

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Materiali polimerici fotoreticolati per applicazioni ambientali



Relatore

firma del relatore (dei relatori)

prof. Marco Sangermano

.....

.....

Candidato

firma del candidato

Quirino Claudio Manganiello

Marzo 2022

Indice

1. Introduzione	8
1.1 Hydrogel	9
1.1.1 Parametri strutturali	9
1.1.2 Meccanismo di rigonfiamento	10
1.1.3 Classificazione hydrogel	10
1.1.3.1 Natura dei costituenti	10
1.1.3.2 Tipo di legame.....	11
1.1.3.3 Rimozione di metalli pesanti.....	12
1.2 Chitosano	12
1.2.1. Modifiche fisiche	14
1.2.2. Modifiche chimiche	15
1.3 Gelatina.....	15
2. Materiali per la separazione di acqua ed olio	18
2.1 Angolo di contatto e bagnabilità.....	18
2.2 Materiali utilizzati per la separazione olio/acqua	19
2.3 Fotoreticolazione	21
3. Materiali e Metodi	23
3.1 Chitosano, Gelatina, Polidimetilsilossano	23
3.1.1 Metacrilazione della gelatina	23
3.1.2 Metacrilazione del chitosano	26
3.1.3 Fotoreticolazione degli hydrogel	28
3.1.3.1 Fotoreticolazione della gelatina	28
3.1.3.2 Fotoreticolazione del chitosano.....	29
3.1.4 Fotoreticolazione del TEGORAD.....	30
3.2 Caratterizzazione	31
3.2.1 Spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FTIR).....	32
3.2.2 Fotoreologia	32
3.2.3 Swelling test.....	33
3.2.4 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	34
3.2.5 Analisi termogravimetrica (TGA).....	35
3.2.6 Dynamic Mechanical Analysis (DMTA).....	36
3.2.7 Spettroscopia UV-Vis	37
3.2.7.1 Isotherme di adsorbimento	38
3.2.8. Spettroscopia di emissione ottica (ICP-OES).....	40

3.2.9. Angolo di contatto.....	41
4. Risultati e discussione	43
4.1 Gelatina e GelMA.....	43
4.1.1 FTIR.....	43
4.1.2 Fotoreologia	45
4.1.3 Swelling test.....	46
4.1.4 DSC.....	47
4.1.5 TGA	48
4.1.6 UV-VIS	49
4.1.6.1 Calcolo della capacità di adsorbimento in funzione del tempo.....	49
4.1.6.2 Calcolo della capacità di adsorbimento all'equilibrio.....	51
4.1.7 ICP-OES	53
4.2 Chitosano	54
4.2.1 FTIR.....	55
4.2.2 Fotoreologia	56
4.2.3 Swelling test.....	56
4.2.4 DSC.....	57
4.2.5 TGA	58
4.2.6 UV-VIS	59
4.2.6.1 Calcolo della capacità di adsorbimento.....	59
4.2.6.2 Calcolo della capacità di adsorbimento all'equilibrio.....	61
4.3 TEGORAD	63
4.3.1 FTIR.....	63
4.3.2 TGA	64
4.3.3 DMTA.....	65
4.3.4 Angolo di contatto.....	66
4.3.5 Swelling test.....	67
4.3.5.1 Acqua	68
4.3.5.2 Cicloesano	68
4.3.5.3 Toluene.....	69
4.3.5.4 Tetraidrofurano (THF)	70
4.3.5.5 Dodecano.....	70
4.3.5.5 Calcolo della capacità di adsorbimento all'equilibrio.....	71
4.3.5.5.1 Cicloesano	71
4.3.5.5.2 Toluene	73

4.3.5.5.3 Dodecano	74
4.5.6 Prove di riciclabilità.....	76
5. Conclusioni e sviluppi futuri	79
Bibliografia.....	80

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1. 1: struttura della chitina (a) e del chitosano (b)	13
Figura 1. 2: struttura della gelatina ⁴	16
Figura 2. 1: struttura del polidimetilsilossano ³⁸	20
Figura 2. 2: struttura del fotoiniziatore irgacure 2959 ⁴⁴	22
Figura 2. 3: struttura del fotoiniziatore irgacure 2959 (BAPO) ⁴⁵	22
Figura 3. 1: reazione di metacrilazione della gelatina ⁴⁶	23
Figura 3. 2: setup della reazione di metacrilazione della gelatina ⁴	24
Figura 3. 3: dialisi della gelatina dopo la reazione di metacrilazione	25
Figura 3. 4: gelatina dopo la reazione di metacrilazione	25
Figura 3. 5: reazione di metacrilazione del chitosano ⁴⁵	26
Figura 3. 6: chitosano prima e dopo la metacrilazione	27
Figura 3. 7: setup della reazione di fotoreticolazione	28
Figura 3. 8: hydrogel di GelMA	29
Figura 3. 9: hydrogel di MCH	30
Figura 3. 10: hydrogel MCH dopo l'essiccazione	30
Figura 3. 11: film di TEGORAD dopo la reazione di fotoreticolazione	31
Figura 3. 12: spettrometro Nicolet iS50 FT-IR di Thermo-Scientific	32
Figura 3. 13: reometro Anton Paar MCR 302 ⁴⁷	33
Figura 3. 14: multiwell utilizzata per lo swelling test di GelMA ed MCH	34
Figura 3.15: DSC 1 STARe System (Mettler Toledo)	35
Figura 3. 16: TGA Mettler Toledo	36
Figura 3. 17: TTDMA Triton TechnologyMettler Toledo	37
Figura 3. 18: UV-Vis 2600-Shimadzu	40
Figura 3. 19: Perkin Elmer Optima 7000 DV ICP OES System	41
Figura 3. 20: Drop Shape Analyzer (DSA) 100 Kruss	42
Figura 4. 1: spettro FTIR di Gelatina e GelMA	44
Figura 4. 2: ingrandimento spettro FTIR di gelatina e GelMA	44
Figura 4. 3: confronto tra lo storage modulus e il loss modulus del GelMA	45
Figura 4. 4: confronto tra l'andamento dello storage modulus per 3 diversi campioni di GelMA	46
Figura 4. 5: andamento del rigonfiamento del GelMA in acqua	47
Figura 4. 6: analisi DSC della gelatina prima e dopo la metacrilazione	48
Figura 4. 7: analisi TGA gelatina prima e dopo la reazione di metacrilazione	49
Figura 4. 8: Variazione in ppm della concentrazione di MB in funzione del tempo	50
Figura 4. 9: Variazione della capacità di adsorbimento in funzione del tempo dell'hydrogel di GelMA	50
Figura 4. 10: capacità di adsorbimento all'equilibrio dell'hydrogel di GelMA	51
Figura 4. 11: confronto tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio dell'hydrogel di GelMA ed i modelli 4.4, 4.5 e 4.6	51
Figura 4. 12: hydrogel di GelMA prima (a sinistra) e dopo (a destra) l'adsorbimento di MB	52
Figura 4. 13: % di rimozione degli ioni di rame in soluzione da parte degli hydrogel di GelMA	53

Figura 4. 14: spettro FTIR del Chitosano prima e dopo la reazione metacrilazione.....	55
Figura 4. 15: confronto tra l'andamento dello storage modulus per 4 diversi campioni di MCH..	56
Figura 4. 16: andamento del rigonfiamento del GelMA in acqua.....	57
Figura 4. 17: analisi DSC del chitosano prima e dopo la metacrilazione	58
Figura 4. 18: analisi TGA gelatina prima e dopo la reazione di metacrilazione.....	59
Figura 4. 19: Variazione in ppm della concentrazione di MB in funzione del tempo	60
Figura 4. 20: Variazione della capacità di adsorbimento in funzione del tempo dell'hydrogel di MCH.....	60
Figura 4. 21: capacità di adsorbimento all'equilibrio dell'hydrogel di MCH.....	61
Figura 4. 22: confronto tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio dell'hydrogel di GelMA ed i modelli 4.4, 4.5 e 4.6.....	61
Figura 4. 23: confronto tra un hydrogel di MCH secco ed un hydrogel di MCH dopo la prova di adsorbimento	62
Figura 4. 24: spettro FTIR del TEGORAD prima e dopo la fotoreticolazione.....	63
Figura 4. 25: ingrandimento spettro FTIR del TEGORAD prima e dopo la fotoreticolazione ...	64
Figura 4. 26: analisi TGA del TEGORAD prima e dopo la fotoreticolazione.....	65
Figura 4. 28: modello di OWRK.....	67
Figura 4. 29: andamento del rigonfiamento del TEGORAD in acqua.....	68
Figura 4. 30: andamento del rigonfiamento del TEGORAD nel cicloesano ed in una soluzione di acqua e cicloesano	69
Figura 4. 31: andamento del rigonfiamento del TEGORAD nel toluene ed in una soluzione di acqua e toluene	69
Figura 4. 32: andamento del rigonfiamento del TEGORAD nel THF ed in una soluzione di acqua e THF.....	70
Figura 4. 32: andamento del rigonfiamento del TEGORAD nel dodecano ed in una soluzione di acqua e dodecano	71
Figura 4. 33: Variazione della capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e cicloesano.....	72
Figura 4. 34: confronto tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e cicloesano ed i modelli 3.5, 3.6 e 3.7.....	72
Figura 4. 35: Variazione della capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e toluene.....	73
Figura 4. 36: confronto tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e toluene ed i modelli 3.5, 3.6 e 3.7	74
Figura 4. 37: Variazione della capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e dodecano	75
Figura 4. 38: confronto tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e toluene ed i modelli 3.5, 3.6 e 3.7	75
Figura 4. 39: variazione della % di swelling del TEGORAD in una soluzione 100% cicloesano dopo 7 cicli di adsorbimento e desorbimento.....	77
Figura 4. 40: variazione della % di swelling del TEGORAD in una soluzione 100% toluene dopo 7 cicli di adsorbimento e desorbimento.....	77

1. Introduzione

In questo lavoro di tesi sono stati realizzati dei polimeri fotoreticolati per la rimozione delle sostanze inquinanti dall'acqua, quali coloranti, metalli pesanti e idrocarburi.

Per quanto riguarda coloranti (in questo caso è stato usato il blu di metilene (MB), un colorante cationico) ed i metalli pesanti (il rame), i polimeri selezionati per rimuoverli sono due polimeri naturali, gelatina (Gel) ed il chitosano, che sono stati sottoposti prima alla reazione di metacrilazione, utile a fornire ai materiali i gruppi funzionali fotosensibili, indispensabili per la reazione di fotoreticolazione.

Una volta terminata la reazione di metacrilazione (ed ottenuti come prodotti finali la gelatina metacrilata [GelMA] ed il chitosano metacrilato [MCH]), si è passati alla fotoreticolazione, per poter ottenere gli hydrogel utilizzati come adsorbenti.

Successivamente i materiali sono stati caratterizzati per poterne analizzare la capacità di rigonfiamento e le proprietà termiche. Infine, sono stati immersi in delle soluzioni a diverse concentrazioni MB e di rame, per poter analizzare la capacità di adsorbimento all'equilibrio.

Per la separazione degli idrocarburi dall'acqua è stato utilizzato un polidimetilsilossano acrilato (TEGORAD 2800), che è stato poi fotoreticolato per formare un film.

Anche in questo caso il film di TEGORAD è stato caratterizzato per analizzarne le proprietà termiche, la tensione superficiale e la capacità di rigonfiamento in acqua ed in delle soluzioni di idrocarburi a diverse concentrazioni, per poi valutarne la capacità di adsorbimento all'equilibrio.

Gli idrocarburi utilizzati per questo lavoro di tesi sono cicloesano, toluene, dodecano e tetraidrofurano (THF).

Nel primo capitolo sono stati trattati gli hydrogel, di cui sono state elencate le proprietà, le classificazioni (con particolare attenzione agli hydrogel naturali oggetto della Tesi).

Il secondo capitolo è dedicato invece ai materiali utilizzati per la separazione di acqua ed olio (con un focus più specifico sul polidimetil silossano), ed una digressione sulle caratteristiche necessarie per avere un materiale idrofobo ed oleofilo.

Nel terzo capitolo sono state descritte le procedure seguite per la preparazione gli hydrogel e le tecniche di caratterizzazione impiegate.

I risultati delle analisi sono stati invece esposti e discussi nel quarto capitolo.

L'ultimo capitolo è dedicato alle conclusioni ed agli sviluppi futuri degli dei materiali di cui si è discusso nella tesi.

1.1 Hydrogel

Si definisce col termine “hydrogel” un network polimerico 3D di natura idrofilica¹.

Questi hydrogel sono capaci di rigonfiare se immersi in acqua tramite un processo reversibile e legato a stimoli esterni (temperatura, pH, radiazioni elettromagnetiche, e così via)².

Questa loro particolare proprietà è dovuta all’effetto combinato dei gruppi idrofilici (ad esempio -OH, -CONH, -CONH₂, -SO₃H), che consente di incorporare l’acqua, e del network reticolato, che impedisce alla struttura di dissolversi durante l’adsorbimento³.

Ovviamente questa la capacità di rigonfiare in acqua è strettamente legata alla composizione chimica, alla struttura del reticolo (hydrogel con elevato peso molecolare medio hanno maggiore capacità di incorporare acqua), il grado di reticolazione (minore densità di reticolazione aumenta la capacità di adsorbimento, ma se è troppo bassa il polimero rischia di solubilizzare), il tipo e la concentrazione del solvente e la presenza di particolari stimoli.⁴

1.1.1 Parametri strutturali

Gli hydrogel vengono descritti partendo dall’analisi della loro struttura. Ci sono alcuni parametri strutturali che vengono solitamente utilizzati per studiare la natura del loro network^{5,6}:

- Frazione volumetrica del polimero
- Peso molecolare effettivo
- Distanza di reticolazione

È possibile definire il coefficiente di rigonfiamento Q secondo la formula 1.1:

$$Q = \frac{V_r}{V_s} \quad (1.1)$$

Dove V_r è il volume dell’hydrogel dopo l’adsorbimento della soluzione acquosa, mentre V_s è il volume iniziale dell’hydrogel secco.

Un altro importante parametro caratterizzante un hydrogel è il peso molecolare medio tra due nodi adiacenti, indicato come MC .

In particolare, se $Q > 10$, vale la Formula 1.2:

$$Q = \beta M_c^{3/5} \quad (1.2)$$

dove β è una costante che dipende dal volume specifico del polimero, dal volume molare dell’acqua e dal parametro di Flory per l’interazione polimero-solvente.

L’ultimo parametro da tenere d’occhio è la dimensione teorica della maglia ξ , ricavato nella formula 1.3:

$$\xi = Q^{1/3}(r_0^2)^{1/2} \quad (1.3)$$

Dove $(\bar{r}_0^2)^{1/2}$ corrisponde alla distanza quadratica media tra due nodi adiacenti.

1.1.2 Meccanismo di rigonfiamento

Quando un hydrogel secco viene immerso in acqua o in una soluzione acquosa, le molecole dell'acqua penetrano nel network, causando un allargamento delle catene, che porta all'espansione dell'hydrogel stesso⁷.

Questo fenomeno (definito comunemente "swelling" o "rigonfiamento") va avanti finchè la forza elastica (legata alla reticolazione e che si oppone all'espansione del polimero) non la sovrasta, impedendo l'ulteriore adsorbimento dell'acqua.

La combinazione di queste due forze dà quella che viene definita come "la pressione di swelling", che arriva a 0 nel momento in cui le due forze si equivalgono.

Il processo di rigonfiamento degli hydrogel si basa su meccanismi di capillarità e osmosi, a cui si contrappone la resistenza all'espansione esercitata dal polimero reticolato. Quando un hydrogel secco viene immerso in una soluzione acquosa, si osserva l'idratazione dei gruppi più idrofilici e polari, affini all'acqua. Una volta che la cosiddetta "primary bound water" viene inglobata, il reticolo rigonfia ed espone i gruppi idrofobici, che interagiscono con la "secondary bound water". Il processo continua fino alla saturazione di entrambi i siti di interazione, sia quelli polari che quelli idrofobici, ma il sistema sarà ancora in grado di incorporare acqua negli spazi presenti tra le catene polimeriche ed il volume di pori e vuoti presenti. L'acqua totale presente nell'hydrogel è quindi data dalla somma di questi tre contributi⁸.

1.1.3 Classificazione hydrogel

Ci sono più categorie di hydrogel, che possono essere classificati secondo differenti parametri⁹:

- natura dei costituenti
- composizione
- carica ionica
- tipo di reticolazione
- stabilità chimica
- porosità

1.1.3.1 Natura dei costituenti

La classificazione più immediata è quella che vede contrapporsi hydrogel sintetici e naturali⁹. I primi sono costituiti da polimeri appunto sintetici, non esistenti in natura (PEG, PVA, e così via), e possiedono proprietà meccaniche migliori e maggiore durabilità. Sono inoltre in possesso di un grado di purezza più elevato, hanno una struttura ed una funzionalità ben definite e sono più stabili alle variazioni di temperatura pressione e pH.

Rispetto alla loro controparte sintetica, gli hydrogel naturali sono costituiti da polimeri esistenti in natura, come polisaccaridi (es. chitosano o cellulosa) oppure da proteine (es. gelatina). Il vantaggio di questi polimeri è legato principalmente alla loro atossicità, stabilità chimica e l'abbondanza in natura.

C'è poi una terza classe di hydrogel, definiti "ibridi", che sono una sorta di via di mezzo tra gli hydrogel naturali e quelli sintetici.

1.1.3.2 Tipo di legame

Una classificazione alternativa è quella relativa alle interazioni tra le catene che costituiscono il network dell'hydrogel.

Anche in questo caso si possono contare due grandi famiglie, gli hydrogel "fisici" e gli hydrogel "chimici"⁴.

I primi sono il risultato di fenomeni di autoassemblaggio delle molecole mediante interazioni di tipo non covalente, quali:

- **Interazioni ioniche:** le catene polimeriche interagiscono tra loro mediate i gruppi ionici presenti nella catena di base. Un esempio di questo tipo di interazione può essere l'acido alginico (polisaccaride presente nelle pareti cellulari), in cui i gruppi carbossilici lungo la catena sono in grado di legare metalli multivalenti Mn^{+} , portando alla formazione di hydrogel con un reticolo di tipo ionico.
- **Legami a ponte d'idrogeno:** le forze secondarie intra ed intermolecolari sono in grado di formare un reticolo stabile. Il grado di rigonfiamento di questa categoria di hydrogel è strettamente legato al pH della soluzione acquosa da cui vengono prodotti. Un esempio è il legame a ponte d'idrogeno che si forma tra l'ossigeno del polietilenglicole e il gruppo carbossilico dell'acido poliacrilico.
- **Cristallizzazione:** processi di congelamento e scongelamento portano alla formazione di un gel particolarmente forte ed elastico. Nel polivinilalcol (PVA) ad esempio, il reticolo viene ottenuto applicando cicli di congelamento e scongelamento alla soluzione acquosa del polimero. Le proprietà finali del gel dipendono da più fattori, quali il peso molecolare del PVA, la concentrazione di PVA nella soluzione acquosa, il tempo di congelamento e il numero di cicli di processo effettuati.
- **Graffaggi anfifilici e copolimeri a blocchi:** in questo caso vengono sfruttate le capacità di autoassemblaggio dei copolimeri a blocchi per formare hydrogel o micelle polimeriche, grazie alla capacità delle parti idrofobiche del polimero di organizzarsi autonomamente. I copolimeri graffati possono essere formati da uno scheletro idrofilico a cui sono legate unità idrofobiche o da catene idrofobiche che contengono graffaggi idrosolubili.

Il network degli hydrogel chimici invece, al contrario del caso precedente, si basa su forti legami covalenti, originati in seguito a reazioni chimiche, dando quindi origine a strutture permanenti e più resistenti.

Le tecniche più comunemente usate per produrre questo tipo di materiale sono:

- Reticolazione con aldeidi: polimeri idrofilici che presentano gruppi -OH, come il polivinilalcol, possono essere reticolati con la glutaraldeide. Quest'ultima infatti è poco costosa, molto reattiva e facilmente solubile in ambiente acquoso, caratteristiche che permettono di poter usare la glutaraldeide come agente reticolante per la sintesi di hydrogel. Le condizioni di reazione necessarie a poter mandare avanti la reticolazione sono un basso pH, temperature elevate e l'aggiunta di 1L di etanolo;
- Reazioni di condensazione: possono essere sintetizzati poliesteri e poliammidi tramite reazioni di condensazione tra i gruppi ossidrilici o i gruppi amminici con acidi carbossilici o con i loro derivati. L'aggiunta di N-idrossisuccinimide permette di avere un miglior controllo sulla densità di reticolazione degli hydrogel e la limita la formazione di prodotti secondari;
- Radiazioni ad alta energia: la polimerizzazione di sostanze insature può essere effettuata utilizzando fasci di elettroni ad alta energia o raggi γ ;
- Reazioni di addizione: agenti reticolanti multifunzionali reagiscono con i gruppi funzionali di polimeri idrofilici mediante reazioni di addizione.
- Polimerizzazione radicalica: gli hydrogel chimici si possono ottenere tramite polimerizzazione radicalica di gruppi reattivi aggiunti a polimeri idrofilici. Questa tipologia di sintesi prevede l'uso di polimeri idrofilici naturali, sintetici o semisintetici. Servendosi di enzimi come catalizzatori, si introducono gruppi metacrilici in monosaccaridi e disaccaridi, che possono essere impiegati per sintetizzare gli hydrogel.

