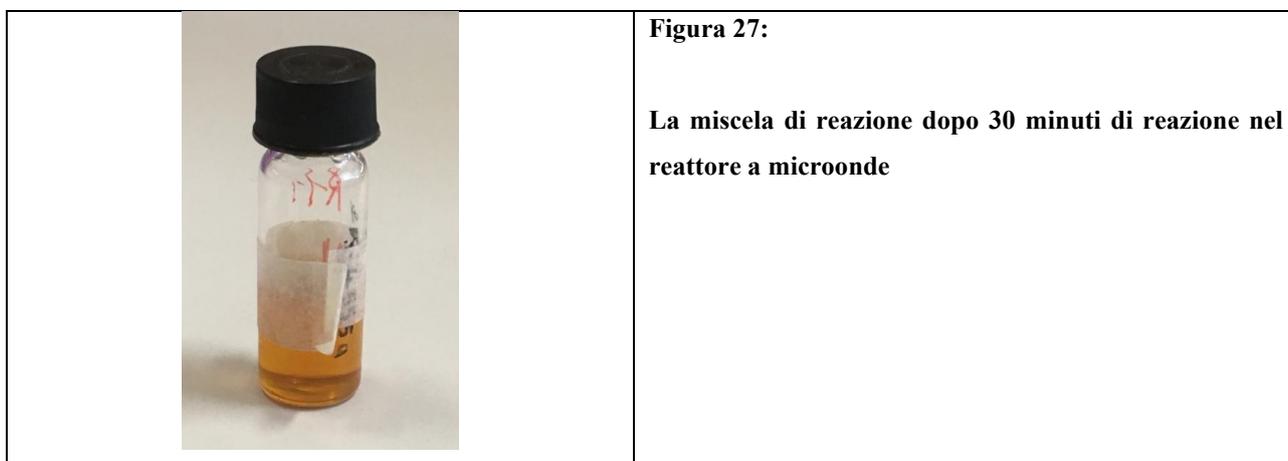


Figura 26: Setup di reazione e miscela dopo 1 ora e 5 ore a 200°C

(b) **Reazione in reattore a microonde.** La medesima miscela di reazione è stata fatta reagire in reattore a microonde a 230°C (rampa di temperatura 10°C/min) per 15 minuti, dopo i quali è stato fatto il primo prelievo per analisi FTIR. La reazione è stata fatta proseguire per altri 15 minuti e la miscela finale è stata caratterizzata.



CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE

A causa della sempre maggiore richiesta di materiali biocompatibili e di risorse rinnovabili, ampio è l'interesse della ricerca per l'utilizzo di oli vegetali come materiali di partenza per la preparazione di composti chimici. In particolare, l'attenzione è rivolta a quegli oli, residui di altre lavorazioni, che a causa delle loro caratteristiche organolettiche non hanno ampio mercato nel settore alimentare, ma che sono disponibili in grandi quantità. In questa tesi oggetto di studio è stato l'olio di vinacciolo.

Gli oli vegetali sono derivati del glicerolo esterificato con acidi grassi diversi per tipologia e quantità: tra essi i più abbondanti sono l'acido palmitico, con catena carboniosa completamente satura, l'acido oleico con catena contenente 1 doppio legame (cis), l'acido linoleico contenente 2 doppi legami (cis) e l'acido linolenico contenente 3 doppi legami (cis).

Affinché gli oli diventino materiali di partenza per reazioni chimiche è necessario funzionalizzarli con gruppi reattivi, tra cui i più studiati sono gli ossidrili (OH), i gruppi epossidici e i gruppi anidridici. Una reazione studiata, ma di cui molti aspetti richiedevano ulteriori approfondimenti è la reazione degli oli vegetali con anidride maleica, che procede tipicamente a circa 200-220°C per alcune ore, oppure sotto irraggiamento UV o in presenza di catalizzatori (acidi di Lewis). Durante il procedere della reazione la viscosità della miscela di reazione aumenta e il colore si modifica passando dal giallo pallido all'arancione, fino al marrone.

Obiettivo dello studio è stato quello di individuare le condizioni di reazione nelle quali si legassero un numero sufficiente di gruppi anidridici alla catena carboniosa, senza far aumentare eccessivamente la viscosità e senza degradare termicamente l'olio di partenza.

Data la complessità dei sistemi, per poterne studiare le caratteristiche chimiche si è pensato di utilizzare una molecola più semplice che fungesse da modello: il metil-oleato.

Allo scopo si sono prima caratterizzati i composti di partenza e successivamente sono state condotte le reazioni riportate in parte sperimentale e caratterizzati i composti finali.

4.1- Caratterizzazione dei composti di partenza

Olio di vinacciolo

Attraverso un dettagliato studio mediante risonanza magnetica nucleare è stato caratterizzato l'olio di vinacciolo, che ha mostrato contenere i seguenti acidi grassi: 72 % di acido linoleico, 18 % di acido oleico e circa il 10 % di acidi grassi saturi, in buon accordo con quanto riportato in letteratura.