C'è anche la possibilità che nel reticolo vi sia la coesistenza di legami covalenti ed interazioni non covalenti: sistemi di questo tipo sono classificati come hydrogel ibridi.

1.1.3.3 Rimozione di metalli pesanti

La presenza di gruppi funzionali attivi nelle catene degli hydrogel, sommata alla loro capacità di adsorbire acqua, che rende gli hydrogel così appetibili per le operazioni di rimozione di metalli pesanti e coloranti dall'acqua.

Gli hydrogel presi in considerazione per questo lavoro di tesi sono gli hydrogel naturali a base di chitosano^{10,11} e gelatina¹².

1.2 Chitosano

Il chitosano è un copolimero di (1,4-b-)-2-acetilamino-2-deossi-D-glucopiranosio e (1,4-b-)-2-ammino-2-deossi-D-glucopiranosio con una struttura chimica mostrata in Fig. 1.1b¹³.

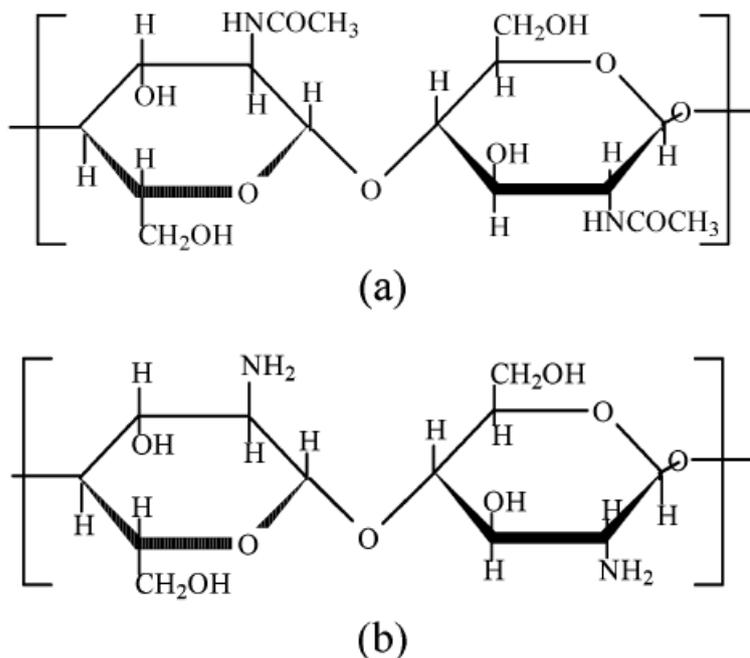


Figura 1. 1: struttura della chitina (a) e del chitosano (b)

È il principale derivato della chitina (struttura in figura 1.1a)¹³, formatosi a seguito della sua deacetilazione alcalina, un processo in cui la chitina viene dissolta in solventi acquosi alcalini (tipicamente dal 40 al 50% (p/p) NaOH). Il processo di ammollo ad una temperatura che può variare tra i 100 ed i 120 °C, per circa 24h.

Il chitosano non è solubile a pH neutri a causa della presenza di molti gruppi amminici. Lo è però in soluzioni acide, fattore che ne limita le applicazioni. Per questo, numerosi studi sono stati effettuati per la sua funzionalizzazione, per cercare di risolvere questo problema.

Possiede un gran numero di proprietà, quali idrofilicità, biocompatibilità, biodegradabilità, non tossicità, presenza di gruppi amminici molto reattivi (-NH₂).

Proprio grazie a questi gruppi amminici estremamente reattivi possiede ottime proprietà di adsorbimento, essendo capace di legarsi selettivamente con gli ioni dei metalli di transizione appartenenti al III gruppo (ma non agli ioni dei metalli alcalini ed alcalino terrosi)¹⁰. Inoltre il chitosano, rispetto al suo precursore, è in grado di “chelare” 5-6 volte in più, proprio per merito dei gruppi amminici esposti in seguito alla deacetilazione. Ed è quindi per questo motivo che il chitosano ha trovato un ampio utilizzo nella rimozione ioni di metalli pesanti e radioisotopi dalle acque reflue.

La capacità di adsorbimento degli ioni metallici è legata a più meccanismi di interazione (che agiscono sia singolarmente che contemporaneamente): chelazione, coordinazione sui gruppi amminici in combinazione con i gruppi idrossili vicinali, attrazione elettrostatica in un media acido, o scambio ionico con i gruppi amminici protonati (tramite scambio protonico o anionico, il contro ione viene scambiato con lo ione metallico)

La capacità da parte del chitosano di formazione un complesso con gli ioni metallici e la durata di questo complesso metallo-chitosano dipendono dai parametri del polimero, ovvero il grado di deacetilazione, la lunghezza della catena polimerica e dalla cristallinità. Altrettanto importante è

la forma fisica di un adsorbente e le proprietà dell'adsorbente stesso (come ad esempio composizione, pH e forza ionica).

La velocità di adsorbimento dipende tra l'altro dalla velocità di diffusione interna; quindi, è determinata dalla forma geometrica dell'adsorbente.

Non è raro che, per migliorare le proprietà meccaniche e chimiche dell'adsorbente, il chitosano venga modificato tramite processi fisici e chimici¹¹.

1.2.1. Modifiche fisiche

L'efficienza dell'adsorbimento è strettamente legata alle proprietà fisiche e chimiche del materiale adsorbente, in particolar modo alla superficie, alla porosità ed alla dimensione delle particelle degli adsorbenti.

Il chitosano tal quale ha un'area specifica molto bassa compresa tra 2 e 30 m²/g, mentre la maggior parte dei carboni attivi commerciali (i materiali più utilizzati nell'ambito dell'adsorbimento) varia tra 800 e 1500 m²/g¹³.

I materiali a base di chitosano sono utilizzati in diversi campi di applicazione sotto forma di polvere, flakes e soprattutto gel: perline, membrane, spugne, fibre, fibre cave, ecc.^{14,15}

Le prime due geometrie elencate (scaglie e polvere) non sono adatte per essere utilizzate come adsorbenti a causa della loro bassa area superficiale e dell'assenza di porosità.

I flakes di chitosano modificati in perline sono essenziali per il miglioramento delle prestazioni di adsorbimento. La produzione di sfere di gel consente un'espansione della rete polimerica migliorando l'accesso ai siti di adsorbimento interni e rendendo più efficaci i meccanismi di diffusione¹⁶.

Nonostante le elevate prestazioni delle perle di chitosano, ci sono state difficoltà nel trasferire il processo alle applicazioni industriali, probabilmente per la loro bassa resistenza meccanica e per la scarsa stabilità in mezzi acidi¹⁷.

Il metodo di evaporazione del solvente viene utilizzato principalmente per la preparazione di membrane e film di chitosano. Il chitosano solido si ottiene quando una soluzione acida di chitosano viene miscelata con alcali. Questo metodo viene utilizzato anche per produrre membrane di chitosano, fibre, ma soprattutto perline sferiche di diverse dimensioni e porosità. Inoltre, si possono preparare spugne porose tridimensionali mediante liofilizzazione, dove le soluzioni o i gel di chitosano vengono congelati seguiti dalla liofilizzazione. La porosità e la morfologia del materiale prodotto dipendono dal peso molecolare del chitosano e dalla composizione e concentrazione della soluzione di partenza e, soprattutto, dalla temperatura di congelamento e dalla velocità di congelamento¹⁰.

La porosità e le relative caratteristiche possono essere manipolate utilizzando la separazione di fase criogenica, mediante agenti reticolanti o incorporando spaziatori metallici che possono essere successivamente rimossi.

1.2.2. Modifiche chimiche

Rispetto alle modifiche fisiche descritte i 1.2.1, le modifiche chimica del chitosano non vanno a cambiare la struttura del materiale, ma si pongono l'obiettivo introdurre nuovi gruppi funzionali lungo la catena per aumentare la densità dei siti di assorbimento, per modificare l'intervallo di pH per l'assorbimento del metallo o per modificare i siti di assorbimento al fine di aumentare la selettività di assorbimento per il metallo target¹⁸.

La modifica chimica offre un'ampia gamma di derivati con proprietà modificate per applicazioni specifiche e d'uso in aree diversificate principalmente in campo farmaceutico, biomedico e biotecnologico¹⁹.

La modifica chimica del chitosano ha due obiettivi principali:

(a) migliorare le proprietà di adsorbimento del metallo

(b) modificare le proprietà di solubilità del chitosano in acqua o in un mezzo acido.

Le reazioni chimiche di sostituzione coinvolgono il gruppo NH₂ in posizione C2 o i gruppi -OH nelle posizioni C3 e C6 delle unità acetilate e deacetilate. La principale reazione facilmente eseguibile che coinvolge il gruppo NH₂ è la quaternizzazione del gruppo amminico o l'amminazione riduttiva in cui una funzione aldeidica reagisce con il gruppo NH₂. L'innesto di chitosano consente la formazione di derivati funzionali mediante il legame covalente della molecola, l'innesto, sulla catena principale del chitosano. Le proprietà dei copolimeri ad innesto risultanti sono controllate dalle caratteristiche delle catene laterali, inclusa la struttura molecolare, la lunghezza e il numero¹⁹. Gli agenti reticolanti sono generalmente composti da gruppi funzionali separati da alcune molecole distanziate che possono essere strutturate in varie forme (anelli, catene rettilinee, catene ramificate).

Gli agenti reticolanti possono essere di lunghezza variabile e contenere altri gruppi funzionali oltre a quelli coinvolti nella reticolazione²⁰. La reticolazione parziale mediante reagenti di/polifunzionali consente l'uso del chitosano per l'adsorbimento di metalli in ambiente acido.

In generale, la capacità di adsorbimento diminuisce con l'entità della reticolazione in quanto diminuisce i siti reattivi sul polimero chitosano ma può anche migliorare la capacità di adsorbimento, a seconda dei gruppi funzionali nell'agente reticolante²¹

1.3 Gelatina

La gelatina è una proteina derivata dal collagene di pelle, ossa e tendini animali, ottenuta dalla sua dissoluzione termica e dalla parziale idrolisi.

Le proprietà della gelatina sono strettamente legate alla fonte da cui proviene il collagene ed alla tecnica di preparazione, poiché la natura e la quantità di collagene variano significativamente tra un tessuto ed un altro ed a seconda delle specie animali da cui il collagene viene estratto. Ed è quindi per questo motivo che si palesa la necessità di utilizzare tecniche differenti, in base al materiale di partenza.

Inoltre, il risultato della rottura della struttura della tripla elica dà come risultato una miscela di frazioni composte da amminoacidi, legati da legami peptidici, che formano polimeri con una massa

molecolare che può variare da 15000 a 40000 Da²². In figura 1.2 è riportata un'immagine della struttura della gelatina.

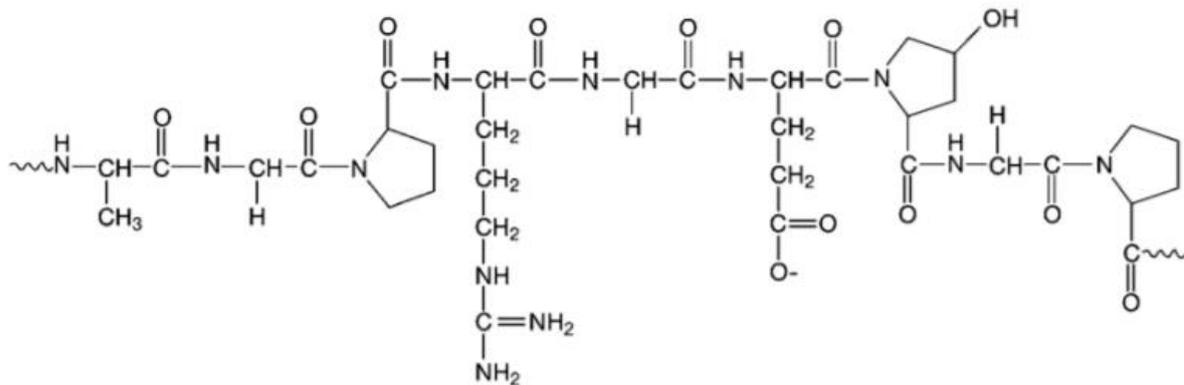


Figura 1. 2: struttura della gelatina⁴

La composizione chimica della gelatina è stata studiata da Ward, Eastoe, Neuman e Tristram, tramite l'utilizzo di varie tecniche analitiche (vedere quale cromatografia). Grazie alle loro ricerche sono riusciti a concludere che la gelatina è costituita da 18 amminoacidi, legati tra loro in una sequenza parzialmente ordinata. L'amminoacido predominante può variare in base al processo con cui è stata ottenuta, cioè è l'alanina come risultato di un processo acido o la glicina come risultato di un processo basico, che costituiscono da un terzo fino alla metà degli amminoacidi residui.

La gelatina usata in questa tesi per la sintesi degli hydrogel è stata ricavata dalla pelle dei pesci d'acqua dolce. Il processo produttivo che porta all'ottenimento della gelatina dalla pelle del pesce parte con il lavaggio in acqua fredda per rimuovere le impurità. Si procede poi con il taglio in piccoli pezzi, il trattamento in una soluzione basica diluita, un secondo lavaggio in acqua e poi un trattamento in soluzione acida diluita per la neutralizzazione.

La pelle verrà poi sottoposta ad un trattamento con acido citrico, per poi essere neutralizzata con un nuovo lavaggio in acqua fredda. Si procede poi con l'immersione in acqua a 55°C, per solubilizzare il collagene.

Nell'ultima parte del processo la soluzione contenente la gelatina viene filtrata, deionizzata, sottoposta alla rimozione del solvente (fino ad avere una concentrazione compresa tra il 15 ed il 45% di gelatina), nuovamente filtrata e poi sterilizzata per 8-12 ore a temperature intorno ai 135°C²⁴.

La gelatina ottenuta dai pesci contiene notevoli quantità di serina e treonina rispetto ai mammiferi terrestri. Le proprietà fisico-chimiche della gelatina dipendono dall'ambiente in cui l'animale o il pesce vive e da cosa si nutre, oltre che dalle già citate proprietà intrinseche del collagene da cui deriva o dalla metodologia di preparazione²³.

Sono diversi i campi di applicazione della gelatina. Principalmente ritrova un ampio utilizzo nel settore alimentare (circa il 63% della gelatina prodotta ogni anno), ma non è raro l'utilizzo anche in ambito medico/farmaceutico, fotografico, nella stampa, ecc..²²

Però grazie alla presenza di gruppi funzionali molto reattivi stanno iniziando ad attrarre attenzione anche nel settore ambientale, nell'ambito della rimozione di inquinanti dall'acqua.

2. Materiali per la separazione di acqua ed olio

Oltre che per le applicazioni relative alla rimozione di metalli pesanti e coloranti, i materiali adsorbenti hanno trovato ampio uso anche nella rimozione di solventi organici dall'acqua.

I materiali impiegati per questa applicazione devono avere come caratteristiche principali le proprietà idrofobiche e oleofile²⁵, elevata capacità di adsorbire l'olio oltre che prezzo relativamente contenuto. Tuttavia, i materiali usati tradizionalmente come adsorbenti (come i materiali vegetali prodotti minerali, e materiali sintetici) presentano vari difetti, come la bassa efficienza di separazione olio/acqua, bassa capacità di assorbimento di olio e costi elevati.²⁶

Un grande passo avanti è stato fatto grazie allo studio sulle superfici di alcuni biomateriali (come foglie di loto²⁷, il dorso del coleottero del deserto²⁸, le zampe dello strider d'acqua²⁹, e così via), che hanno portato ad una maggiore comprensione del meccanismo alla base della bagnabilità della superficie, riuscendo così, grazie alla biomimetica, a fabbricare delle superfici definite come "super idrofobe"³⁰.

2.1 Angolo di contatto e bagnabilità

Come già specificato nel paragrafo 2. l'idrofobicità e l'oleofilia sono le proprietà più importanti per le superfici di adsorbenti oleosi. Queste due proprietà producono materiali in grado di adsorbire idrocarburi con un'elevata efficienza, riuscendo così a separare questi materiali dall'acqua.

La bagnabilità delle superfici solide è determinata dal materiale preso in considerazione e dalla struttura della superficie.

Il grado di bagnabilità delle goccioline di liquido sulla superficie di un solido è comunemente descritto in termini di angolo di contatto (ϑ). Per una goccia di liquido su una superficie solida liscia, la bagnabilità è determinata dalla tensione superficiale della superficie solida, che è espressa dall'equazione di Young:³¹

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \vartheta \quad (2.1)$$

dove ϑ è l'angolo di contatto nel modello di Young e γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} rappresentano le tensioni superficiali interfacciali del solido-vapore, interfacce solido-liquido e liquido-vapore.

L'equazione (2.1) mostra che l'angolo di contatto è determinato dall'equilibrio tra le tre energie interfacciali. Basandosi invece sugli studi di Dupre e Girifalco-Good riguardo l'adesione, l'angolo di contatto può essere secondo il modello 2.2.³²

$$\cos \vartheta = 2\varphi \sqrt{\gamma_{sv}/\gamma_{lv}} - 1 \quad (2.2)$$

dove φ è un fattore di correzione per le interazioni intermolecolari e si avvicina molto ad 1 nel caso in cui si ha un'interazione solido/liquido.

L'equazione 2.2 implica che il contatto l'angolo (ϑ) aumenta al diminuire della tensione superficiale solido-vapore (γ_{sv}).

Però l'angolo di contatto maggiore che una superficie idrofoba può avere con l'acqua (WCA) è 115.2° (goccia d'acqua sulla superficie più bassa superficie energetica, 6 mJ/m^2), ciò rende però impossibile per superfici lisce ottenere la condizione per poter essere definite superidrofobe ($\text{WCA} > 150^\circ$).

La bagnabilità di una superficie solida liscia può però essere modificata irruvidendo la superficie. Per una goccia di liquido su una superficie rugosa, l'angolo di contatto è descritto dai modelli di Wenzel³³, di Cassie³⁴, e la transizione tra il modello Wenzel e Cassie³⁵.

Nel Wenzel modello (Figura 2b), l'angolo di contatto ϑ^* su una superficie ruvida è descritto come:

$$\cos \vartheta^* = R \cos \vartheta \quad (2.3)$$

dove R indica il fattore di rugosità, che è definito come il rapporto tra l'area effettiva di una superficie ruvida e quella geometrica area proiettata.

Con ϑ invece è indicato l'angolo di contatto di una goccia su una superficie piana superficie solida. Poiché il valore di R è sempre maggiore di 1, la rugosità andrà ad influenzare la bagnabilità: se la superficie solida piana ha un angolo di contatto maggiore di 90° , la presenza di rugosità superficiale aumenterà ulteriormente quest'angolo. Tuttavia, se ha un angolo di contatto inferiore a 90° , la superficie la rugosità andrà a diminuire l'angolo.³⁶

Da questa conclusione si può quindi intuire che una superficie idrofoba dovrebbe prima essere composta da un materiale bassa tensione superficiale, per poi cercare di aumentare l'angolo di contatto rendendo ruvida la superficie. Di seguito (paragrafo 2.3) sono stati descritti alcuni materiali a bassa tensione superficiale utilizzati in recentemente sviluppati materiali assorbenti oleosi.

2.2 Materiali utilizzati per la separazione olio/acqua

Sono diversi i materiali con le caratteristiche descritte nel paragrafo 2.2 utilizzabili per applicazioni di separazione olio/acqua³⁰:

- Polimeri con proprietà idrofobiche/oleofile (es. polipropilene o poliuretano);
- Silossani;
- Monomeri organici con bassa tensione superficiale (ammine alifatiche o acidi fenolici);
- Materiali carboniosi (nanofibre di carbonio, nanotubi di carbonio, grafite e così via...)
- Altri materiali (nitruro di boro o ossidi metallici).

Tra tutti i materiali elencati, quelli che hanno le proprietà più convenienti per questo tipo di applicazioni sono gli silossani.

Con "silossani" si intende una classe di composti chimici nella cui struttura è ripetuto il gruppo funzionale R_2SiO , con "R" che sta ad indicare un idrogeno, un gruppo alchilico o un gruppo arilico. Sono considerati come parte della classe dei composti organosilicei³⁷.

I silossani presentano lungo catena principale, lineare o ramificata atomi di silicio e di ossigeno alternati (-Si-O-Si-O-) con le catene laterali legate agli atomi di silicio.

Dal punto di vista chimico questa categoria di polimeri è caratterizzata da due gruppi fondamentali:

- Legami Si-O: molto forti, forniscono inerzia chimica, resistenza alle alte temperature e ai raggi UV³⁸;
- Catene organiche flessibili (formate da catene funzionali alchiliche): conferiscono flessibilità, bassa viscosità e bassa T_g.

Per questo motivo le gomme siliconiche sono particolarmente resistenti alla temperatura, agli attacchi chimici ed all'ossidazione, sono, inoltre, ottimi isolanti elettrici, ed hanno tensioni superficiali molto.

Sono ottimi anche antiaderenti, elastici e resistenti all'invecchiamento.