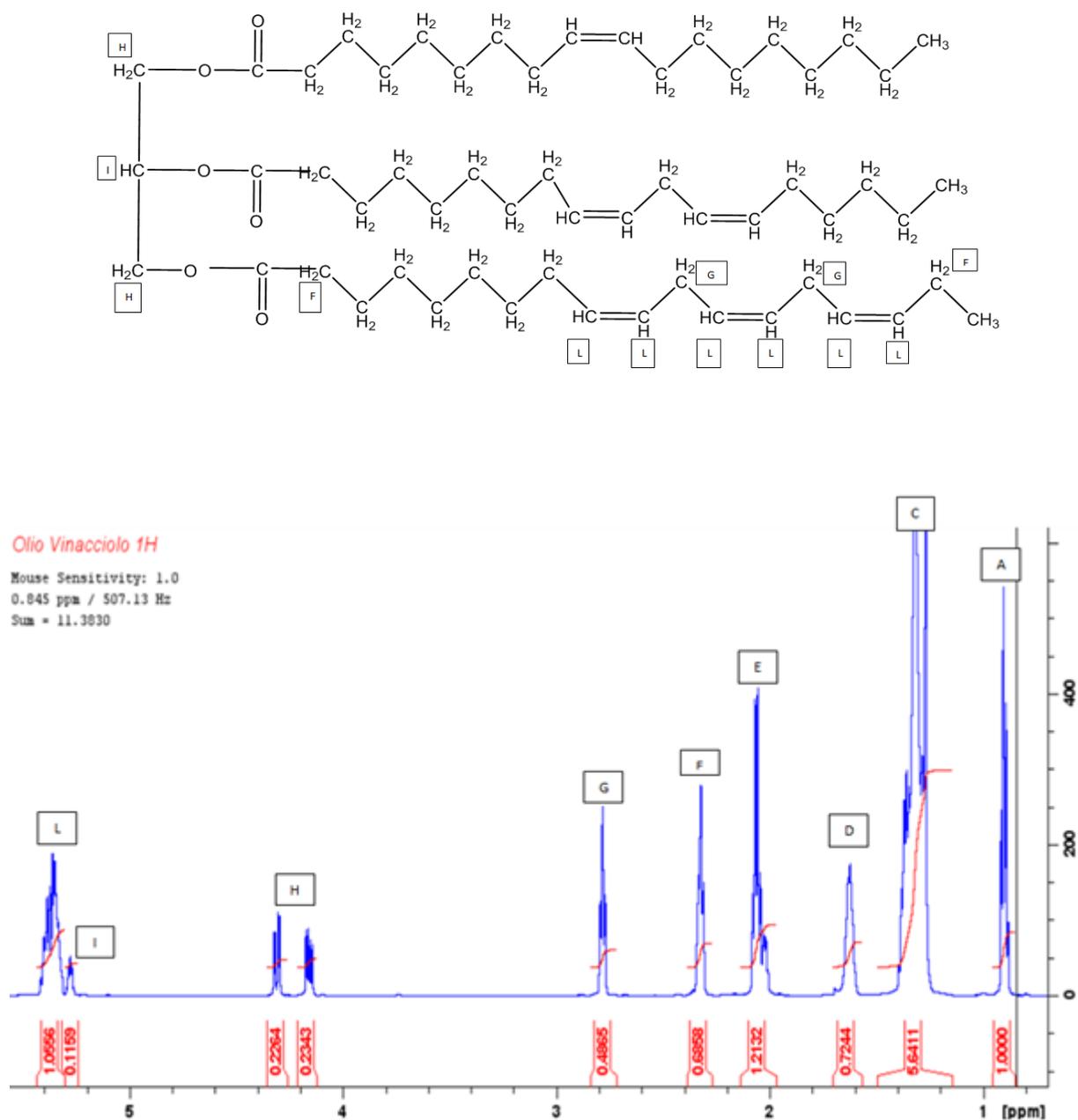


Figura 28: Spettro ^1H NMR dell'olio di vinacciolo: i segnali sono attribuiti in accordo con lo schema sopra riportato: il segnale A (a circa 0.8 ppm) è dovuto ai gruppi CH_3 terminali; l'intenso segnale a circa 1.3 ppm è dovuto a ai gruppi CH_2 di catena; i segnali D, E, F, G sono dovuti ai gruppi CH^{α} vicini ai doppi legami e al gruppo $\text{C}=\text{O}$; i segnali a circa 5.4 ppm sono dovuti ai protoni dei doppi legami e i segnali I e H sono dovuti ai protoni del glicerolo.

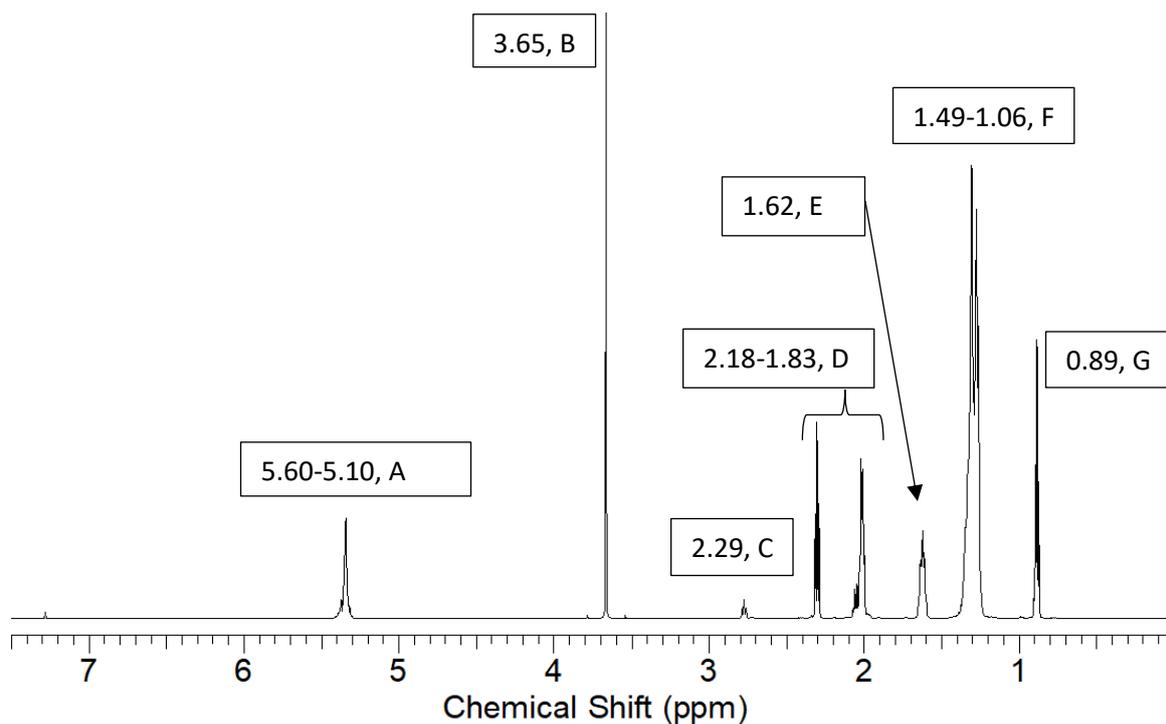
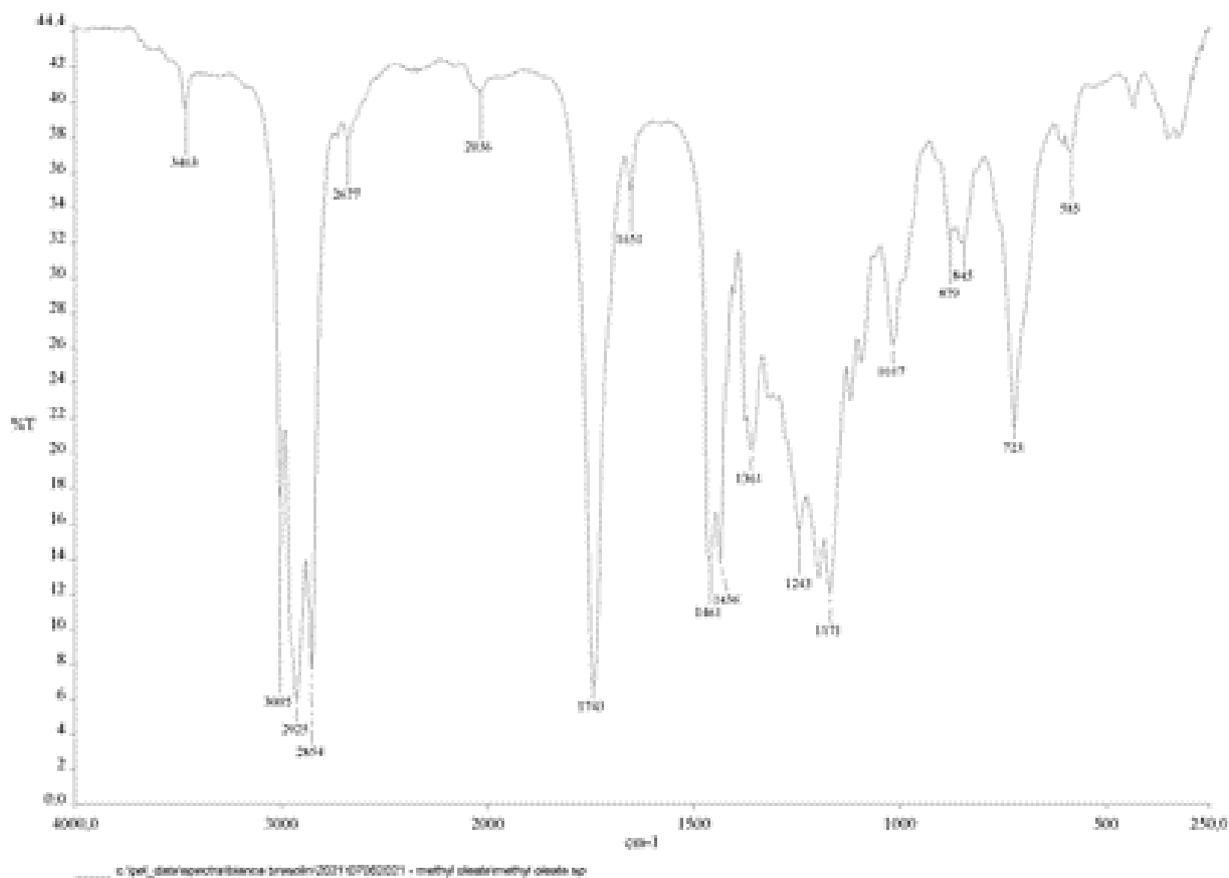


Figura 30: Spettro ^1H NMR metil oleato.



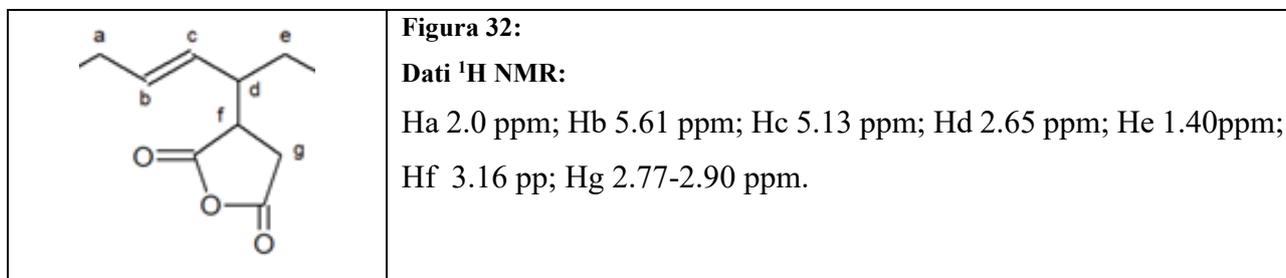
1	3005	C-H stretching vibration of the cis-double bond (=CH)
2	2954	Asymmetric stretching vibration of methyl (-CH ₃) group

3	2924 and 2848	Asymmetric and symmetric stretching vibration of methylene (-CH ₂)
4	1746	Carbonyl (C=O) functional group
5	1651	Cis C=C
6	1464	Bending vibration of CH ₃ and CH ₂ aliphatic groups
7	1417	Rocking vibration of CH bond of cis-disubstituted alkenes
8	1375	Symmetric bending vibration of CH ₃
9 - 10	1238-1164	Vibration of stretching mode from C-O group in esters
11	1097	CH bending and -CH deformation vibration of fatty acids
12	723	Overlapping of methylene (-CH ₂) rocking vibration and to the plane vibration of cis- disubstitued olefins

Figura 31: Spettro FTIR metil oleato.

4.2- La reazione con anidride maleica mediante riscaldamento tradizionale

La reazione dell'anidride maleica con acidi grassi insaturi che contengono 1 solo doppio legame procede attraverso 2 differenti meccanismi che portano a prodotti differenti, ma che hanno in comune la addizione di una sola unità di anidride succinica per catena, formando un gruppo del tipo



I due meccanismi proposti portano nel caso del metil oleato ai prodotti schematizzati in Figura 33:

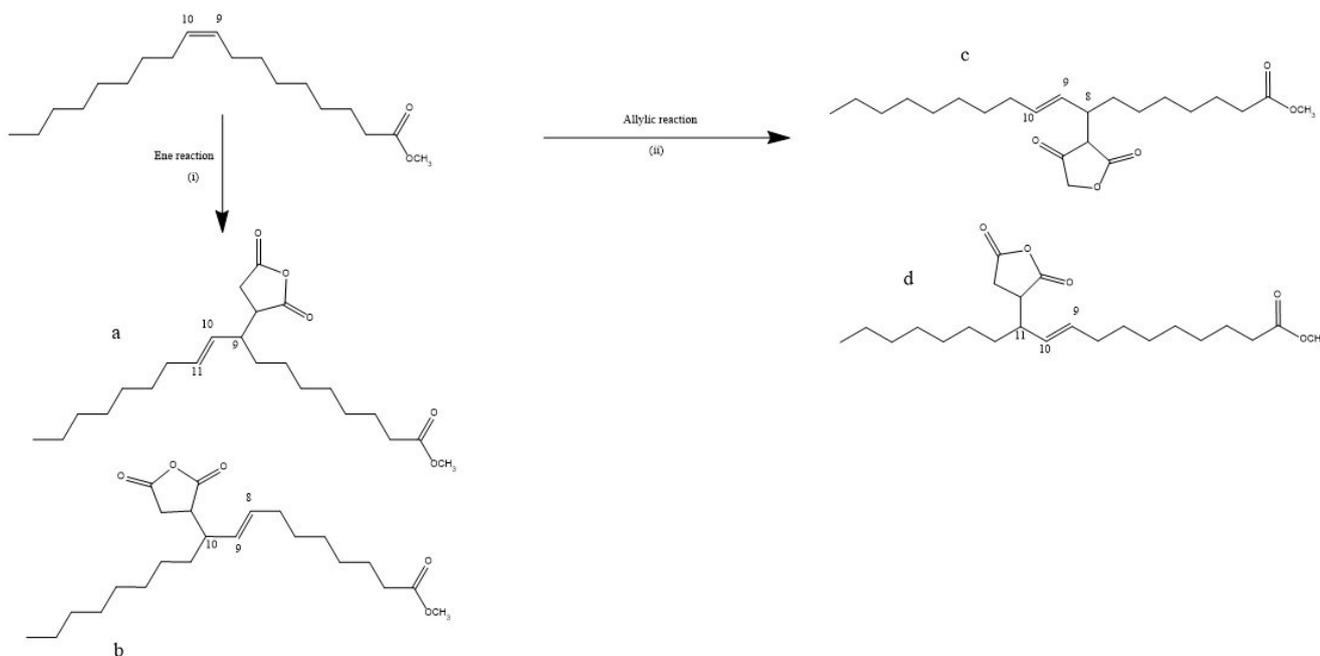


Figura 33: Schema della reazione di anidride maleica e metil-oleato, secondo i due meccanismi “ene” e “allilico”.

Secondo il meccanismo (i), reazione “ene Alder”, l’anidride maleica agisce come un enofilo (essendo il suo doppio legame elettron deficienti per la presenza dei gruppi carbonilici) sul carbonio che porta il doppio legame (unità ene), determinando uno spostamento della posizione del doppio legame sul carbonio vicinale, secondo lo schema, quindi dai carboni 9-10 ai carboni 10-11 oppure 8-9, con formazione delle specie (a) e (b).

Secondo il meccanismo (ii), “allilico”, che procede attraverso la formazione di specie radicaliche, l’attacco avviene direttamente sugli atomi di carbonio allilici rispetto al doppio legame, senza spostamento del doppio legame, portando quindi alla formazione delle specie (c) e (d).

In genere si osserva che il primo dei due meccanismi prevale.

Quando invece l’acido grasso contiene due doppi legami possono avvenire anche altre reazioni come mostrato nello schema seguente dovute da un lato alla isomerizzazione termica dei due doppi legami che diventano coniugati e quindi possono dare una vera e propria reazione Diels Alder, formando le specie (l) ed (m) secondo la posizione dei doppi legami coniugati precedentemente formati.

Inoltre può avvenire un attacco sul carbonio che separa i due doppi legami iniziali formando la specie (i).