Il polidimetilsilossano (PDMS) è tra i polisilossani più comuni.

Si ottiene a partendo dal dimetilclorosilano, che a sua volta è un composto chimico prodotto tramite una reazione diretta tra il silicio ed il cloruro di metile. Successivamente per idrolisi del dimetilclorosilano si ottengono silossani ciclici e lineari che polimerizzati permettono di ottenere i polimeri siliconici.

Il polimero PDMS ha una struttura come quella in figura 2.1:

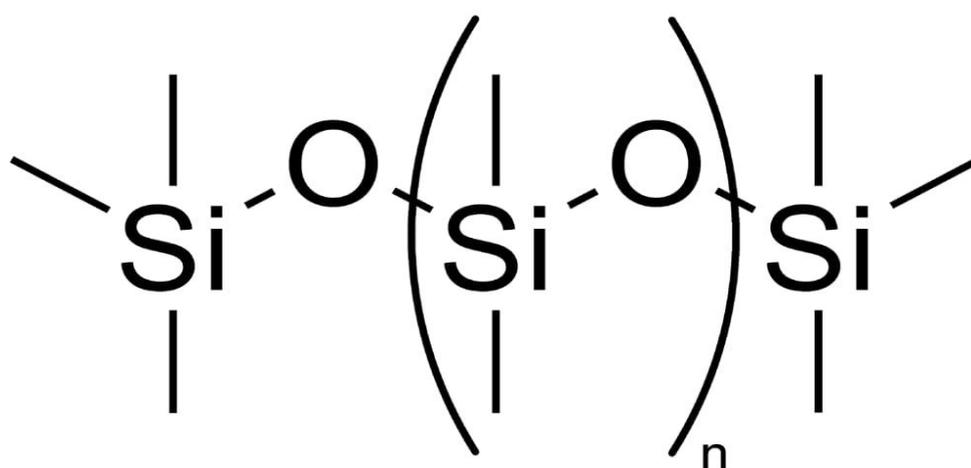


Figura 2. 1: struttura del polidimetilsilossano³⁸

Come tutti i polisilossani è caratterizzato da resistenza alle alte temperature, agli attacchi chimici, all'ossidazione ed è un ottimo isolante elettrico, oltre a resistere all'invecchiamento; in più trasparente, biocompatibile, inerte e non è né tossico né infiammabile ed ha una T_g molto bassa (-127°C).

Presenta inoltre una bassa tensione superficiale (idrofobo, forma un angolo di contatto con l'acqua di circa 110°), ideale per le applicazioni di adsorbimento dei solventi organici³⁷, come già visto nel paragrafo 2.1.

Ci sono diversi esempi in letteratura in cui il PDMS è stato usato per applicazioni di separazione acqua/olio, sia come semplice rivestimento superficiale^{39,40} che come materiale bulk. In entrambi

si è deciso di applicare delle modifiche al materiale, sia per avere una superficie più rugosa che per la forma del materiale stesso, che è stato utilizzato sottoforma di spugna⁴¹.

Interessante l'esperimento di Choi, Sung-Jin et al. che ha utilizzato come mold delle zollette di zucchero, impregnate di PDMS per ottenere una struttura porosa e ad alta area superficiale, per poi immergerle in acqua per far sciogliere il mold, creando quindi uno stampo ecofriendly.⁴¹

Altra caratteristica molto conveniente del PDMS è la flessibilità, che consente di strizzare il pdms ottenendo la liberazione dai solventi utilizzati.

Il PDMS usato per questo lavoro di tesi è un Polidimetilsilossano acrilato, detto TEGORAD 2800.

I gruppi acrilati sono stati utilizzati per permettere la fotoreticolazione.

2.3 Fotoreticolazione

La fotopolimerizzazione è un processo ecofriendly che consente di reticolare resine polimeriche contenenti gruppi fotoreticolabili⁴². rispetto alla reticolazione termica, questa tecnica non porta all'emissione di composti organici volatili (VOC), non richiede calore, e ha un'elevata velocità di reticolazione (consentendo quindi di ridurre a pochi minuti processi che invece richiederebbero alcune ore), ed inoltre richiede un dispendio di energia minore.

Per questi motivi, le resine a base di biopolimeri reticolabili con radiazioni UV sono di grande interesse tecnologico. Si possono quindi modificare polimeri inserendo sulla loro catena principale gruppi funzionali appositi (metacrilati ad esempio) consentendogli di portare a termine la polimerizzazione radicalica quando esposti ad una radiazione in presenza di un fotoiniziatore. Grazie a questa reazione si avrà come risultato la trasformazione di fase di un liquido in un solido.

Una formulazione fotopolimerizzabile è solitamente costituita da:

- Un fotoiniziatore con banda di assorbimento sovrapposta alla banda di emissione della sorgente luminosa e deve essere solubile nel monomero, oligomero o prepolimero. È necessario, inoltre, che il fotoiniziatore non comprometta le proprietà finali del sistema reticolato. Quando il fotoiniziatore assorbe energia consente alla molecola di passare dallo stato fondamentale a quello eccitato;
- Un diluente reattivo che partecipi alla reazione di polimerizzazione consentendo di controllare la viscosità della formulazione;
- Un oligomero, in genere un monomero multifunzionale in grado di reticolare;
- Additivi aggiunti che diano al polimero delle proprietà specifiche (come pigmenti o stabilizzatori).

Ci sono differenti meccanismi di reazione per quanto riguarda la fotopolimerizzazione per addizione, ma per i materiali trattati in questa Tesi (gli hydrogel di MCH e GelMA, oltre che i film di TEGORAD) è stata utilizzata la fotopolimerizzazione per addizione radicalica.

Si possono distinguere due classi di fotoiniziatori per questo tipo di reazioni:

- Fotoiniziatori di tipo Norrish I: si ha la fotolisi dei legami C-C in posizione alfa rispetto ad un gruppo carbonilico, generando due radicali primari. I radicali formati sono così in grado di iniziare la reazione di polimerizzazione a catena.

• Fotoiniziatori di tipo Norrish II: in questo caso i radicali sono generati dall'interazione tra la molecola del fotoiniziatore, allo stato di tripletto, e una molecola in grado di comportarsi da donatore di idrogeno (definito coiniziatore). L'iniziatore assorbe la luce passando ad uno stato eccitato. Da qui si ottiene un biradicale, che è in grado di strappare un idrogeno dalla molecola donatrice, diventando così un radicale (che tenderà presto a dimerizzare)⁴³.

Anche sulla molecola donatrice si formerà a sua volta un radicale, ed è proprio da qui che inizierà la polimerizzazione vera e propria. Il processo è schematizzato in Figura 1.830+.

Per questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due fotoiniziatori differenti, irgacure 2959 ed irgacure 819 (BAPO), entrambi fotoiniziatori commerciali di tipo Norrish I.

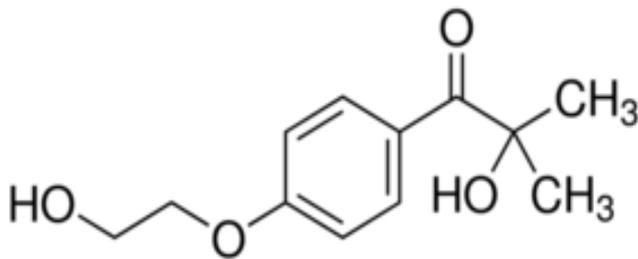


Figura 2. 2: struttura del fotoiniziatore irgacure 2959⁴⁴

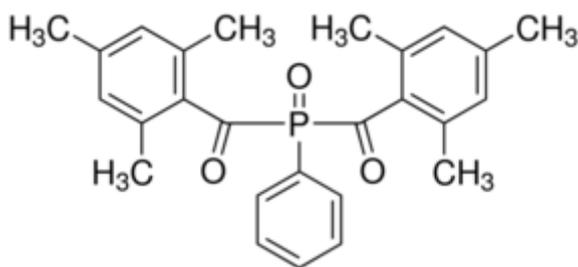


Figura 2. 3: struttura del fotoiniziatore irgacure 2959 (BAPO)⁴⁵

3. Materiali e Metodi

Chitosano e gelatina sono stati usati come polimeri per ottenere l'hydrogel.

Polidimetilsilossano acrilato (TEGORAD 2800) è stato utilizzato per ottenere film da usare per la separazione degli idrocarburi dall'acqua.

Per la reticolazione sono stati usati due fotoiniziatori differenti per gli hydrogel e per il TEGORAD, rispettivamente irgacure 2959 e irgacure 819.

Per le prove di adsorbimento sono stati utilizzati blu di metilene (MB), cicloesano, toluene, dodecano e tetraidrofurano (THF). Ognuno di questi materiali è stato fornito da Sigma-Aldrich.

3.1 Chitosano, Gelatina, Polidimetilsilossano

Per ottenere gli hydrogel a base di gelatina e chitosano utilizzati in questo lavoro di tesi come materiali adsorbenti per metalli pesanti (rame) e coloranti (blu di metilene) è stata effettuata inizialmente la reazione di metacrilazione su entrambi i polimeri, e successivamente è stata eseguita la fotoreticolazione.

Per il film a base di TEGORAD 2800 è stato invece possibile eseguire direttamente il processo di fotoreticolazione.

3.1.1 Metacrilazione della gelatina

Prima di poter procedere con la fotoreticolazione della gelatina per poter ottenere l'hydrogel, è necessario effettuare la reazione di metacrilazione.

Questo passaggio è indispensabile per poter fare in modo da fornire alla gelatina i gruppi funzionali utili per consentire poi la reazione di fotoreticolazione.

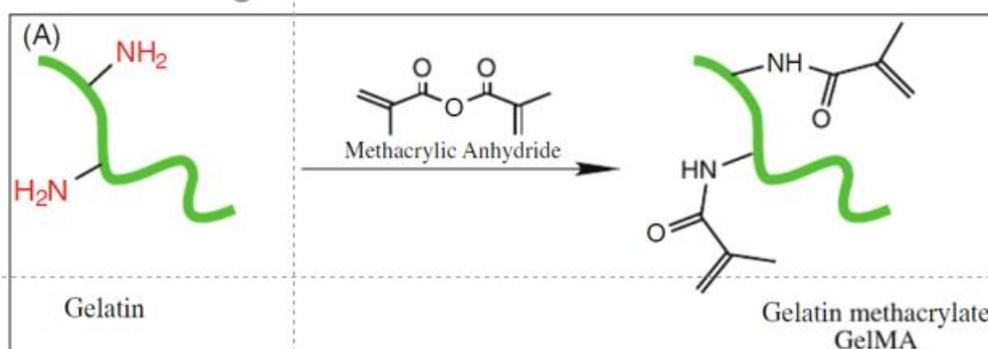


Figura 3. 1: reazione di metacrilazione della gelatina⁴⁶

Come visto in figura 3.1, durante la reazione di reticolazione i gruppi ossidrilici (-OH) ed amminici (-NH₂) reagiranno con l'anidride metacrilica, dando il gruppo metacrilato.

La reazione è stata effettuata secondo il seguente processo:

La gelatina viene solubilizzata in soluzione acquosa (5%wt), ed inserita in un bagno fino al raggiungimento dei 50°C e tenuta sotto agitazione costante. Successivamente viene inserita l'anidride metacrilica goccia a goccia, 4 volte in eccesso stechiometrico. Per mantenere neutro il pH della soluzione (la gelatina in acqua si solubilizza in ambiente neutro) viene aggiunto idrossido di sodio (NaOH) quando necessario. Questa operazione serve a contrastare l'acidificazione legata alla reazione di metacrilazione, con il pH che verrà monitorato per tutta la durata della reazione (4 ore).



Figura 3. 2: setup della reazione di metacrilazione della gelatina⁴

Una volta terminata la reazione la gelatina sarà estratta dal bagno e verrà effettuata la dialisi, per fare in modo da permettere lo scambio ionico ed eliminare la componente acida.

L'operazione di dialisi viene effettuata inserendo la gelatina all'interno di apposite sacche (cellulose dialysis bag), che verranno lasciate a mollo nell'acqua distillata per tre giorni, con ricambio d'acqua giornaliero.



Figura 3.3: dialisi della gelatina dopo la reazione di metacrilazione

Una volta terminata la dialisi, la soluzione acqua e gelatina metacrilata verrà estratta dalla cellulose dialysis bag e travasata in delle petri, e lasciata sotto cappa ad essiccare.

Dopo l'essiccazione la gelatina rimarrà depositata sul fondo della petri, dalla quale potrà essere poi grattata via. In figura 3.4 è possibile osservare il risultato finale della reazione di metacrilazione.



Figura 3. 4: gelatina dopo la reazione di metacrilazione

Esempio di calcolo per la metacrilazione della gelatina:

Calcolo numero di moli anidride metacrilica:

$$P_{gelatina} = 10g$$

$$N_{gelatina} = \frac{P_{gelatina}}{PM_{gelatina}} = \frac{10g}{835g/mol} = 0,01198mol$$

$$N_{anidride} = 4 * 0,01198 = 0,04792mol$$

Quantità di anidride metacrilica:

$$PM_{anidride\ metacrilica} = 154,17\ g/mol$$

$$d_{anidride} = 1,04\ g/ml$$

$$P_{anidride} = N_{anidride} * PM_{anidride} = 0,04792\ mol * 154,17\ g/mol = 7,39g$$

$$V_{anidride} = P \frac{anidride}{d_{anidride}} = \frac{7,39g}{1,04\left(\frac{g}{ml}\right)} = 7,1ml$$

3.1.2 Metacrilazione del chitosano

La reazione di metacrilazione del chitosano si basa sullo stesso principio della reazione di metacrilazione della gelatina descritta in 3.1.1. Anche qui si fa reagire chitosano ed anidride metacrilica per poter ottenere gruppi funzionali in grado di poter far avvenire efficientemente la reazione di fotoreticolazione.

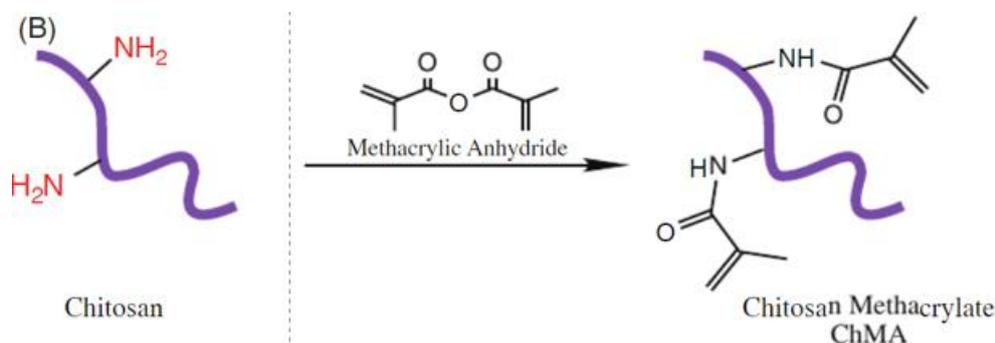


Figura 3. 5: reazione di metacrilazione del chitosano⁴⁵

Anche in questo caso il primo step è la solubilizzazione del chitosano in soluzione (1,5% wt) in un bagno a 50°C sotto agitazione costante. In questo caso però è necessario utilizzare una soluzione di acqua ed acido acetico (2% wt), poiché il chitosano non è solubile in acqua a pH neutri, come visto nel paragrafo 1.2.

Una volta raggiunti i 50°C nel bagno verrà aggiunta l'anidride metacrilica (20 volte in eccesso stechiometrico), ma non verrà aggiunto l'idrossido di sodio, perché l'acidificazione della soluzione legata alla reazione di metacrilazione renderà più semplice la solubilizzazione del chitosano in soluzione, migliorando quindi l'efficienza della reazione.

Una volta trascorse le 4 ore necessarie a concludere la metacrilazione, la soluzione verrà messa in dialisi, seguendo lo stesso processo descritto nel paragrafo 3.1.1 per la gelatina, solo che in questo caso i tempi saranno più dilatati (almeno una decina di giorni, con cambio dell'acqua giornaliero), a causa della maggiore acidità della soluzione contenente il chitosano metacrilato (MCH).

Una volta terminata la dialisi, la soluzione verrà estratta dalla membrana per la dialisi, inserita in dei vials, congelata e poi liofilizzata.

Di seguito nelle immagini è possibile vedere il chitosano prima (immagine a sinistra) e dopo la reazione di metacrilazione (immagine a destra).

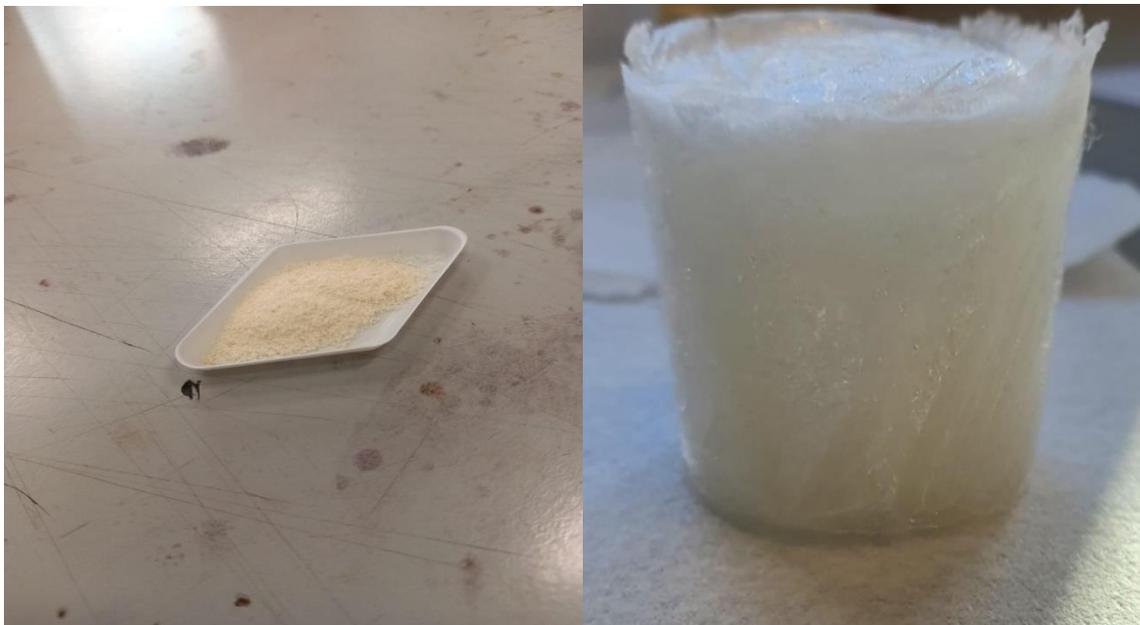


Figura 3. 6: chitosano prima e dopo la metacrilazione

Esempi di calcoli:

Calcolo numero di moli anidride metacrilica:

$$P_{\text{chitosano}} = 1\text{g}$$

$$N_{\text{chitosano}} = \frac{P_{\text{chitosano}}}{PM_{\text{chitosano}}} = \frac{1\text{g}}{322\text{g/mol}} = 0,0031\text{mol}$$

$$N_{\text{anidride}} = 20 * 0,0031 = 0,062\text{mol}$$

Quantità di anidride metacrilica:

$$PM_{\text{anidride metacrilica}} = 154,17\text{ g/mol}$$

$$d_{\text{anidride}} = 1,04\text{ g/ml}$$

$$P_{\text{anidride}} = N_{\text{anidride}} * PM_{\text{anidride}} = 0,062\text{ mol} * 154,17\text{ g/mol} = 9,58\text{g}$$

$$V_{\text{anidride}} = \frac{P_{\text{anidride}}}{d_{\text{anidride}}} = \frac{9,58g}{1,04 \left(\frac{g}{ml}\right)} = 9,21ml$$

3.1.3 Fotoreticolazione degli hydrogel

Una volta finiti i processi di metacrilazione di gelatina e chitosano, per ottenere gelatina metacrilata (d'ora in poi indicata come GelMa) e chitosano metacrilato (d'ora in poi indicato come MCH), si è proceduto con la reazione di fotoreticolazione.

Nella figura 3.7 è possibile vedere il setup della reazione di fotoreticolazione.