Accanto a queste specie si possono avere i prodotti della reazione “ene” che può portare alla formazione delle specie (c) ed (e) se l’attacco va sul carbonio 9 e il doppio legame si può spostare o sui carboni 7-8 oppure 10-11; alla formazione della specie (d) se l’attacco va sul carbonio 10 e il

doppio legame si sposta sui carboni 8-9; alla formazione della specie (a) se l'attacco va sul carbonio 12 e il doppio legame si sposta sui carboni 13-14; alla formazione delle specie (b) ed (f) se l'attacco va sul carbonio 13 e il doppio legame si può spostare o sui carboni 11-12 oppure 14-15.

La reazione "allilica" può procedere portando alle specie (g) ed (h) senza spostamento dei doppi legami e attacco dell'unità succinica o sul carbonio 8 o su quello 14.

In letteratura è riportato che generalmente la reazione "ene" è favorita.

A questi processi si può aggiungere la formazione di specie di tipo (o) dovute a legami tra le catene di acidi grassi, che possono avvenire o nella stessa molecola o tra molecole diverse, portando quindi alla polimerizzazione con aumento di viscosità.

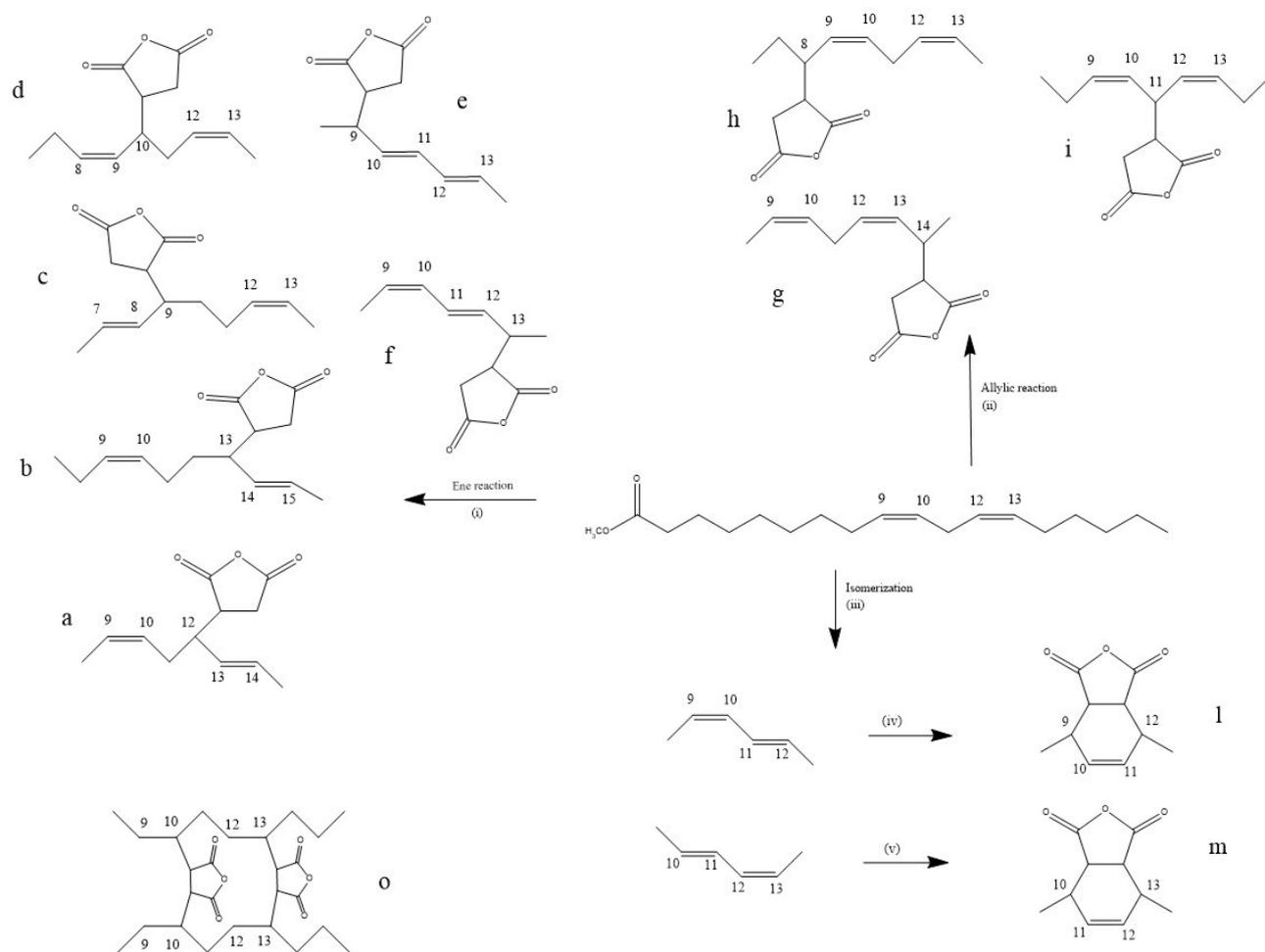


Figura 34: Schema della reazione di anidride maleica e un generico linoleato, indicando i vari processi che possono avvenire.

Solo per avere una idea della complessità dei sistemi che si formano, si riportano nelle Figure 35 e nella Figura 36, rispettivamente, lo spettro $^1\text{H NMR}$ della miscela finale della reazione di metil-oleato

con anidride maleica e lo spettro ^1H NMR della miscela finale di reazione tra olio di vinacciolo e anidride maleica secondo quanto riportato nella parte sperimentale.

Nel caso dell'olio di vinacciolo, la grande complessità dello spettro ^1H NMR deriva dal fatto che sono presenti tre catene di 18 atomi di carbonio che contengono sia residui di tipo oleico che linoleico. I segnali molto intensi sono dovuti ai gruppi CH_2 che non partecipano alla reazione, mentre i segnali relativi alla reazione sono quelli piccoli ed evidenziati nello spettro.

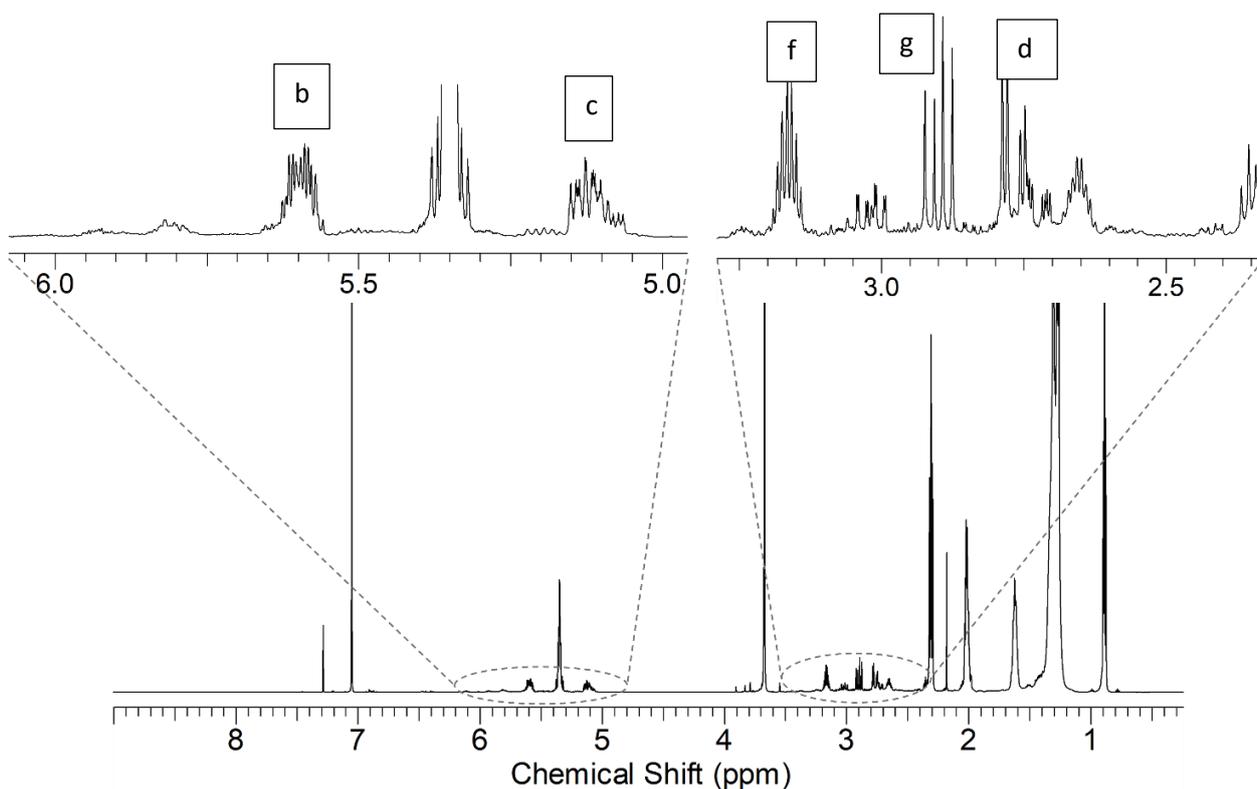


Figura 35: Spettro ^1H NMR del prodotto della reazione del metil-oleato con anidride maleica. Sono evidenziati i segnali del gruppo succinico secondo quanto riportato in Figura 28.

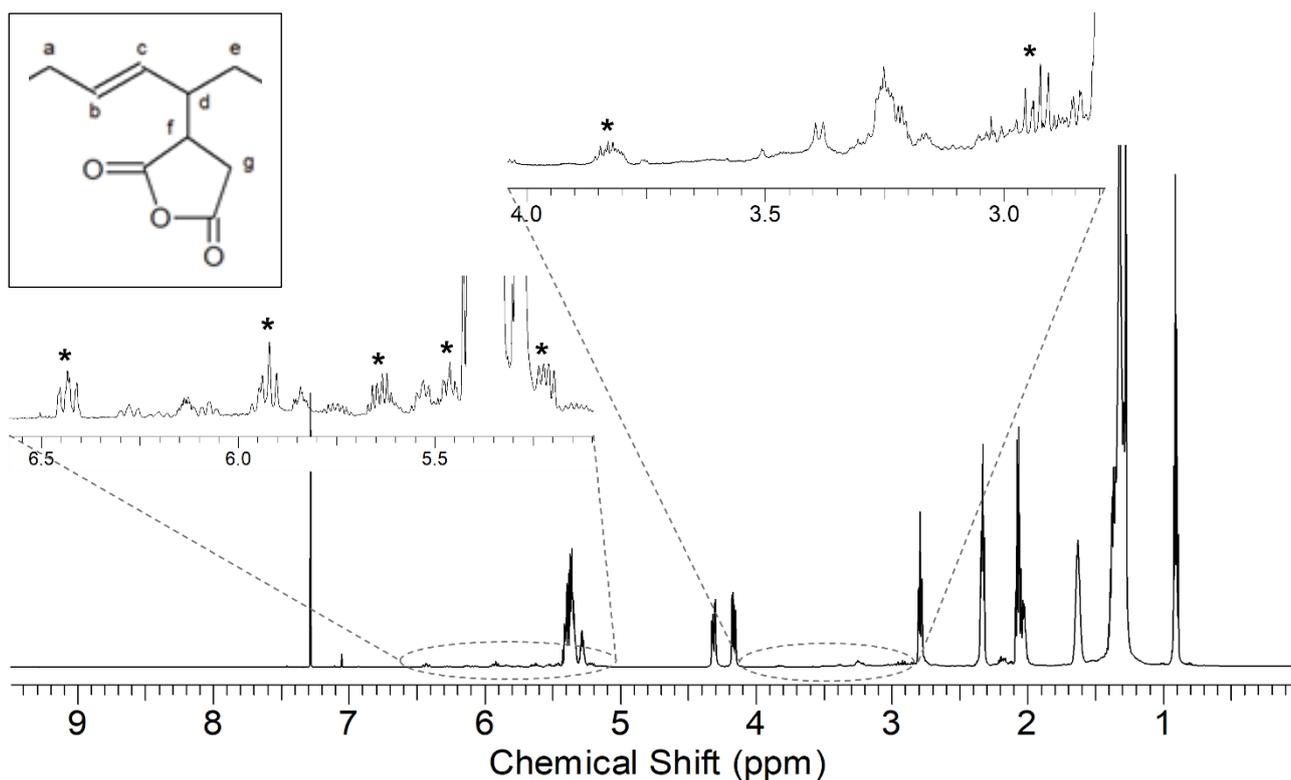
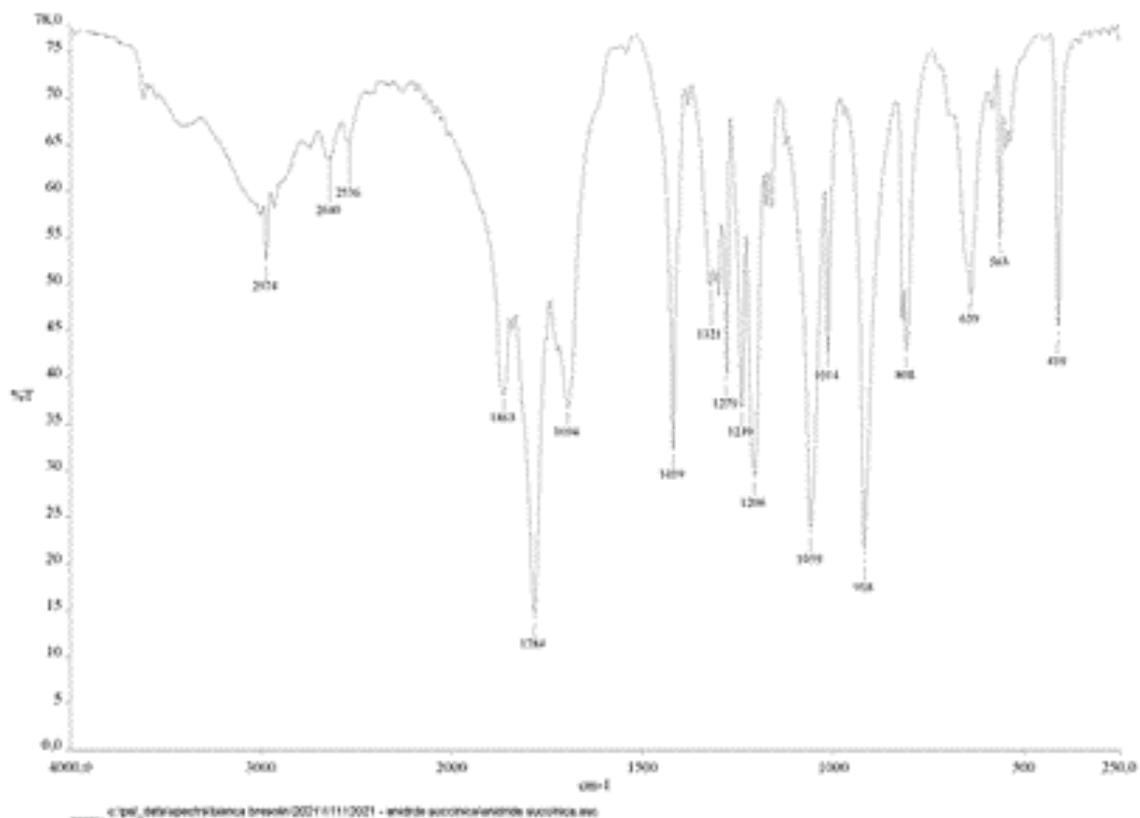


Figura 36: Spettro ^1H NMR del prodotto della reazione dell'olio di vinacciolo con anidride maleica. Sono evidenziati i segnali del gruppo succinico secondo quanto riportato in Figura 28.