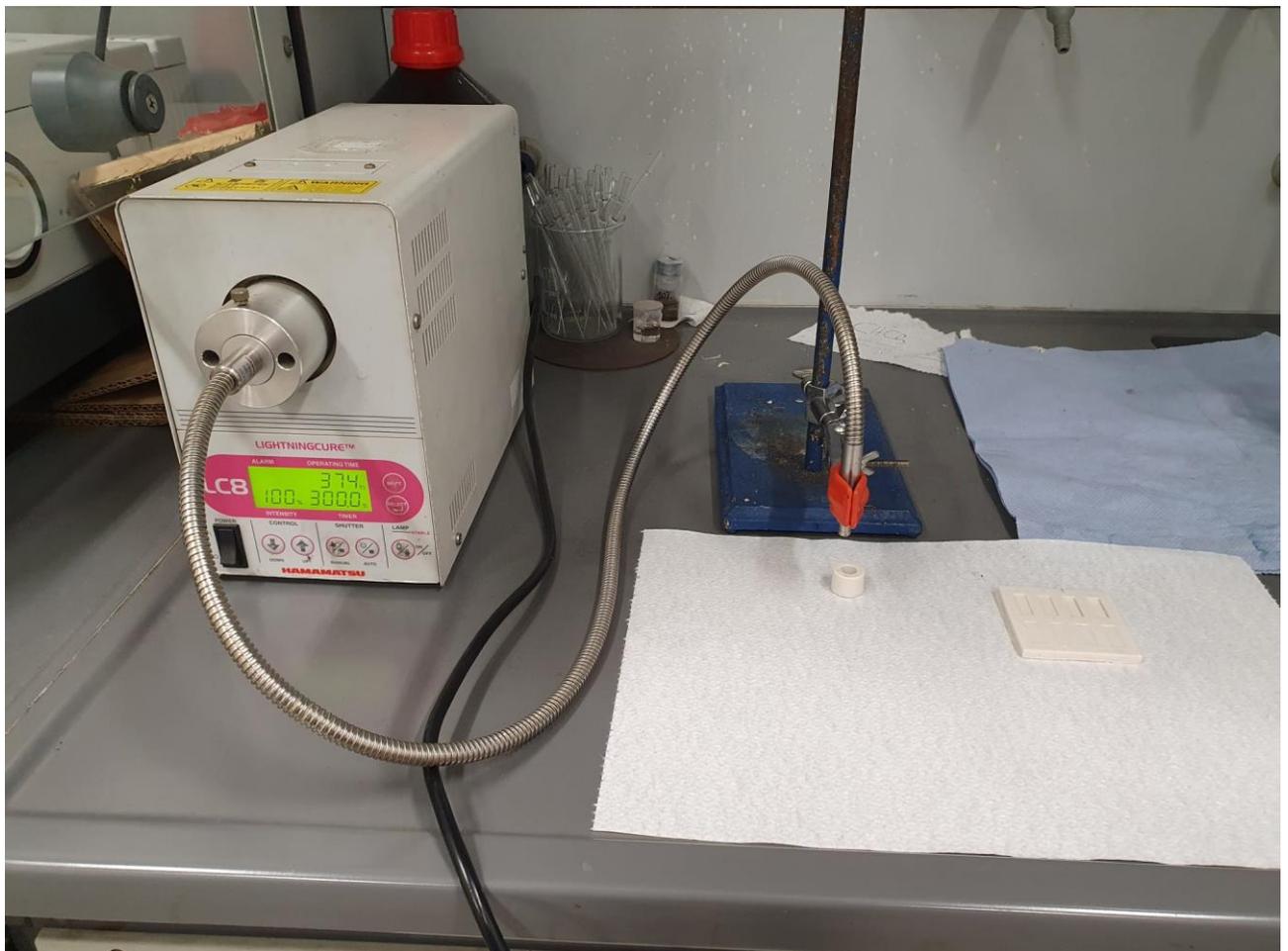


Figura 3. 7: setup della reazione di fotoreticolazione

3.1.3.1 Fotoreticolazione della gelatina

La fotoreticolazione della gelatina è stata ottenuta solubilizzando la GelMA in soluzione acquosa (30%wt), sotto agitazione costante. Una volta terminata la solubilizzazione (processo della durata di circa 10 minuti) viene aggiunto il fotoiniziatore (irgacure 2959) nella soluzione (1% wt rispetto alla gelatina) ed anche in questo caso si è attesa la completa solubilizzazione.

Una volta terminato il processo di solubilizzazione si procede a versare la soluzione all'interno di un mold in silicone per poi esporla alla luce di una lampada UV.

Per l'esposizione ai raggi UV è stata utilizzata una fibra Hamamatsu Lightningcure LC8 con potenza 90 mW/cm^2 . La distanza tra sorgente e campione è pari a 4 cm ed il tempo di esposizione è 1 minuto, mentre l'intensità luminosa selezionata è 100%.

L'hydrogel ottenuto viene poi separato dallo stampo e lasciato essiccare sotto cappa per due giorni. È molto importante che durante questa operazione l'hydrogel non venga posizionato su una superficie rigida (come può essere ad esempio una petri), per evitare l'insorgere di stress e tensioni durante l'essiccazione.



Figura 3. 8: hydrogel di GelMA

3.1.3.2 Fotoreticolazione del chitosano

Il primo step da effettuare per ottenere la fotoreticolazione del MCH è la solubilizzazione di quest'ultimo. Anche qui, come nel processo descritto in 3.1.1.2 la solubilizzazione avviene in una soluzione di acqua ed acido acetico (2% wt), con il chitosano presente all'1,5% wt nella soluzione.

La solubilizzazione avviene sotto agitazione costante a temperatura ambiente, ed il processo dura all'incirca un giorno. Una volta portata a termine si introduce il fotoiniziatore nella soluzione (irgacure 2959) al 2% wt rispetto al MCH.

Una volta finita anche la solubilizzazione del fotoiniziatore si versa la soluzione in uno stampo in silicone e si procede con la fotoreticolazione.

Per l'esposizione ai raggi UV è stata utilizzata una fibra Hamamatsu Lightningcure LC8 con potenza 90 mW/cm^2 . La distanza tra sorgente e campione è pari a 4 cm ed il tempo di esposizione è 5 minuti, mentre l'intensità luminosa selezionata è 100%.

Successivamente l'hydrogel ottenuto viene estratto dallo stampo e messo in acqua per due giorni, per eliminare la componente acida legata all'acido acetico.



Figura 3.9: hydrogel di MCH

Alla fine, il prodotto ottenuto verrà estratto dall'acqua e lasciato ad essiccare a temperatura ambiente sotto cappa fino ad ottenere il risultato rappresentato nella figura 3.10.



Figura 3. 10: hydrogel MCH dopo l'essiccazione

3.1.4 Fotoreticolazione del TEGORAD

La fotoreticolazione del polidimetilsilossano acrilato (TEGORAD 2800) è stata svolta secondo il seguente processo:

Solubilizzazione del fotoiniziatore (questa volta è stato utilizzato l'irgacure 819, BAPO) in acetone, per permettere poi la dispersione ottimale nel TEGORAD. Sono state provate più soluzioni BAPO/ACETONE, quella ottimale è stata identificata con la soluzione con BAPO al 14% wt.

Successivamente la soluzione con il fotoiniziatore è stata inserita nel TEGORAD all'1% wt (rispetto al TEGORAD) e la soluzione viene messa sotto agitazione fino a completa solubilizzazione.

Una volta terminata la solubilizzazione si versa la soluzione nello stampo.

In questo caso, rispetto al processo descritto in 3.1.3.2 non può essere usato un mold in silicone, a causa della forte adesione tra lo stampo e il film del TEGORAD. Si è preferito in questo caso utilizzare dei mold in vetro.

Per l'esposizione ai raggi UV è stata utilizzata una fibra Hamamatsu Lightningcure LC8 con potenza 90 mW/cm^2 . La distanza tra sorgente e campione è pari a 4 cm ed il tempo di esposizione è 1 minuti, mentre l'intensità luminosa selezionata è 100%.



Figura 3. 11: film di TEGORAD dopo la reazione di fotoreticolazione

3.2 Caratterizzazione

Una volta portate a termine le operazioni di funzionalizzazione e fotoreticolazione descritte in 3.1, per verificare che siano andate a buon fine è necessario effettuare delle analisi sui prodotti finali ottenuti.

Per indagare che le operazioni di metacrilazione del chitosano e della gelatina siano state compiute efficacemente è stata eseguita l'analisi spettroscopica FTIR, mentre la fotoreologia è stata impiegata per indagare l'andamento della reazione di fotoreticolazione degli hydrogel.

Una volta portata a termine questa operazione si è proceduto alla caratterizzazione degli hydrogel e del TEGORAD. Le proprietà indagate sono state il grado di rigonfiamento, le proprietà termiche (DSC, TGA, DMTA), oltre che la capacità di adsorbire e separare determinati inquinanti dall'acqua (UV-Vis, ICP-OES)

3.2.1 Spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FTIR)

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica usata per ottenere lo spettro infrarosso (di emissione o assorbimento) di un campione, sia esso solido, liquido o gassoso. Se effettuata in assorbimento la spettroscopia consente di valutare l'entità della radiazione assorbita dal campione a lunghezze d'onda differenti. L'analisi spettroscopica è stata realizzata sulla gelatina e sul chitosano prima e dopo la reazione metacrilazione, per verificarne la corretta riuscita.

Per l'analisi è stato utilizzato lo spettrometro Nicolet iS50 FT-IR di Thermo-Scientific, riportato in Figura 3.12, mentre i dati sono stati raccolti in modalità trasmissione ed analizzati con il software Omnic.



Figura 3.12: spettrometro Nicolet iS50 FT-IR di Thermo-Scientific

3.2.2 Fotoreologia

I test di fotoreologia sono stati realizzati con il reometro Anton Paar MCR 302 in configurazione piatto-piatto. Le dispersioni di MCH e GelMa sono state posizionate sulla base in vetro, per poi essere reticolate con l'ausilio di una fibra UV (intensità 100 mW/cm^2) posta al di sotto della base ed attivata manualmente 30 secondi dopo l'inizio della prova.

All'inizio (per entrambi i materiali) è stata effettuata una prova preliminare di amplitude sweep (a frequenza e temperatura costante) con lo scopo di individuare la regione di viscoelasticità lineare, in cui il valore di G' è costante.

È stato così impostato, sulla base dei risultati della prova di amplitude sweep, uno strain amplitude dell'1%.

Il gap tra i piatti è stato regolato a 300 μm .

Una volta raggiunto il valore di plateau di G' , è stata interrotta la prova.



Figura 3.13: reometro Anton Paar MCR 302 ⁴⁷

3.2.3 Swelling test

Lo swelling test è stato effettuato per valutare la capacità degli hydrogel di incorporare acqua.

Il grado di rigonfiamento percentuale ($Q\%$) ottenuto per l' i -esimo time step, è stato calcolato tramite la Formula 3.1:

$$Q_i = \frac{m_i - m_0}{m_i} * 100\% \quad (3.1)$$

Dove m_i è la massa dell'hydrogel allo step i ed m_0 è la massa iniziale del campione (prima di essere immerso in acqua).

La prova è stata svolta nel seguente modo:

Gli hydrogel secchi sono stati prima pesati e successivamente immersi in acqua distillata a temperatura ambiente, per poi essere pesati a diversi time step intermedi. La prova è durata 24h, ed è stata effettuata in triplicato sia per MCH che per GelMA.

In figura 3.14 si può vedere la multiwell utilizzata per le prove di swelling test.

Una prova simile è stata effettuata anche per il TEGORAD, solo che in questo caso il materiale (oltre che in acqua distillata) è stato immerso anche in soluzioni di acqua e solventi organici.

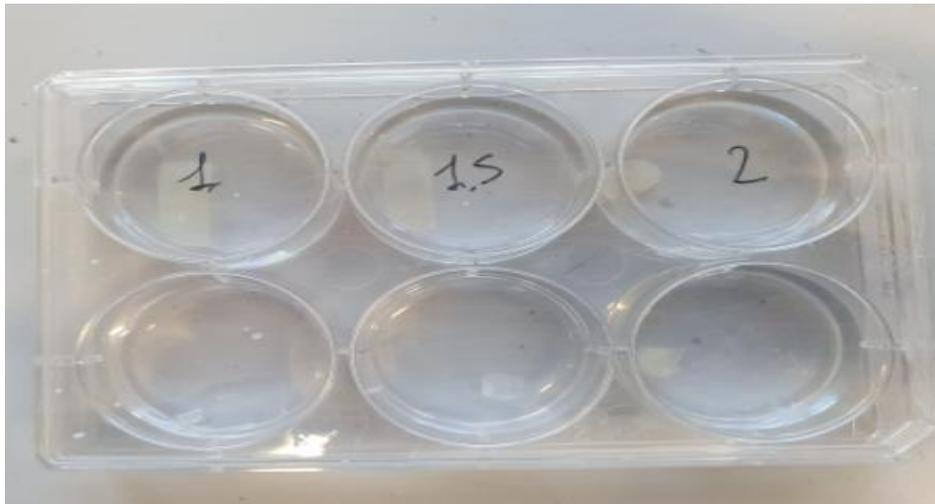


Figura 3. 14: multiwell utilizzata per lo swelling test di GelMA ed MCH

3.2.4 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è un'analisi che misura la differenza tra i flussi termici nel materiale analizzato ed in un riferimento, in funzione della temperatura del campione.

Questa misura viene effettuata durante un programma controllato di temperatura, che è stato impostato prima di far partire la prova.

La prova, effettuata in atmosfera di N_2 , è stata condotta sui materiali in polvere prima e dopo la reazione di metacrilazione (massa compresa tra 4 e 8 mg) inseriti in un crogiolo di alluminio, su cui è stato posto un coperchio forato.

Sia per la gelatina che per il chitosano è stato settato un ciclo riscaldamento che prevede una rampa di $10^\circ C/min$ fino a $200^\circ C$, poi un ciclo di raffreddamento da $200^\circ C$ fino a $25^\circ C$ (temperatura ambiente) da $-10^\circ C/min$, seguito da uno step di stabilizzazione per 5 minuti a $25^\circ C$.

L'ultimo step prevede un riscaldamento fino a $200^\circ C$ con una rampa di $10^\circ C/min$.

Il primo ciclo di riscaldamento e raffreddamento è stato effettuato per minimizzare l'influenza sulla prova della storia termica del materiale.

L'ultimo ciclo invece è quello utilizzato nell'analisi del campione per la determinazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g).

Lo strumento utilizzato per la prova è un DSC 1 STARe System (Mettler Toledo), rappresentato in figura 3.15.

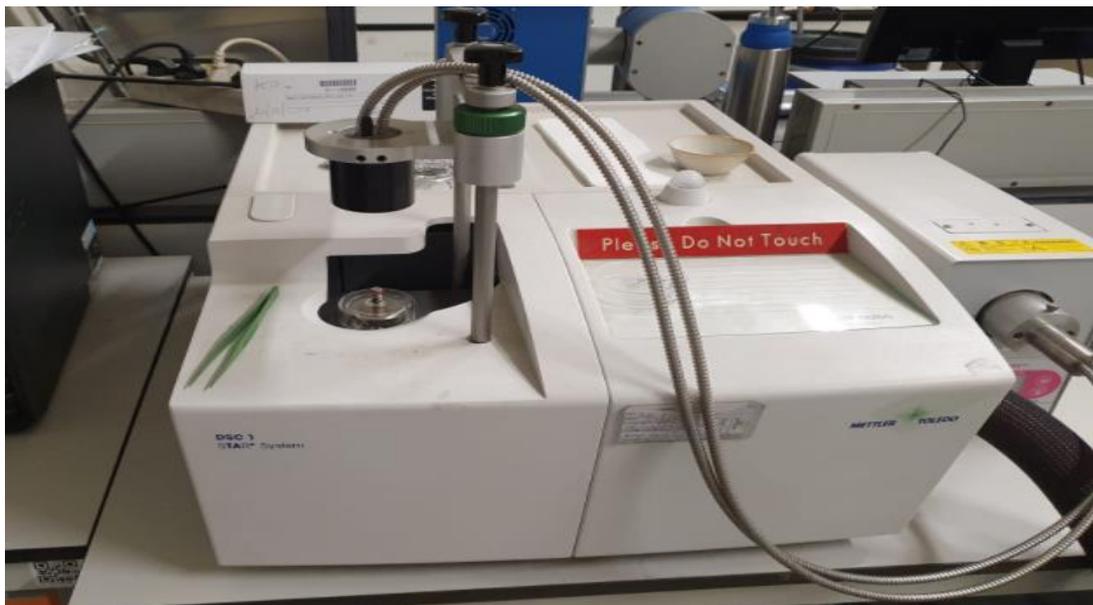


Figura 3.15: DSC 1 STARe System (Mettler Toledo)

3.2.5 Analisi termogravimetrica (TGA)

Con l'analisi termogravimetrica viene misurata la variazione peso del campione mentre esso è soggetto al riscaldamento.

Sottoponendo i polimeri a questo aumento di temperatura controllato si provoca la scissione dei legami, con conseguente generazione di prodotti volatili.

La prova è stata condotta su campioni in polvere sia di gelatina che di chitosano, prima e dopo la metacrilazione, e sui campioni di TEGORAD prima e dopo la fotoreticolazione.

I campioni utilizzati per la prova sono stati inseriti in un crogiolo di allumina (Al_2O_3) ed il peso di ogni campione oscilla tra i 4 e gli 8 mg.

Il ciclo di riscaldamento prevedeva un aumento di temperatura fino a $700^\circ C$ in atmosfera inerte (N_2).

Lo strumento usato per effettuare l'analisi è TGA Mettler Toledo (USA), visibile in Figura 3.16.

I risultati ottenuti sono stati poi analizzati con il software STARe Evaluation.



Figura 3.16: TGA Mettler Toledo

3.2.6 Dynamic Mechanical Analysis (DMTA)

La Dynamic Mechanical Analysis (DMTA) è un'analisi termica utilizzata per studiare le proprietà viscoelastiche dei polimeri.

L'analisi viene effettuata applicando uno sforzo sinusoidale al campione esaminato con parametri definiti precedentemente dall'utente (displacement e frequenza). Viene poi impostata una rampa di temperatura ed una temperatura di partenza che sia inferiore alla presunta T_g del polimero analizzato.

In questo caso l'analisi è stata effettuata su dei campioni rettangolari TEGORAD.

Dopo aver consultato i dati presenti in letteratura si è deciso di partire per l'analisi da una temperatura iniziale di -140°C ⁴⁸, impostando una rampa di temperatura di $3\text{ C}^{\circ}/\text{min}$. La prova è stata poi fermata dopo la rilevazione della temperatura di transizione vetrosa.

Il displacement impostato è pari a $20\text{ }\mu\text{m}$, mentre la frequenza selezionata è 1 Hz .

Lo strumento usato per l'analisi è TTDMA Triton TechnologyMettler Toledo, che può essere apprezzato in figura 3.17, col supporto di una bombola di N_2 liquido per abbassare la temperatura iniziale e portarla a -140°C .



Figura 3.17: TTDMA Triton TechnologyMettler Toledo

3.2.7 Spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia UV-Vis è un'analisi utilizzata per monitorare la presenza di un materiale all'interno di una soluzione.

All'interno di due portacampioni vengono inserite due soluzioni, una di riferimento, contenente acqua deionizzata, ed una contenente invece la soluzione da analizzare. Le due soluzioni vengono poi investite da un fascio monocromatico ad una determinata lunghezza d'onda (scelta in base alla lunghezza d'onda di assorbimento del materiale che si vuole monitorare), e tramite l'utilizzo di un software è stata calcolata la l'assorbanza della soluzione analizzata.

Una volta ottenuto il valore di assorbanza si procede con il calcolo della concentrazione tramite la legge di Lambert Beer ⁴⁹:

$$A = \varepsilon * B * C \quad (3.2)$$

Dove A indica l'assorbanza, ε [L/(cm*mol)] indica l'assorbidività molare, costante che dipende dal solvente utilizzato, dalla lunghezza d'onda e dalla specie chimica che dà l'assorbimento, B indica il libero cammino medio (in questo caso è 1 cm) e C (mol/L) invece è la concentrazione.

La prima operazione effettuata in questo caso è stato il calcolo della costante ε effettuando una retta di taturatura, cioè calcolando l'assorbanza di alcuni campioni con concentrazioni note, ottenendo una retta il cui coefficiente angolare corrispondeva al valore dell'assorbidività molare. Una volta calcolato questo valore è stato poi facile ottenere i valori ignoti della concentrazione dei vari campioni analizzati, partendo dall'equazione 3.2.

Lo strumento utilizzato per l'analisi è uno spettrofotometro UV-2600 Shimadzu, in figura 3.18, mentre il software per calcolare i calori di assorbanza è stato UV probe.

Gli esperimenti di adsorbimento sono stati effettuati aggiungendo 10mg di hydrogel (GelMA o MCH) in una soluzione di 50 ml di MB in acqua a differenti concentrazioni, a pH neutro, sotto agitazione costante per 24h.

Dopo determinati time point sono stati prelevati 0,5 ml di soluzione. Successivamente la soluzione è stata analizzata tramite l'UV-Vis adsorbition a 668 nm. Tutti gli esperimenti sono stati effettuati in triplicato.

L'efficienza nella rimozione del solvente dalla soluzione è stata calcolata come:

$$S\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\% \quad (3.2)$$

Con C_0 e C_t che sono la concentrazione iniziale e la concentrazione al tempo t.

La capacità di adsorbimento in funzione del tempo (q_t , mg/g) è stata calcolata tramite l'equazione 3.3:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * V \quad (3.3)$$

Con C_0 e C_e che sono le concentrazioni iniziali ed al tempo t (mg/L), mentre V è il volume della soluzione (L) ed m il peso del campione (g)

Infine, la capacità di adsorbimento all'equilibrio (q_e , mg/g) è stata calcolata tramite la seguente equazione:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad (3.4)$$

Con C_0 e C_e che sono le concentrazioni iniziali e di equilibrio (mg/L), mentre V è il volume della soluzione (L) ed m il peso del campione (g).