Nel corso dello studio, come descritto nella parte sperimentale, le reazioni sono state seguite mediante spettroscopia FTIR. Sono stati infatti individuati i segnali corrispondenti alla anidride maleica in diminuzione e quelli dell'anidride succinica, legata alle catene carboniose dell'olio, in crescita. Poiché all'aumentare della viscosità, l'aspetto degli spettri si modificava, diventando le bande allargate e sovrapposte, le reazioni sono state fermate alla comparsa di queste modifiche.



1	1863	C=O stretching vibration
2	1784	C=O stretching vibration
3	918	Epoxide group R-C-O-C-R

Figura 37: Spettro FT IR dell'anidride succinica.

Per seguire agevolmente il procedere della reazione sono stati eseguiti a tempi successivi gli spettri FT IR delle miscele, soffermando l'attenzione in particolare sulla diminuzione della banda a 697 cm^{-1} dell'anidride maleica e l'aumento della intensità delle bande a 918 cm^{-1} e 1863 cm^{-1} dell'anidride succinica.

Come si osserva in Figura 38, col procedere della reazione i segnali tra 850 e 1450 cm^{-1} diventano progressivamente più allargati a causa dell'aumento di viscosità.

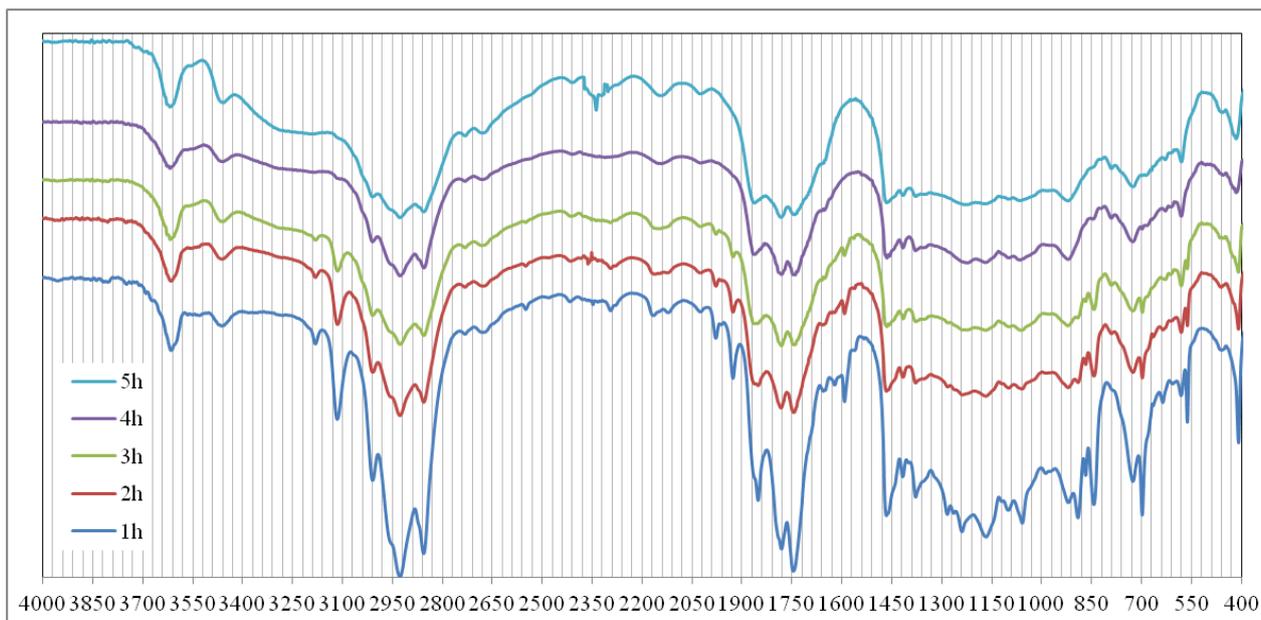


Figura 38: Spettri FT IR della miscela di reazione tra olio di vinacciolo e anidride maleica raccolti durante la reazione.

In particolare, estremamente indicativa dell'andamento della reazione è la comparsa della banda a 1862 cm^{-1} , caratteristica della formazione di anidride succinica in quantità significativa.

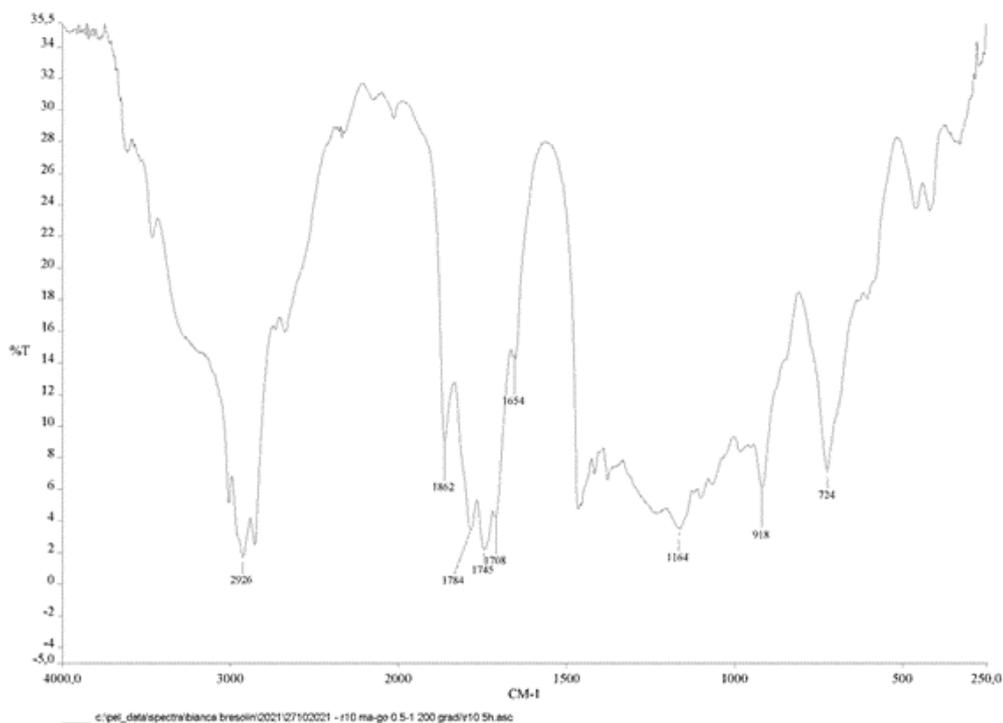


Figura 39: Spettro FTIR del finale di reazione tra olio di vinacciolo e anidride maleica dopo 5 ore di riscaldamento convenzionale.

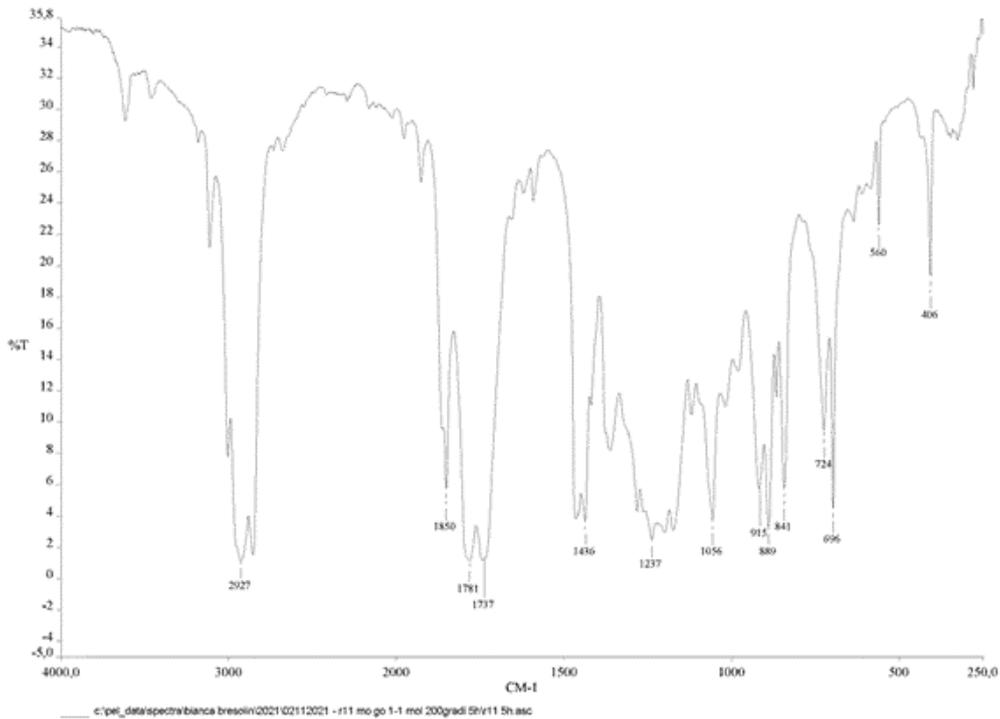


Figura 40: Spettro FTIR del finale di reazione tra metil oleato e anidride maleica dopo 5 ore di riscaldamento convenzionale.

4.3- Le reazioni in reattore a microonde

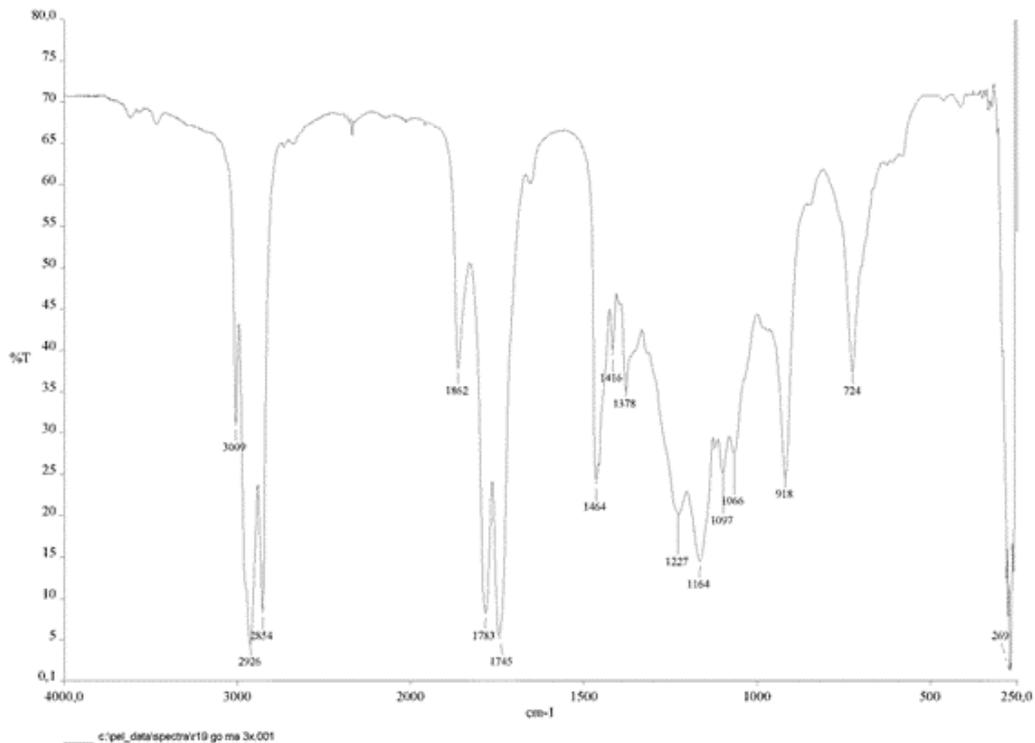


Figura 41: Spettro FTIR del finale di reazione tra olio di vinacciolo e anidride maleica dopo 0.5 ore in reattore a microonde.

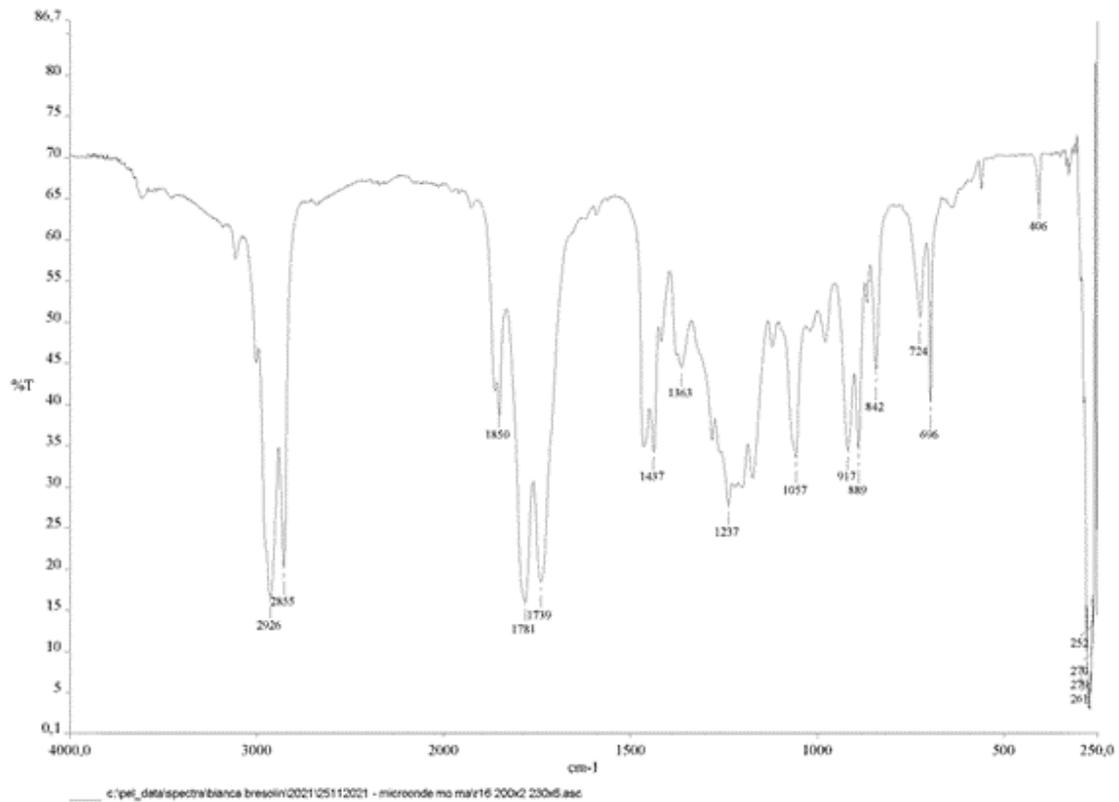


Figura 42: Spettro FTIR del finale di reazione tra metil oleato e anidride maleica dopo 0.5 ore in reattore a microonde.