3.2.7.1 Isotherme di adsorbimento

Per il calcolo delle isoterme di adsorbimento sono stati svolti esperimenti a concentrazioni iniziali differenti (5ppm, 13ppm, 20ppm, 25ppm e 30ppm), per poi confrontare i dati ottenuti con modelli di Languir, Freundlinch e Sips.

Ognuno di questi 3 modelli descrive in maniera differente il processo di adsorbimento.

Per quanto riguarda il modello di Langmuir, esso si basa su tre assunti:

- l'adsorbimento non può procedere oltre il ricoprimento costituito dal monostato, quindi non si considera la formazione di un multilayer. Da questo primo assunto si può inoltre concludere che c'è una buona affinità tra la superficie e il materiale adsorbito, anche se non si discriminano differenze tra fisisorbimento e chemisorbimento;
- i siti di adsorbimento si equivalgono tutti e la superficie è omogenea;
- non ci sono interazioni tra le molecole dell'adsorbite.

Da queste conclusioni iniziali si ottiene l'equazione (3.5):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3.5)$$

Dove q_e , (mg g^{-1}) indica la capacità di adsorbimento all'equilibrio, q_m (mg g^{-1}) è la capacità di adsorbimento al tempo t , C_e la concentrazione all'equilibrio t (mg/L), mentre k_L è il la costante di Langmuir (L/mg) ed indica l'affinità tra i siti di adsorbimento ed il materiale adsorbito.

Come si evince dalle condizioni al contorno, questo modello propone una buona approssimazione della curva sperimentale solo nel caso in cui ci sia buona affinità tra adsorbente ed adsorbato, ma nel caso in cui non ci sia affinità e l'adsorbimento si basi principalmente sulle interazioni adsorbato-adsorbato (per la formazione di un multilayer), il modello non riuscirà più ad approssimare bene i dati sperimentali per alti ricoprimenti.

Per questo si è messo a punto il modello di Freundlinch, che va a correggere alcune approssimazioni del modello di Langmuir, in cui si va a considerare l'adsorbimento su una superficie eterogenea (in cui i siti di adsorbimento siano differenti tra di loro) e la possibilità di formazione di un multilayer.

L'equazione derivante è la 3.6:

$$q_e = k_F C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (3.6)$$

Dove q_e , (mg g^{-1}) è la capacità di adsorbimento all'equilibrio, C_e la concentrazione all'equilibrio t (mg/L), mentre k_F è il la costante di Freundlinch (L/mg) ed indica l'affinità tra i siti di adsorbimento ed il materiale adsorbito.

Infine n è una costante che viene definito come fattore di eterogeneità, ed in base al suo valore si ha un'isoterma favorevole ($0 < 1/n < 1$), in cui si ha affinità tra adsorbente ed adsorbato, o un'isoterma sfavorevole ($1/n > 1$), in cui all'inizio il ricoprimento è molto basso a causa della bassa affinità tra superficie e materiale adsorbito, ma poi aumenta grazie alle interazioni adsorbato-adsorbato, che vanno a formare un monolayer.

L'ultimo modello analizzato, il modello Sips, è un modello ibrido tra il modello di Langmuir ed il modello Freundlinch ed è descritto dall'equazione 3.7:

$$q_e = \frac{q_m k_S C_e^n}{1 + k_S C_e^n} \quad (3.7)$$

Confrontando con le equazioni numero e numero, possiamo vedere come il modello sia molto simile a quello di Langmuir, con l'aggiunta del coefficiente di eterogeneità tipico del modello di Freundlinch. Se $n=1$ il modello si riduce a quello di Langmuir, a basse concentrazioni iniziali invece si riduce a quello di Freundlinch.

K_S viene indicata come la costante di Sips, ed anche qui indica l'affinità tra adsorbente ed adsorbato.

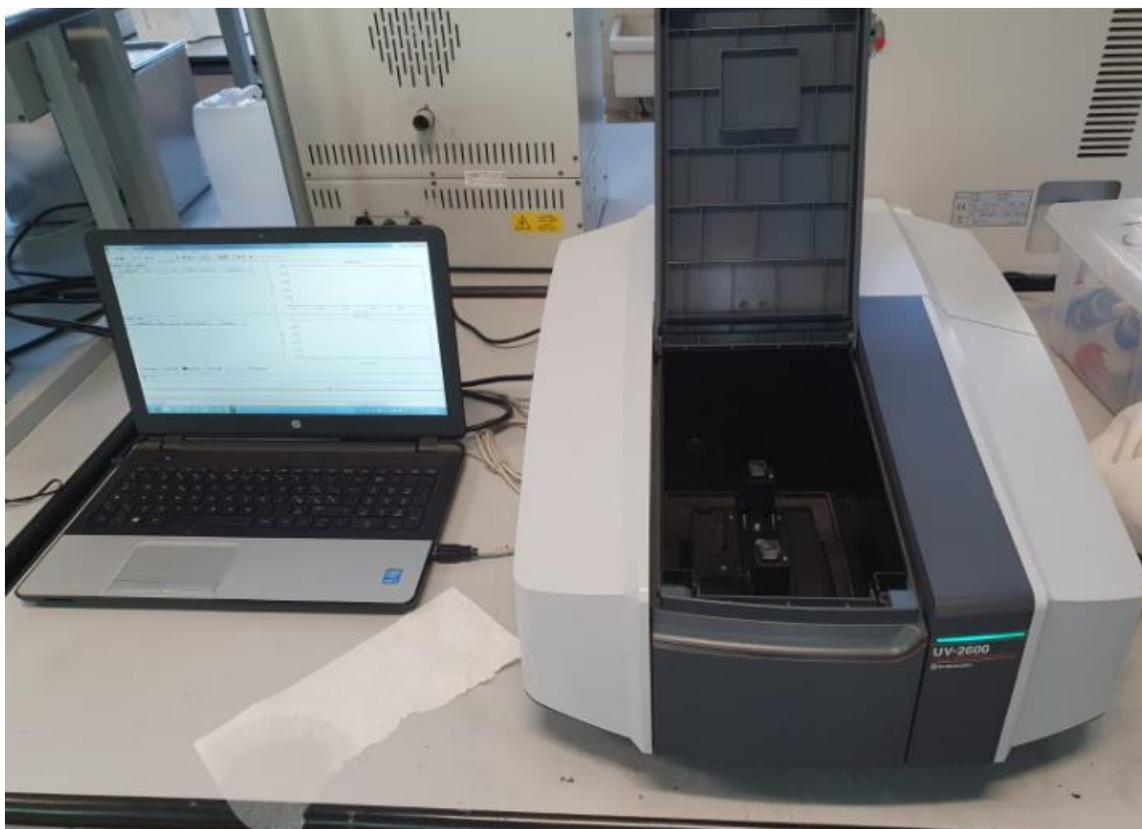


Figura 3.18: UV-Vis 2600-Shimadzu

3.2.8. Spettroscopia di emissione ottica (ICP-OES)

Le analisi ICP-OES sono state realizzate su delle soluzioni 6,4 ppm di rame, in cui si sono immersi gli hydrogel GelMA, per valutare la capacità degli hydrogel di adsorbire gli ioni di rame presenti nella soluzione.

Sono state utilizzate 3 differenti concentrazioni di hydrogel secco in soluzione (250ppm, 500ppm, 1000 ppm). L'analisi è stata effettuata a temperatura ambiente ed a pH 5. Dopo determinati time point sono stati estratti 2 ml di soluzione, analizzati poi all'ICP;

La prova è stata portata avanti per 24 ore ed è stata effettuata in triplicato.

È una tecnica di analisi utilizzata per determinare la composizione elementare qualitativa e quantitativa di campioni generalmente allo stato liquido. L'informazione analitica viene ottenuta attraverso l'introduzione del campione all'interno del nebulizzatore dove esso viene convertito in un aerosol di goccioline attraverso un processo chiamato nebulizzazione. L'aerosol viene quindi trasportato al plasma dove gli atomi e gli ioni subiscono un processo di eccitazione seguito dall'emissione di radiazioni caratteristiche. La radiazione viene rilevata e convertita in un segnale

elettrico che viene utilizzato per risalire al tipo di analita che ha emesso tale radiazione e dopo la costruzione di un'opportuna curva di taratura alla sua concentrazione.

Lo strumento utilizzato per l'analisi è un Perkin Elmer Optima 7000 DV ICP Optical Emission Spectroscopy (rappresentato nell'immagine 3.19), mentre il software usato per l'analisi è WinLab 32.

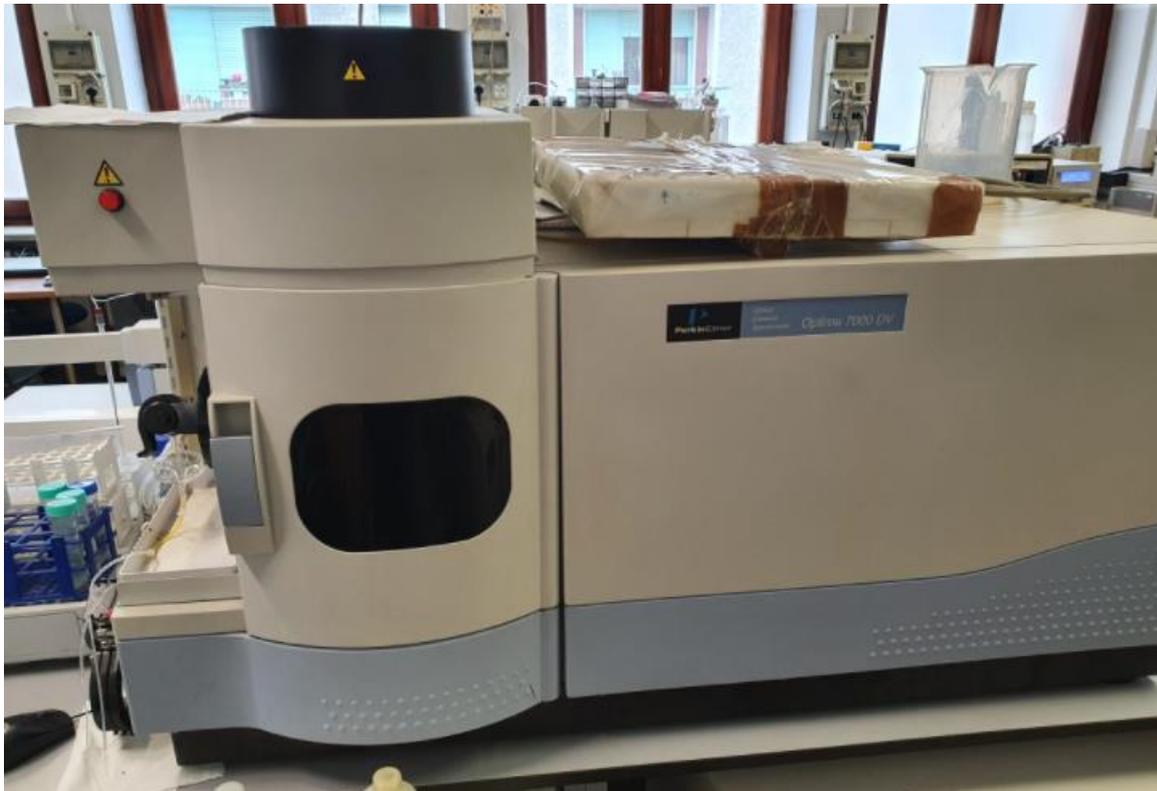


Figura 3.19: Perkin Elmer Optima 7000 DV ICP OES System

3.2.9. Angolo di contatto

Il test dell'angolo di contatto è stato effettuato sui film di TEGORAD per calcolare la tensione superficiale del materiale ed assicurarsi che i film siano effettivamente idrofobi.

Il test è stato condotto in questo modo:

Il campione di riferimento è stato posizionato su un portacampione, facendo attenzione che la superficie rivolta verso l'alto fosse piatta. Successivamente è stata versata una goccia di acqua e poi una goccia di diidrometano (due liquidi la cui tensione superficiale è nota) sul film, calcolando l'angolo di contatto di entrambi i liquidi con il film utilizzando lo strumento Drop Shape Analyzer (DSA) 100 Kruss.

La prova è stata effettuata a temperatura ambiente, per ogni liquido sono state effettuate cinque prove.

Una volta calcolato l'angolo di contatto si è passati al calcolo della tensione superficiale tramite il modello ovrk, descritto in 4.3.4.

Nell'immagine 3.20 è possibile vedere il setup della prova per la misura dell'angolo di contatto.



Figura 3.20: Drop Shape Analyzer (DSA) 100 Kruss

4. Risultati e discussione

In questo capitolo vengono analizzati i risultati relativi alle analisi effettuate per la caratterizzazione delle proprietà dei materiali studiati e la loro capacità di separare gli agenti inquinanti dall'acqua.

4.1 Gelatina e GelMA

Le analisi effettuate per la caratterizzazione della gelatina sono state l'analisi FTIR per indagare sulla effettiva riuscita della reazione di metacrilazione, la fotoreologia per poter seguire l'andamento della fotoreticolazione, la DSC e la TGA per indagare sull'influenza della reazione di metacrilazione sulle proprietà termiche della gelatina, lo swelling test per il rigonfiamento, l'UV-vis per l'analisi dell'adsorbimento del MB da una soluzione acquosa e l'ICP-OES per l'adsorbimento del rame da una soluzione acquosa.

4.1.1 FTIR

In figura 4.1 possiamo vedere un confronto tra lo spettro della gelatina prima e dopo la metacrilazione.

I picchi principali, presenti in entrambi gli spettri, sono:

- largo picco che si estende tra 3000 e 3500 cm^{-1} , associato allo stretching di $-\text{OH}$;
- a 2937 cm^{-1} è visibile un picco associato allo stretching del gruppo C-H;
- a 1632 cm^{-1} si osserva un picco relativo allo stretching del legame C=O;
- il picco a 1520 cm^{-1} corrispondente alle vibrazioni del gruppo NH (ammide secondaria)
- a 1238 cm^{-1} si evidenzia infine un picco riconducibile allo stretching del legame CN ed al bending del gruppo NH (ammide terziaria).

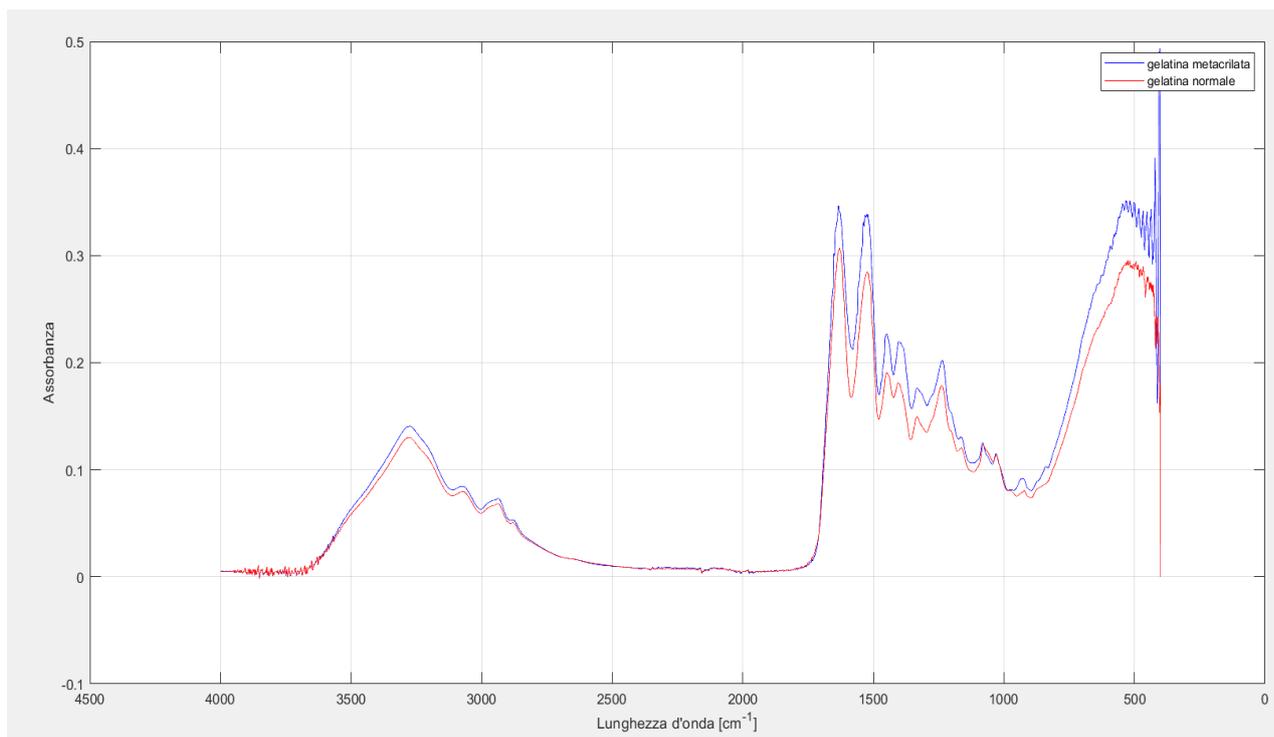


Figura 4. 1: spettro FTIR di Gelatina e GelMA

Come si può notare dall'ingrandimento dello spettro (Figura 4.2), l'unica differenza sostanziale tra i due spettri è il picco presente a 839 cm^{-1} , dovuto al bending del gruppo C=C-H, del gruppo metacrilato.

Anche la vibrazione del gruppo estere $-(\text{C}=\text{O})\text{O}$ dovrebbe portare la comparsa di un picco a 1700 cm^{-1} , ma purtroppo in questo caso non è apprezzabile, poiché c'è la sovrapposizione con il picco dovuto allo stretching del C=O (ammide primaria).

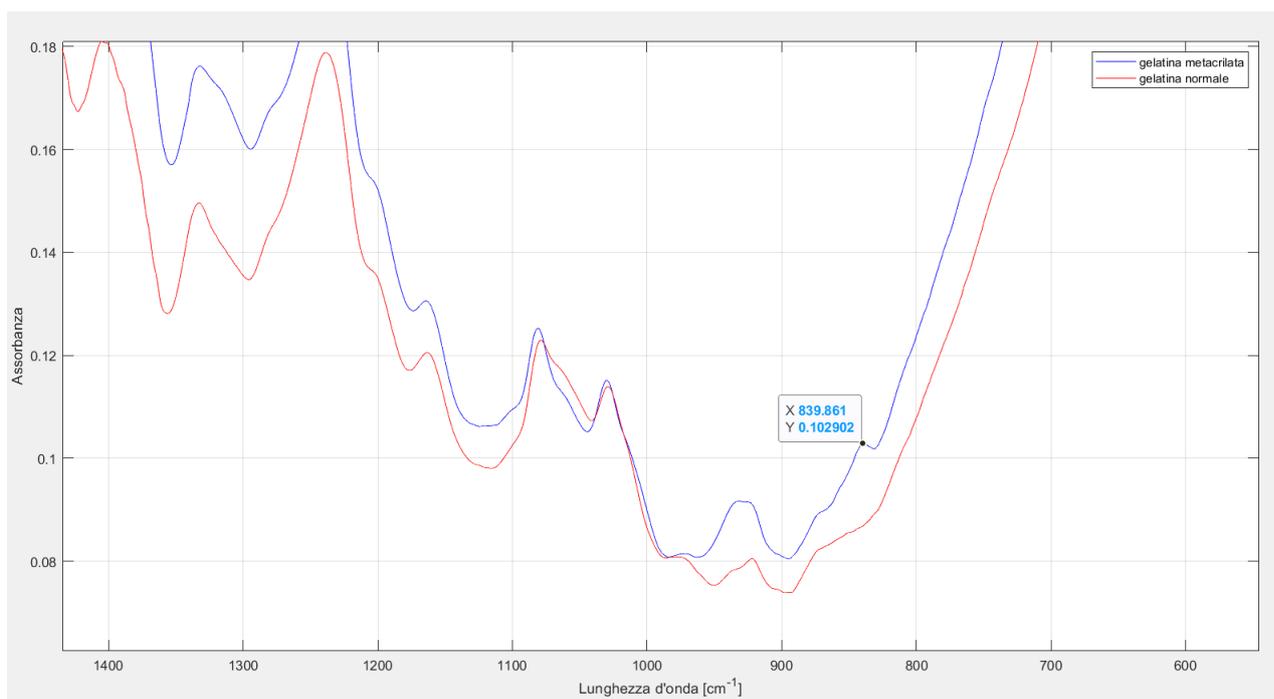


Figura 4. 2: ingrandimento spettro FTIR di gelatina e GelMA

4.1.2 Fotoreologia

L'analisi di fotoreologia è stata effettuata con l'ausilio di un fotoreometro rotazionale a piatti paralleli, sulla sospensione di GelMa, in seguito all'aggiunta del fotoiniziatore irgacure 2959 (1% wt rispetto al GelMa).

La lampada UV posta al di sotto del piatto inferiore viene accesa 30 secondi dopo l'inizio della prova, dando così il via alla reazione di reticolazione. Il piatto inferiore è in vetro, per permettere alla radiazione UV di irraggiare il campione.

Tramite questa prova è possibile valutare l'andamento del modulo dissipativo e conservativo, consentendo di comprendere quando ha inizio la reazione di fotoreticolazione.