Confrontando gli spettri FTIR si osserva che gli spettri del prodotto finale delle reazioni in microonde mostrano picchi più stretti, ad indicare una minore viscosità.

Inoltre, confrontando gli spettri FTIR dei prodotti finali dopo 5 ore di riscaldamento tradizionale e 30 minuti nel reattore a microonde, in entrambi i casi risultano molto simili, confermando la grande potenzialità dell'uso delle microonde per la riduzione dei tempi anche per questa reazione.

CAPITOLO 5: CONCLUSIONI

A causa della sempre maggiore richiesta di processi e materiali ecocompatibili, sta riscuotendo grande interesse la possibilità di sviluppare processi che utilizzano oli vegetali come fonti di carbonio, in alternativa ai composti derivati dal petrolio, quindi di origine fossile, essendo biodegradabili, disponibili in grande quantità e rinnovabili.

Particolare attenzione viene data agli oli vegetali che sono residui di altre lavorazioni e che, non avendo particolari caratteristiche organolettiche, non trovano applicazione diffusa in campo alimentare pur contenendo composti di grande interesse farmaceutico e nutrizionale.

Tra questi, ad esempio, ci sono l'olio di vinacciolo, l'olio di lino e l'olio di canapa. Va sempre infatti tenuto presente che processi innovativi non devono andare a confliggere con il sistema food, sottraendo materie prime utilizzate in ambito alimentare.

Affinché un olio vegetale, che è un trigliceride contenente cioè il glicerolo esterificato con acidi grassi diversi e in diversa quantità secondo il tipo di olio (principalmente acido palmitico, oleico, linoleico e linolenico) possa diventare utilizzabile come materia prima per altri processi è necessario funzionalizzarlo con gruppi chimicamente reattivi come gruppi epossidici, idrossilici e con gruppi anidridici.

Tra questi, grande interesse, soprattutto per la preparazione di polimeri biodegradabili, è la funzionalizzazione con anidride succinica derivante dalla reazione con anidride maleica.

In questa tesi si è voluto studiare in dettaglio la reazione di olio di vinacciolo con anidride maleica, al fine di identificare i composti che si formano in particolare in presenza di quantità non elevate di anidride maleica, in modo da ottenere un materiale sufficientemente poco viscoso da poter essere poi utilizzato, ad esempio nella formulazione di preparati per la rifinizione delle pelli.

Data la complessità dei sistemi, per poterne studiare le caratteristiche chimiche si è pensato di utilizzare il metil-oleato, molecola più semplice che fungesse da modello.

I risultati ottenuti si possono riassumere nel modo seguente:

- Sono state condotte reazioni di anidride maleica con metil-oleato e con olio di vinacciolo in modo da contenere l'aumento di viscosità sia a seguito di riscaldamento tradizionale che dopo attivazione con le microonde.
- È stato possibile identificare, attraverso sofisticate tecniche di risonanza magnetica nucleare, negli spettri ^1H NMR delle miscele di reazione i segnali caratteristici dei gruppi succinici legati alla molecola di olio.

- È stata identificata negli spettri FTIR delle miscele di reazione una coppia di segnali che hanno consentito di seguire il procedere della reazione e interromperla al momento voluto.
- Si è potuto osservare che, almeno ad una prima osservazione, 5 ore di riscaldamento convenzionale portano ad un prodotto molto simile a quello ottenuto con 30 minuti di reazione alle microonde. Il risultato andrà confermato con analisi quantitative.

Si può pertanto concludere che, avendo potuto identificare le modalità con cui seguire e controllare la reazione di un olio vegetale con anidride maleica, si può effettivamente passare alla sua reazione con reattivi ionici che, da un lato, si leghino alla molecola funzionalizzata dell'olio e, dall'altro, si leghino ai gruppi chimici presenti sulla pelle, ma, in virtù della natura ionica, siano solubili o almeno ben disperdibili in acqua per un trattamento innovativo e green delle pelli.

BIBLIOGRAFIA

- J. Quesada, M. Morard, C. Vaca-García, E. Borredon, Preparation of alkenyl succinic anhydrides from vegetable oil FAME, *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*. 80 (2003) 281–286. <https://doi.org/10.1007/s11746-003-0690-4>.
- R.C. Amos, M. Kuska, J. Mesnager, M. Gauthier, Thermally induced maleation of soybean and linseed oils: From benchtop to pilot plant, *Industrial Crops and Products*. 166 (2021) 113504. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113504>.
- R.T. Alarcon, C. Gaglieri, O.A. de Souza, D. Rinaldo, G. Bannach, Microwave-Assisted Syntheses of Vegetable Oil-Based Monomer: A Cleaner, Faster, and More Energy Efficient Route, *Journal of Polymers and the Environment*. 28 (2020) 1265–1278. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01680-4>.
- R.T. Alarcon, M. Vinícius de Almeida, D. Rinaldo, G. Bannach, Synthesis and thermal study of polymers from soybean, sunflower, and grape seed maleinated oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*. 119 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600515>.
- M. Maganu, N. Chira, C. Stavarache, C. Andronescu, A. Anastasiu, Assessment of maleinization degree of linseed oil from spectral data, *Revista de Chimie*. 67 (2016) 276–281.
- T. Eren, S.H. Küsefoğlu, R. Wool, Polymerization of maleic anhydride-modified plant oils with polyols, *Journal of Applied Polymer Science*. 90 (2003) 197–202. <https://doi.org/10.1002/app.12631>.
- F. Stefanoiu, L. Candy, C. Vaca-Garcia, E. Borredon, Kinetics and mechanism of the reaction between maleic anhydride and fatty acid esters and the structure of the products, *European Journal of Lipid Science and Technology*. 110 (2008) 441–447. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200700181>.
- F. Stefanoiu, L. Candy, C. Vaca-Garcia, E. Borredon, Kinetics and mechanism of the reaction between maleic anhydride and fatty acid esters and the structure of the products, *European Journal of Lipid Science and Technology*. 110 (2008) 441–447. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200700181>.
- L. Candy, C. Vaca-Garcia, E. Borredon, Synthesis of alkenyl succinic anhydrides from methyl esters of high oleic sunflower oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*. 107 (2005) 3–11. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200401079>.

A. De La Hoz, A. Díaz-Ortiz, P. Prieto, Microwave-assisted green organic synthesis, The Royal Society of Chemistry, 2016. <https://doi.org/10.1039/9781782623632-00001>.

Giovanni Manzo, *Chimica e tecnologia del cuoio*, MEDIA SERVICE SRL, 1998.

Roberta Bertani, *Progetto Safe, la rifinitura delle pelli diventa naturale*, CPMC-italian leather research institute, volume XCVII, pag. 43-45, 2021.

Skoog, D., Leary, J., *Chimica analitica strumentale*, EdiSES – Napoli, 1995.