In particolare, si può notare nella figura 4.3 come il punto di crossover (cioè quando si intersecano i due moduli, che indica il passaggio del materiale da un comportamento prettamente viscoso ad uno prettamente elastica) viene raggiunto all'incirca 26 secondi dopo l'accensione della lampada (e quindi a 56 secondi dall'inizio della prova)

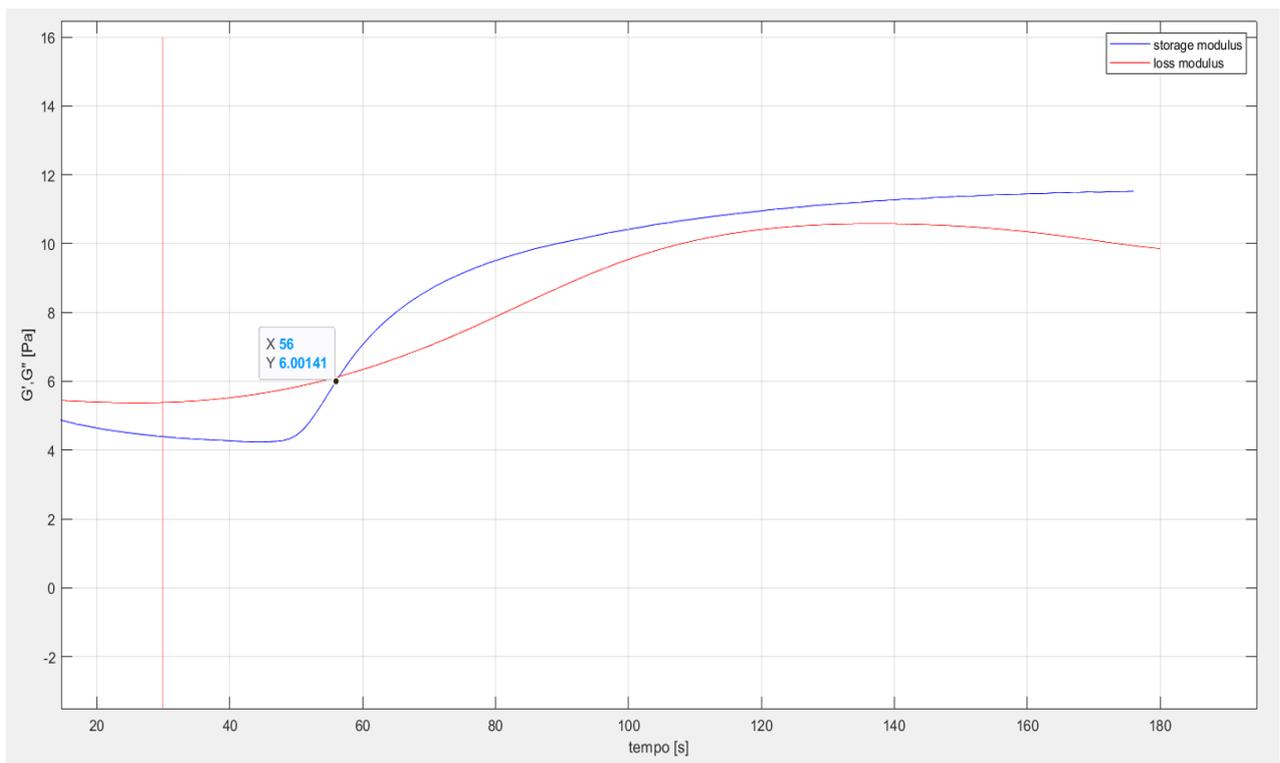


Figura 4. 3: confronto tra lo storage modulus e il loss modulus dell GelMA

Il plateau invece viene raggiunto a circa 100 secondi dall'inizio della prova, come si può notare ella figura 4.4.

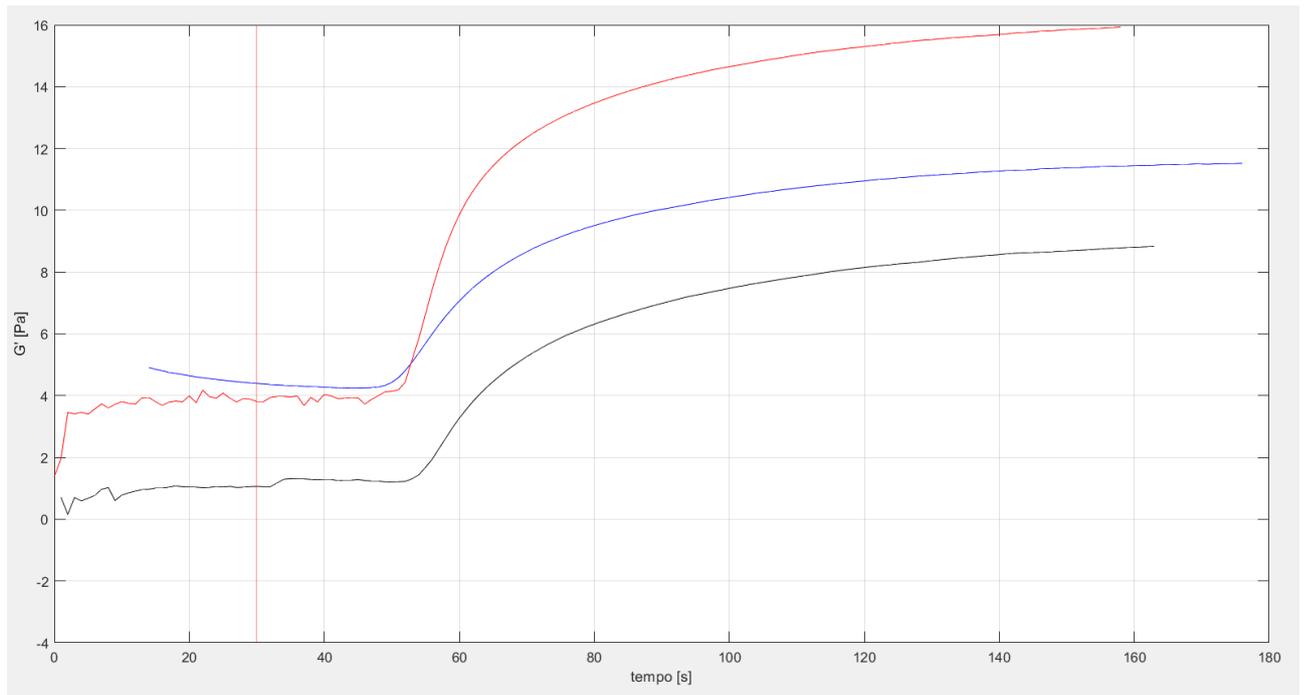


Figura 4. 4: confronto tra l'andamento dello storage modulus per 3 diversi campioni di GelMA[SM1]

4.1.3 Swelling test

Lo swelling test è stato effettuato sul polimero post reticolazione per analizzare il grado di rigonfiamento dello stesso in acqua. La prova è stata effettuata su 3 campioni in contemporanea, ed è durata 24 ore, durante le quali l'hydrogel è stato pesato a determinati time point.

Come si po' apprezzare in Figura 4.5, l'hydrogel si è rigonfiato di circa il 250%, riuscendo ad aumentare il proprio peso di oltre 3 volte.

Il plateau è stato raggiunto all'incirca dopo cinque ore.

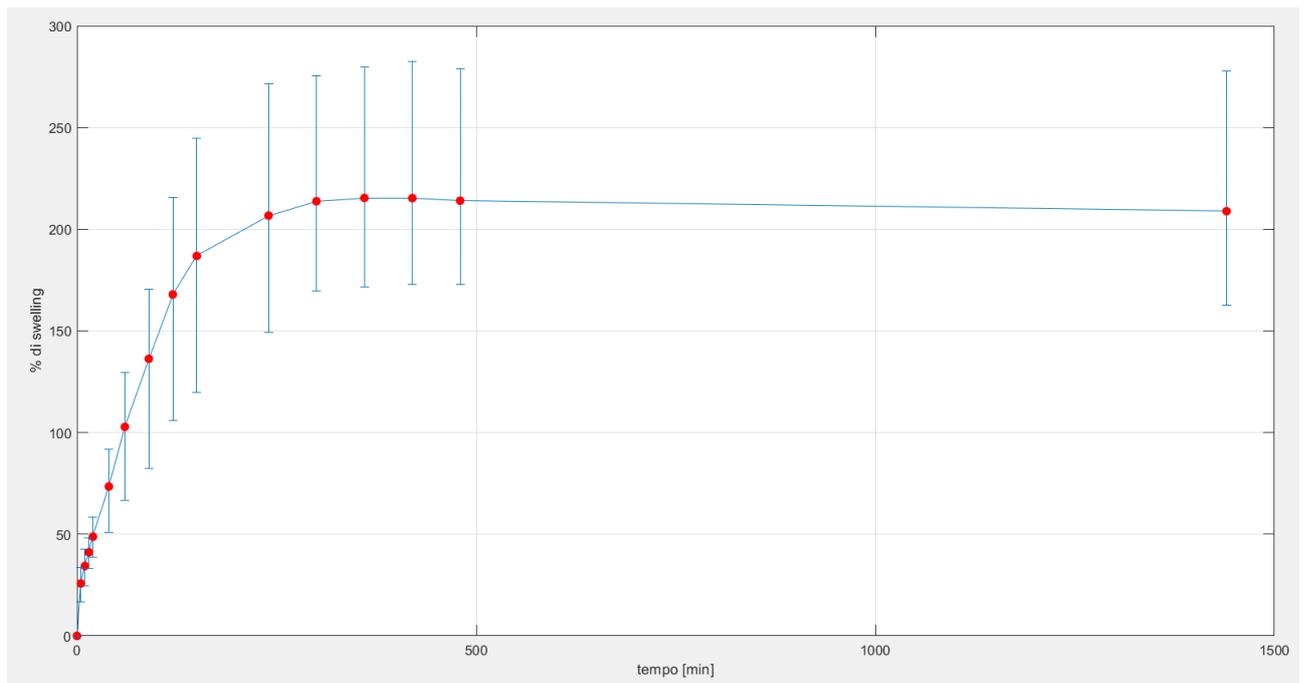


Figura 4. 5.andamento del rigonfiamento del GelMA in acqua

4.1.4 DSC

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è stata effettuata con lo scopo di calcolare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) della gelatina, monitorandone i processi endotermici ed esotermici.

Lo scopo della prova è quello di valutare quanto la T_g sia influenzata dalla reazione di metacrilazione. In entrambi i casi (polimero pre e post metacrilazione) la prova è stata effettuata sul materiale in polvere e non sull'hydrogel reticolato.

Il ciclo di temperatura a cui il materiale è stato sottoposto è stato spiegato in 3.2.4.

Dalle prove svolte sul materiale sono state ottenute come risultato le curve in figura 4.6.

Il punto di flesso delle diverse curve (indicato nell'immagine) è stato stimato con l'aiuto del software STARe Evaluation, ottenendo per entrambe una temperatura intorno ai 187°C .

Da ciò la conclusione che la reazione di metacrilazione non influisce in maniera determinante sulle proprietà termiche della gelatina.

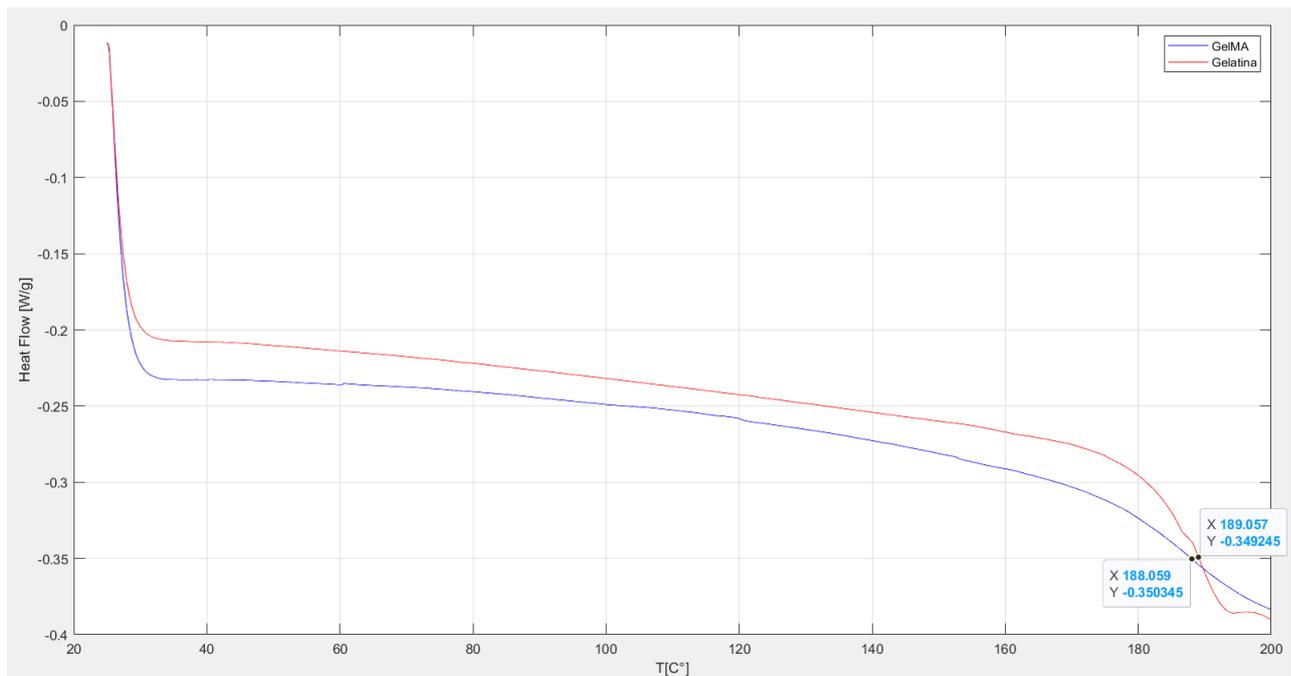


Figura 4. 6: analisi DSC della gelatina prima e dopo la metacrilazione

4.1.5 TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata effettuata per valutare la resistenza del materiale alle alte temperature, oltre che per valutare il meccanismo di degradazione.

Anche in questo caso, come in 4.1.4, l'analisi realizzata sulla gelatina prima e dopo la reazione di metacrilazione (e non sul materiale reticolato).

In questo caso il materiale è stato sottoposto ad un ciclo di riscaldamento da 25 fino a 700°C, in atmosfera inerte (N₂), con lo scopo di valutare la degradazione termica del polimero e come la reazione di metacrilazione abbia interferito con la resistenza del polimero alle alte temperature, oltre che col suo meccanismo di degradazione.

Dalle curve in figura 4.7 di può notare come in entrambi i casi ci sia una prima perdita di peso (attorno al 2%) già a partire dai 100°C, probabilmente legata all'evaporazione dell'umidità dal materiale, e poi una seconda perdita di peso più consistente attorno ai 240°C nella gelatina non metacrilata.

Per quanto riguarda invece la gelatina metacrilata si possono distinguere più nitidamente 2 fasi di degradazione, una molto lieve intorno ai 160°C ed un'altra più severa dopo i 270°C.

In entrambi i casi c'è un residuo attorno al 30%, leggermente maggiore nella gelatina non metacrilata, ma questo è probabilmente legato al fatto che a causa della presenza dei gruppi metacrilati lungo la catena della gelatina ci sia minore impaccamento (dovuto al maggiore ingombro delle catene), che porta quindi ad una perdita di peso più accentuata.

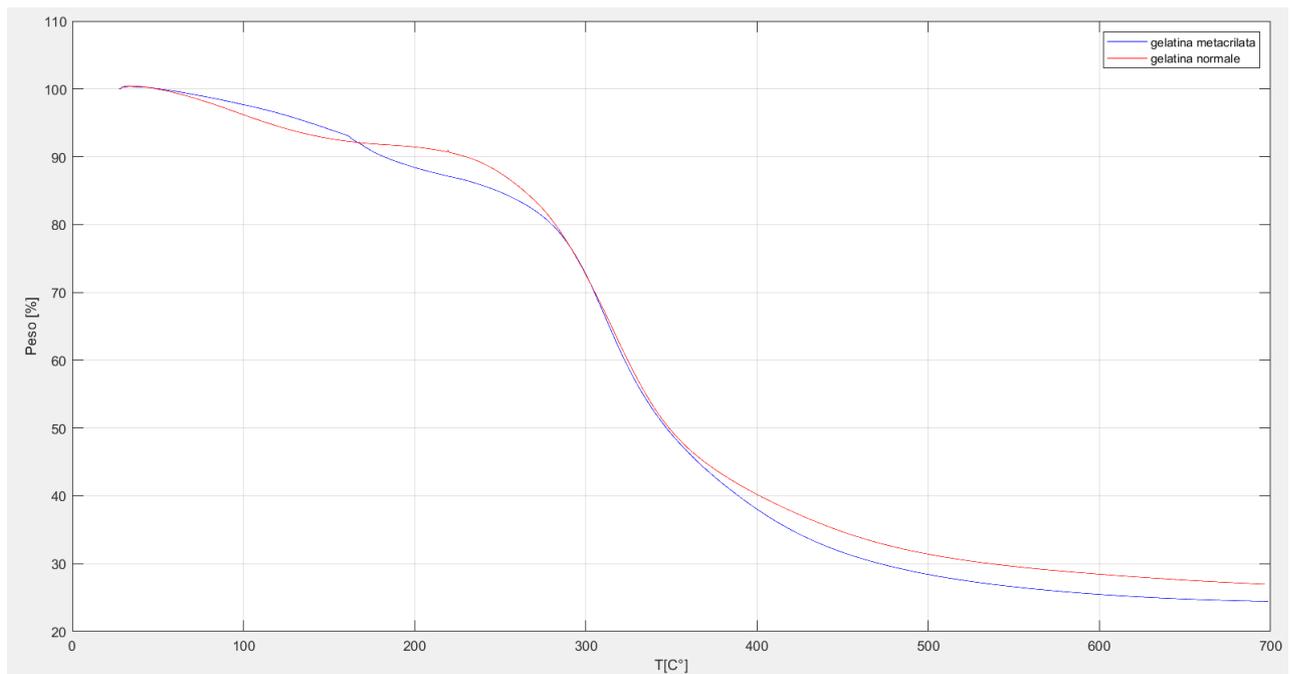


Figura 4. 7: analisi TGA gelatina prima e dopo la reazione di metacrilazione

4.1.6 UV-VIS

La modalità con cui sono state effettuate la prova di adsorbimento del MB è stata descritta nei paragrafi 3.2.6, 3.2.6.1.

Di seguito, nei paragrafi 4.1.6.1 e 4.1.6.2, sono stati esposti ed analizzati i dati della capacità di adsorbimento in funzione del tempo ed all'equilibrio

4.1.6.1 Calcolo della capacità di adsorbimento in funzione del tempo

La prima operazione effettuata è stata quella di monitorare l'adsorbimento di MB parte degli hydrogel di GelMA nel tempo.

La prova è stata effettuata inserendo 10mg di GelMA in una soluzione di 50ml di acqua e MB con una concentrazione di 13 ppm. Dopo determinati time point sono stati prelevati 0,5 ml di soluzione. Successivamente la soluzione è stata analizzata tramite l'UV-vis adsorbition a 668 nm. L'esperimento è stato effettuato in triplicato ed è stato portato avanti fino alle 30 ore, a temperatura ambiente ed a pH neutro.

Nella figura 4.8 si trova la curva che descrive l'andamento dell'adsorbimento dell'MB da parte dell'hydrogel, mentre nell'immagine 4.9 si può apprezzare la curva che descrive la capacità di adsorbimento in funzione del tempo.

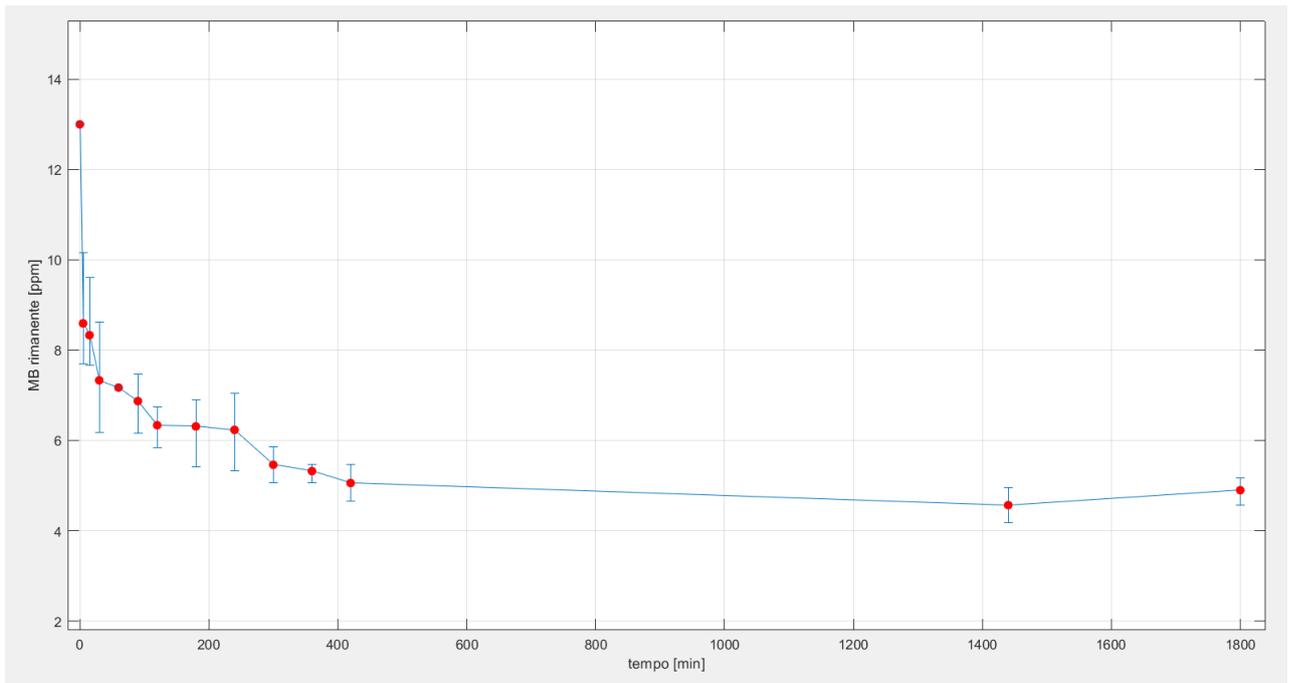


Figura 4. 8: Variazione in ppm della concentrazione di MB in funzione del tempo

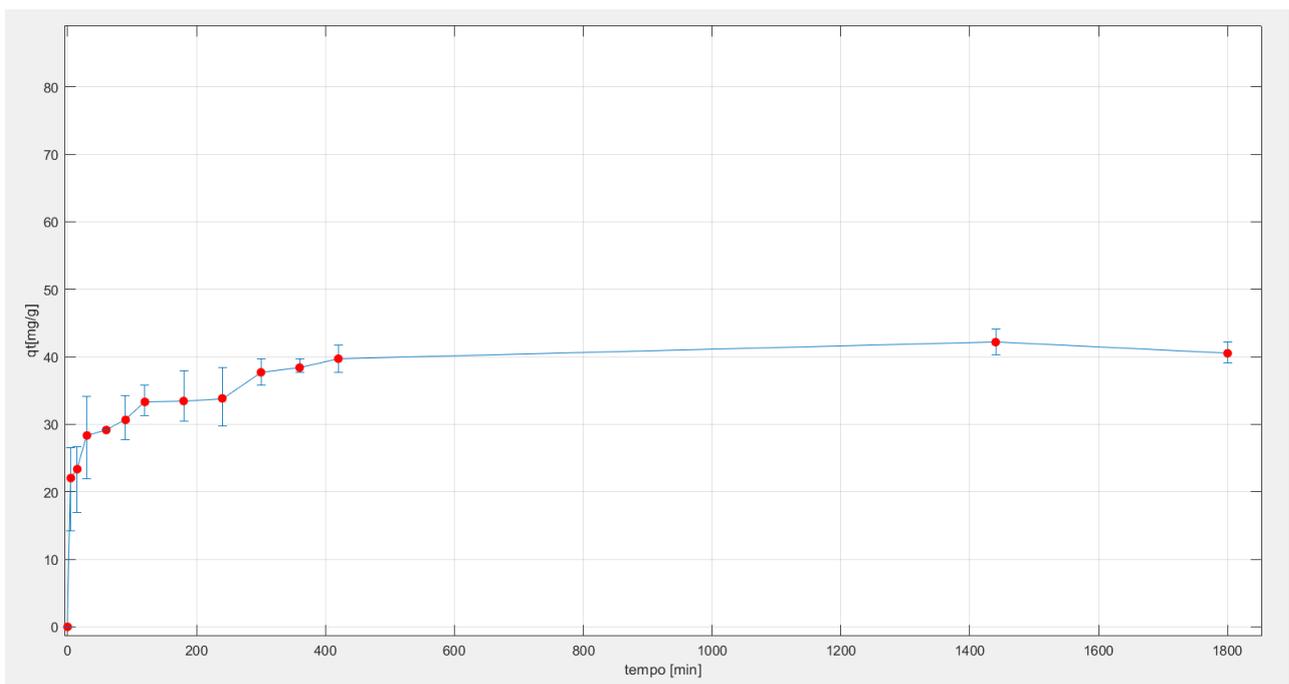


Figura 4. 9 Variazione della capacità di adsorbimento in funzione del tempo dell'hydrogel di GelMA

Dalle figure 4.8 e 4.9 si può apprezzare come dagli iniziali 13ppm presenti in soluzione rimangono solo 4,5ppm dopo le 30 ore di durata della prova.

Il plateau viene invece raggiunto dopo circa 7h.

4.1.6.2 Calcolo della capacità di adsorbimento all'equilibrio

Una volta appurato il tempo necessario al raggiungimento del plateau, si è passati al calcolo della capacità di adsorbimento all'equilibrio, per cercare di determinare l'eventuale affinità tra la superficie dell'hydrogel ed il materiale adsorbito.

Le concentrazioni iniziali a cui il materiale è stato testato sono state descritte in 3.2.6.1.

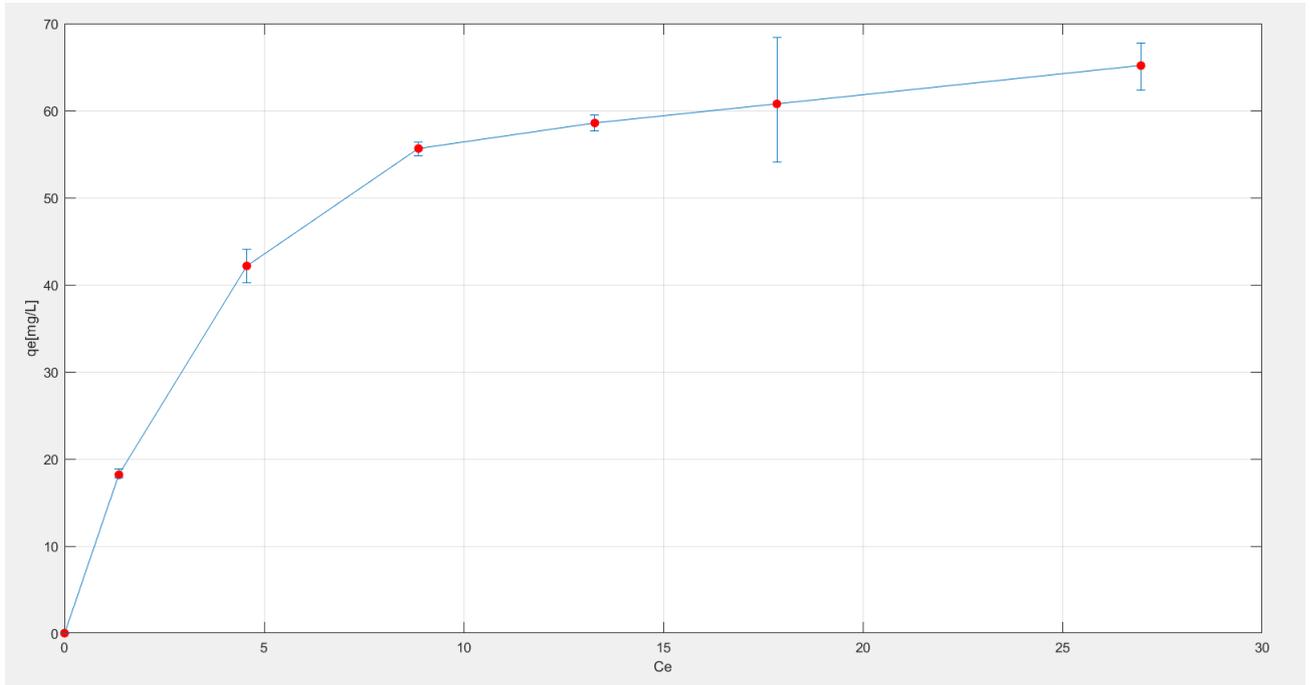


Figura 4. 10: capacità di adsorbimento all'equilibrio dell'hydrogel di GelMA

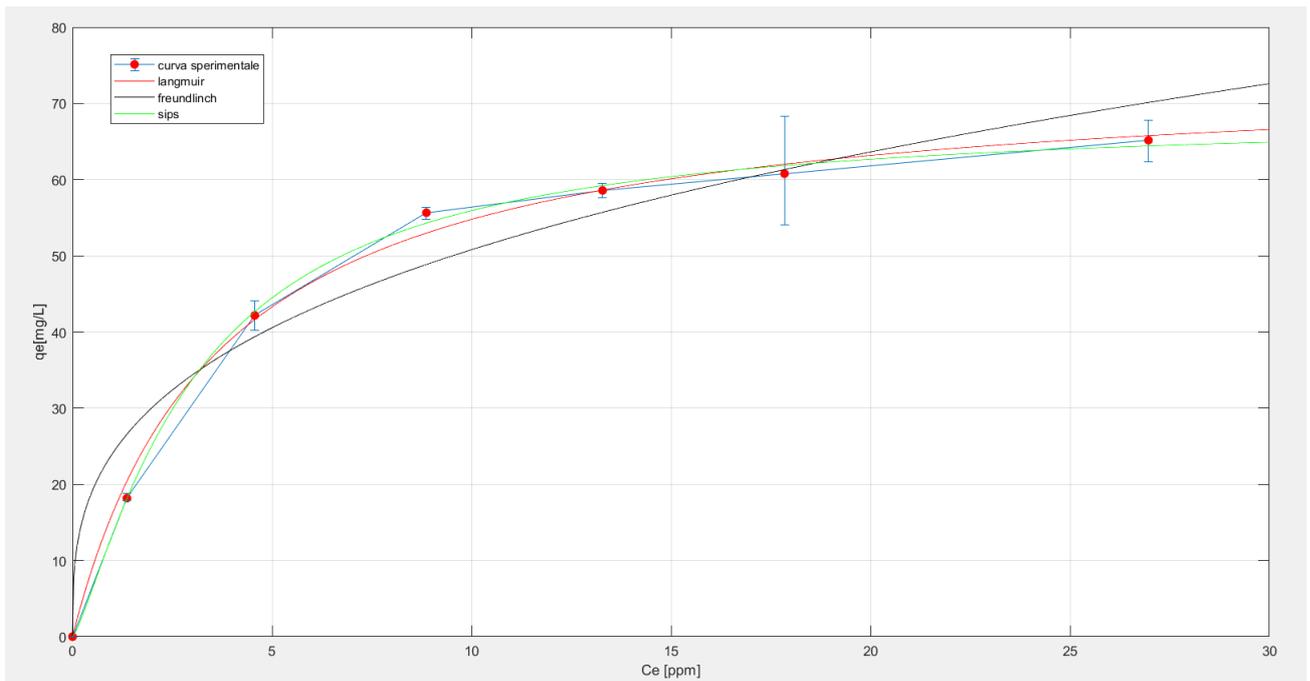


Figura 4. 11: confronto tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio dell'hydrogel di GelMA ed i modelli 3.5, 3.6 e 3.7

I grafici in 4.10 e 4.11 riportano in entrambi i casi la capacità di adsorbimento all'equilibrio in rapporto con la concentrazione all'equilibrio, ma in 4.11 c'è il confronto con i modelli di Langmuir, Freundlich e Sips.

Di seguito nella tabella sono riportati invece i valori delle costanti:

MODELLO	K[L/mg]	q _m [mg/L]	n	R ²
LANGMUIR	0.2763	74.59	-	0.9906
FREUNDLICH	24.03	-	3.076	0.8967
SIPS	0.2428	68.57	1.259	0.9989

Dai dati ottenuti dal confronto tra le prove sperimentali con i modelli di riferimento, possiamo vedere come i modelli che si avvicinano di più alla curva in figura 4.10 sono 3.5 e 3.7.

Da questo possiamo concludere che c'è un'ottima affinità tra l'hydrogel ed il MB, confermata anche dalla forma dell'isoterma di adsorbimento, che è molto fedele con un'isoterma di tipo 1.

Questa conclusione è aderente con i dati trovati in letteratura, ed è legata al fatto che in acqua, a pH neutro, la GelMA possiede gruppi funzionali che si caricano negativamente, l'ideale per catturare un colorante cationico come il MB⁴⁹.

Nella figura 4.12 si può apprezzare il cambiamento notevole subito dall'hydrogel di GelMA dopo l'operazione di adsorbimento del MB in soluzione. Innanzitutto, il colore è totalmente cambiato, acquisendo una colorazione blu intensa, ed anche la geometria è cambiata parecchio dopo l'immersione nella soluzione. È facile notare, infatti, come l'hydrogel rigonfiato risulti totalmente ripiegato su sé stesso, oltre ad essere infragilito dopo l'immersione, con una totale perdita delle proprietà meccaniche.



Figura 4. 12: hydrogel di GelMA prima (a sinistra) e dopo (a destra) l'adsorbimento di MB

4.1.7 ICP-OES

L'analisi ICP-OES è stata utilizzata per tracciare la capacità degli hydrogel di rimuovere efficacemente il Rame da una soluzione acquosa.

Il procedimento è stato descritto in 3.2.8.

Sono stati utilizzate 3 concentrazioni di hydrogel di GelMA nella soluzione (250ppm, 500ppm e 1000ppm), e per ogni concentrazione le prove sono state effettuate in triplicato.

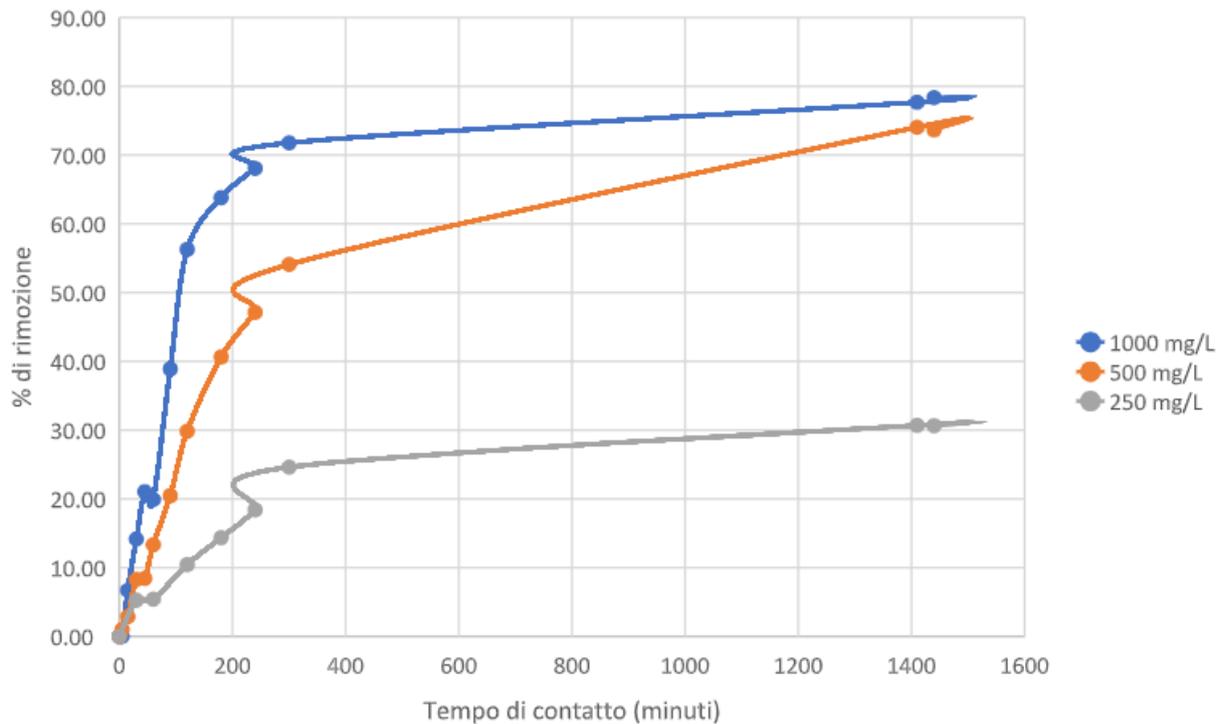


Figura 4. 13: % di rimozione degli ioni di rame in soluzione da parte degli hydrogel di GelMA

1000 mg/L		
T (minuti)	ppm	% rimozione
0	6,40	0,00
5	6,40	0,03
15	5,98	6,71
30	5,50	14,16
45	5,06	21,04
60	5,13	19,93
90	3,91	38,90
120	2,80	56,29
180	2,32	63,81
240	2,05	68,07
300	1,81	71,78
1410	1,43	77,68
1440	1,39	78,35

Tabella 4. 1: variazione della % di rimozione del in funzione del tempo (concentrazione GelMA 1000ppm)

500 mg/L		
T (minuti)	ppm	% rimozione
0	6,65	0,00
5	6,58	1,02
15	6,46	2,87
30	6,10	8,30
45	6,09	8,44
60	5,76	13,33
90	5,29	20,47
120	4,67	29,85
180	3,95	40,65
240	3,52	47,14
300	3,05	54,10
1410	1,73	74,05
1440	1,75	73,68

Tabella 4. 2: variazione della % di rimozione del in funzione del tempo (concentrazione GelMA 500 ppm)

250 mg/L		
T (minuti)	ppm	% rimozione
0	6,48	0,00
30	6,13	5,27
60	6,12	5,43
120	5,80	10,44
180	5,54	14,37
240	5,28	18,41
300	4,88	24,63
1410	4,49	30,70
1440	4,49	30,65

Tabella 4. 3: variazione della % di rimozione del in funzione del tempo (concentrazione GelMA 250 ppm)

Dalle analisi possiamo osservare come la capacità di rimuovere il materiale sia strettamente legato alla quantità di hydrogel presente nella soluzione, anche se (almeno fino ai 1000 ppm) non si riesce mai ad arrivare alla rimozione completa.

Anche il tempo necessario al raggiungimento del plateau è strettamente legato alla quantità di hydrogel presente in soluzione (a 500 ppm viene raggiunto tra le 5 e le 24h, nel caso dei 1000 ppm viene raggiunto già intorno alle 5h).

Anche in questo caso si può notare una buona affinità tra Rame e GelMA, per gli stessi motivi elencati in 4.1.6.2 (il rame in acqua tende a caricarsi positivamente in superficie, mentre gli hydrogel di GelMA si caricano negativamente, a pH neutri).

4.2 Chitosano

Le analisi effettuate per la caratterizzazione del chitosano sono state l'analisi FTIR per indagare sulla effettiva riuscita della reazione di metacrilazione, la reologia per poter seguire l'andamento

della fotoreticolazione, la DSC e la TGA per analizzare le proprietà termiche, lo swelling test per il rigonfiamento e la spettroscopia l'UV-vis per l'analisi dell'adsorbimento del MB da una soluzione acquosa.

4.2.1 FTIR

In figura 4.14 possiamo vedere un confronto tra lo spettro del chitosano prima e dopo la metacrilazione.

I picchi principali, presenti in entrambi gli spettri, sono:

- Un picco asimmetrico molto ampio tra i 3400 cm^{-1} relativo alla vibrazione del legame del gruppo -OH;
- Un picco attorno ai 2873 cm^{-1} riconducibile allo stretching del gruppo -CH;
- a 1650 cm^{-1} si osserva un picco relativo allo stretching del legame C=O;
- il picco a 1590 cm^{-1} corrispondente alle vibrazioni del gruppo NH (ammide secondaria)
- a 1317 cm^{-1} si evidenzia infine un picco riconducibile allo stretching del legame CN ed al bending del gruppo NH (ammide terziaria).
- Un picco particolarmente intenso tra i 1200 cm^{-1} e gli 800 cm^{-1} , caratteristico della struttura saccaride del chitosano.

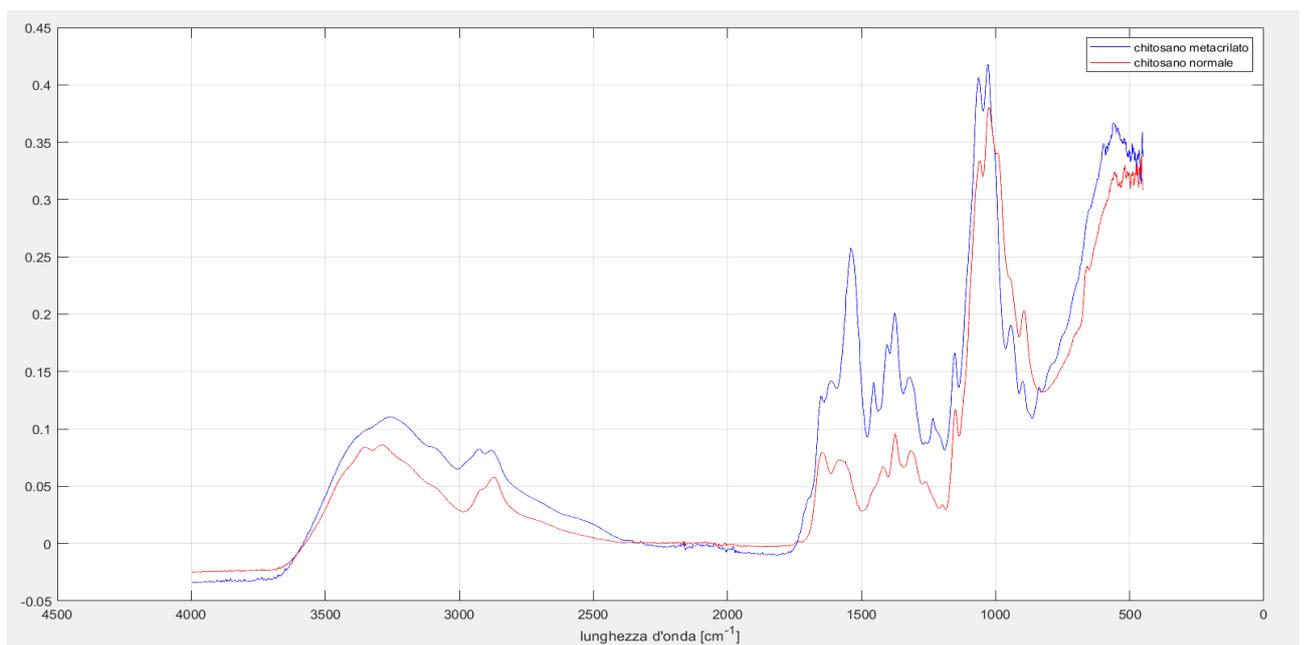


Figura 4. 14: spettro FTIR del Chitosano prima e dopo la reazione metacrilazione

La differenza sostanziale tra i due spettri è la presenza di un picco particolarmente intenso a 1537cm^{-1} , legato allo stretchig del legame C=C del gruppo metacrilato.⁵⁰

4.2.2 Fotoreologia

L'analisi di fotoreologia è stata effettuata usando un fotoreometro rotazionale a piatti paralleli, su una soluzione di MCH (1,5%wt) in una soluzione con acido acetico al 2%wt, in seguito all'aggiunta del fotoiniziatore irgacure 2959 (2% wt rispetto al MCH presente in soluzione).

La lampada UV posta al di sotto del piatto inferiore (in vetro, per permettere alla radiazione UV di irraggiare il campione) viene accesa 30 secondi dopo l'inizio della prova, causando l'avvio della reticolazione. La prova è stata effettuata su quattro campioni di MCH, per garantire una continuità di risultati.

Tramite questa prova è possibile valutare l'andamento del modulo dissipativo e conservativo, consentendo di comprendere quando ha inizio la reazione di fotoreticolazione.

In questo caso non è stato possibile apprezzare la presenza di un punto di crossover (poiché il valore dello storage modulus è sempre stato maggiore di quello del loss modulus), ma è facilmente intuibile dall'andamento dello storage modulus (figura 4.15) che la reazione di reticolazione abbia inizio già due secondi dopo l'accensione della lampada.

Il plateau della curva viene invece raggiunto all'incirca dopo 150 secondi.

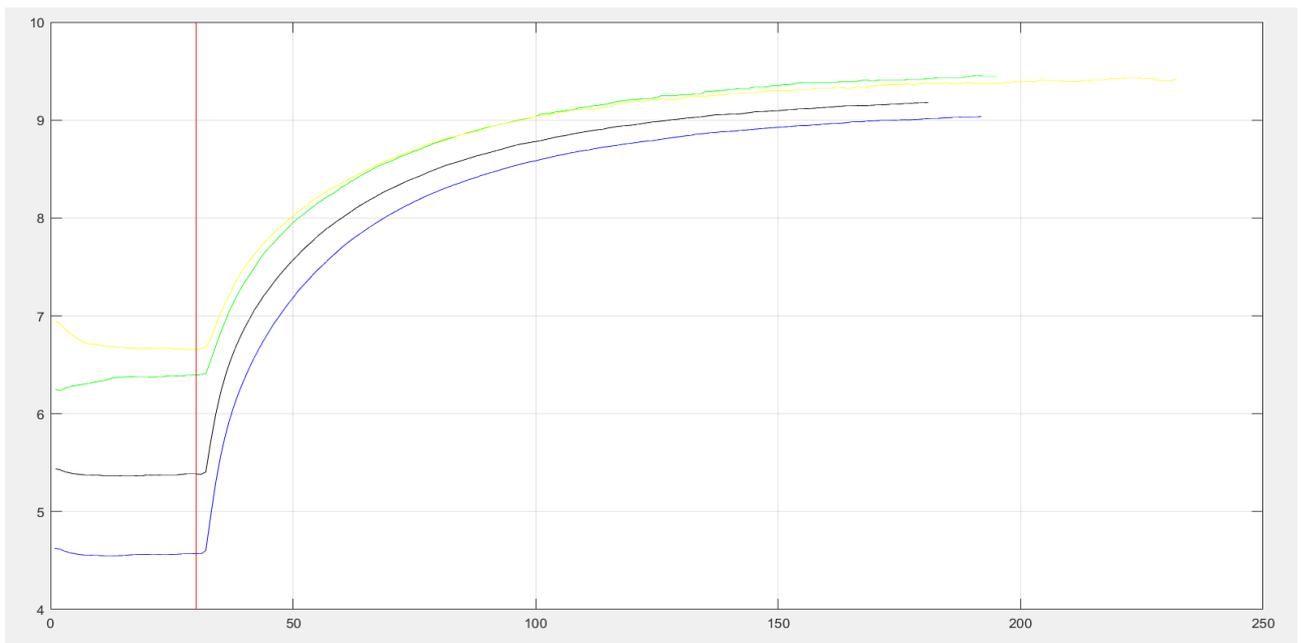


Figura 4. 15: confronto tra l'andamento dello storage modulus per 4 diversi campioni di MCH

4.2.3 Swelling test

Lo swelling test è stato effettuato sul hydrogel per analizzare il grado di rigonfiamento dello stesso in acqua. La prova è stata effettuata su 3 campioni in contemporanea, ed è durata 24 ore, durante le quali l'hydrogel di MCH è stato estratto dall'acqua e pesato a determinati time point.

Come si può apprezzare nella figura 4.16 l'hydrogel si è rigonfiato mediamente di circa il 700%, riuscendo ad aumentare il proprio peso di quasi 8 volte. Il plateau è stato raggiunto già dopo i 40 minuti.

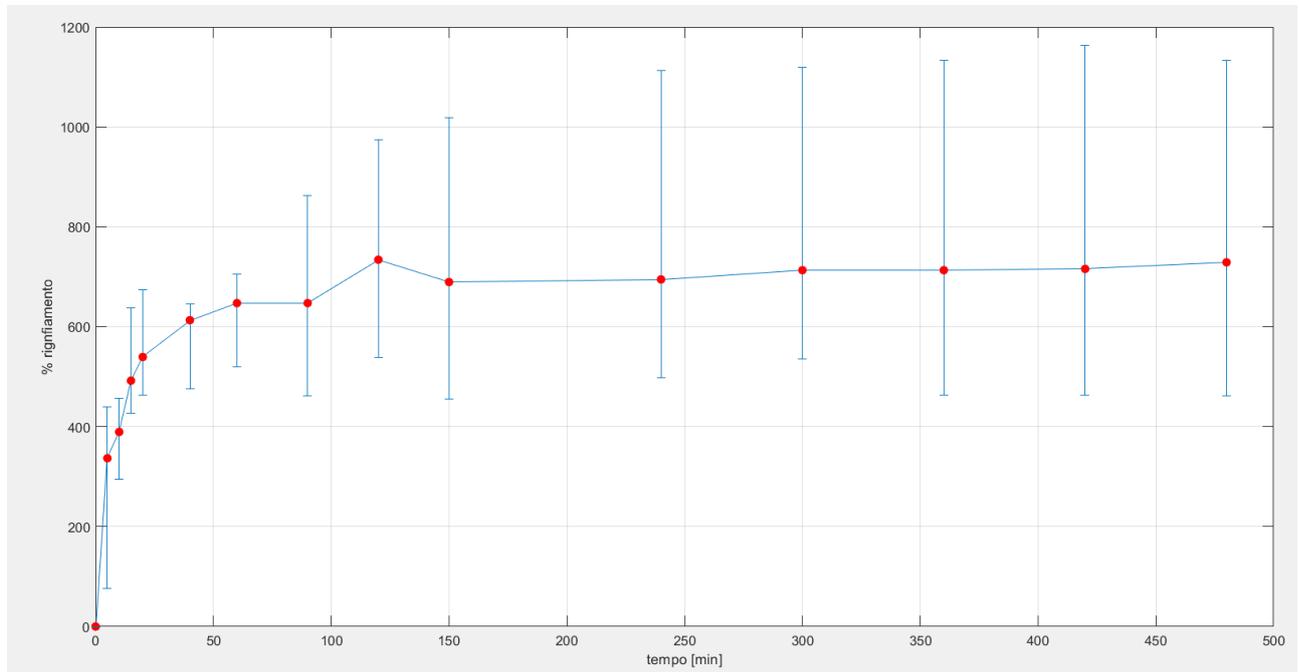


Figura 4. 16:andamento del rigonfiamento del GelMA in acqua

4.2.4 DSC

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è stata effettuata con lo scopo di calcolare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del chitosano, monitorandone i processi endotermici ed esotermici, per poter valutare quanto questa proprietà sia influenzata dalla reazione di metacrilazione (in entrambi i casi sul materiale in polvere, non sull'hydrogel reticolato).

Il materiale è stato sottoposto ad un ciclo di riscaldamento da 25°C fino a 200 °C, un successivo ciclo di raffreddamento ed un ulteriore ciclo di riscaldamento di nuovo fino a 200°C, il tutto in atmosfera inerte (per evitare effetti gli effetti dell'ossidazione sulle proprietà termiche del materiale)

Dalle prove svolte sul materiale, prima e dopo la metacrilazione, sono state ottenute come risultato le curve in figura 4.17.

Il punto di flesso delle diverse curve, è stato stimato con l'aiuto del software STARE Evaluation, ottenendo come risultato delle temperature molto vicine (187°C per MCH, 189°C per il chitosano).

Da ciò la conclusione che, come nel paragrafo 4.1.4, la reazione di metacrilazione non influisce in maniera determinante sulla T_g .

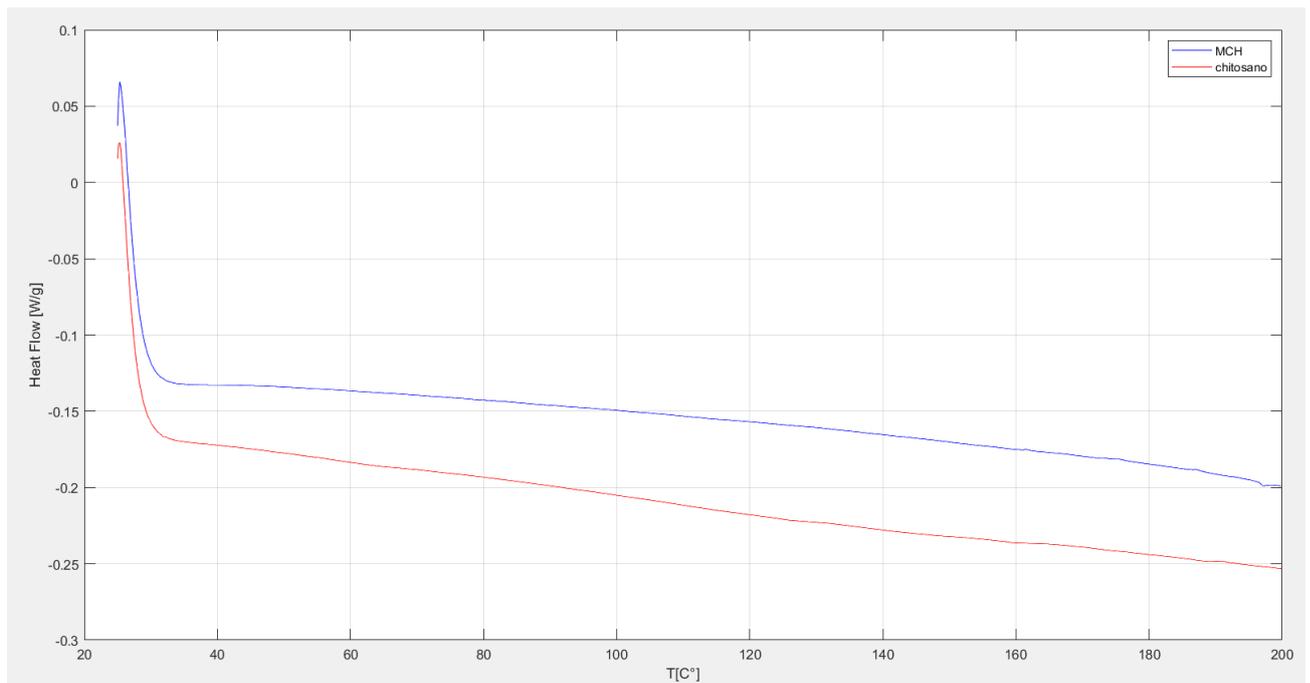


Figura 4. 17: analisi DSC del chitosano prima e dopo la metacrilazione

4.2.5 TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata anch'essa realizzata sul chitosano in polvere prima e dopo la reazione di metacrilazione (e non sul materiale reticolato).

In questo caso il materiale è stato sottoposto ad un ciclo di riscaldamento da 25 fino a 700°C, in atmosfera inerte (N₂), con lo scopo di valutare la degradazione termica del polimero e come la reazione di metacrilazione abbia interferito con la resistenza del polimero alle alte temperature, oltre che col suo meccanismo di degradazione.

Dalle curve in figura 4.18 di può notare come in entrambi i casi ci sia una prima perdita di peso (attorno al 5%) già a partire dai 100°C, probabilmente legata all'evaporazione dell'umidità dal materiale.

Per il chitosano si notano due step di degradazione, uno che inizia a circa 270°C, molto severo, e poi uno dopo i 320°C, che si può notare grazie al deciso cambio di pendenza.

In questo caso però, rispetto a quello della gelatina, la reazione di metacrilazione non ha avuto enormi effetti sugli step di degradazione (due in entrambi i casi), solo che l'inizio della degradazione diminuisce di all'incirca 30°C (da 270°C a 237°C per il primo step, da 320°C a 280°C per il secondo) dopo la reazione di metacrilazione.

C'è poi una grande differenza per quanto riguarda il char residuo (superiore al 30% per il chitosano tal quale, intorno al 22% per il chitosano metacrilato), anche in questo caso il motivo è da cercare attorno al fatto che i gruppi metacrilati nella catena del chitosano, che portano ad un minore impaccamento della struttura.

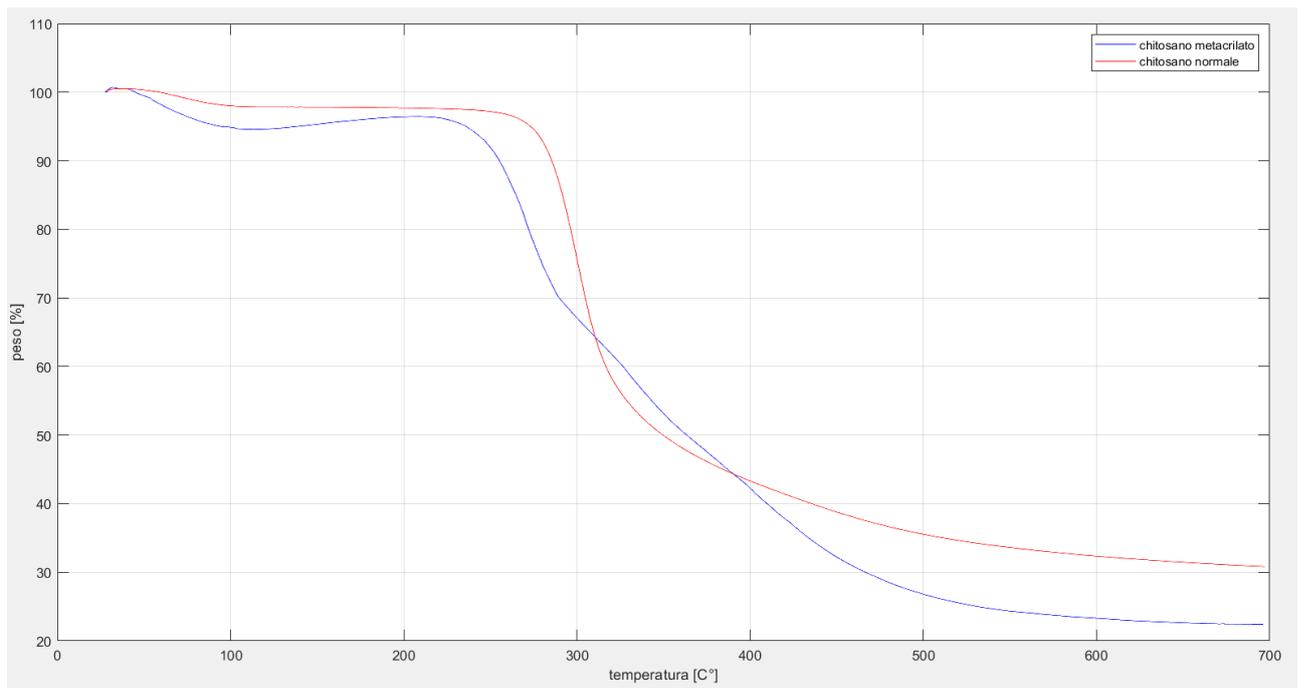


Figura 4. 18:analisi TGA gelatina prima e dopo la reazione di metacrilazione

4.2.6 UV-VIS

La modalità con cui sono state effettuate la prova di adsorbimento del MB è stata descritta nei paragrafi 3.2.6 e 3.2.6.1.

Di seguito, nei paragrafi 4.2.6.1 e 4.2.6.2, sono stati esposti ed analizzati i dati della capacità di adsorbimento in funzione del tempo ed all'equilibrio

4.2.6.1 Calcolo della capacità di adsorbimento

La prova è stata effettuata inserendo 10mg di chitosano in una soluzione di 50ml di acqua e MB con una concentrazione di 13 ppm. Dopo determinati time point sono stati prelevati 0,5 ml di soluzione. Successivamente la soluzione è stata analizzata tramite l'UV-vis adsorbition a 668 nm. L'esperimento è stato effettuato in triplicato e la prova è durata 30 ore.

Nella figura 4.19 è rappresentata la curva della capacità di adsorbimento in funzione del tempo, mentre in quella 4.20 si può osservare la curva che rappresenta la quantità di MB presente in soluzione, sempre in funzione del tempo.

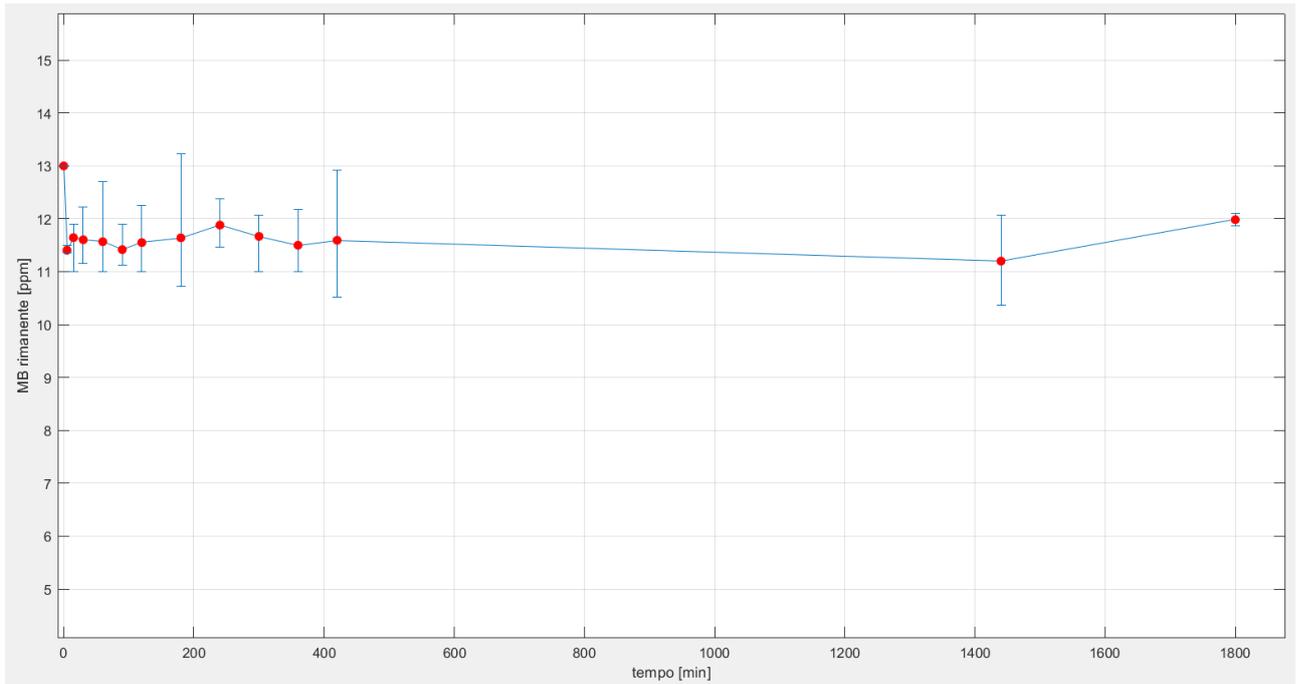


Figura 4. 19: Variazione in ppm della concentrazione di MB in funzione del tempo

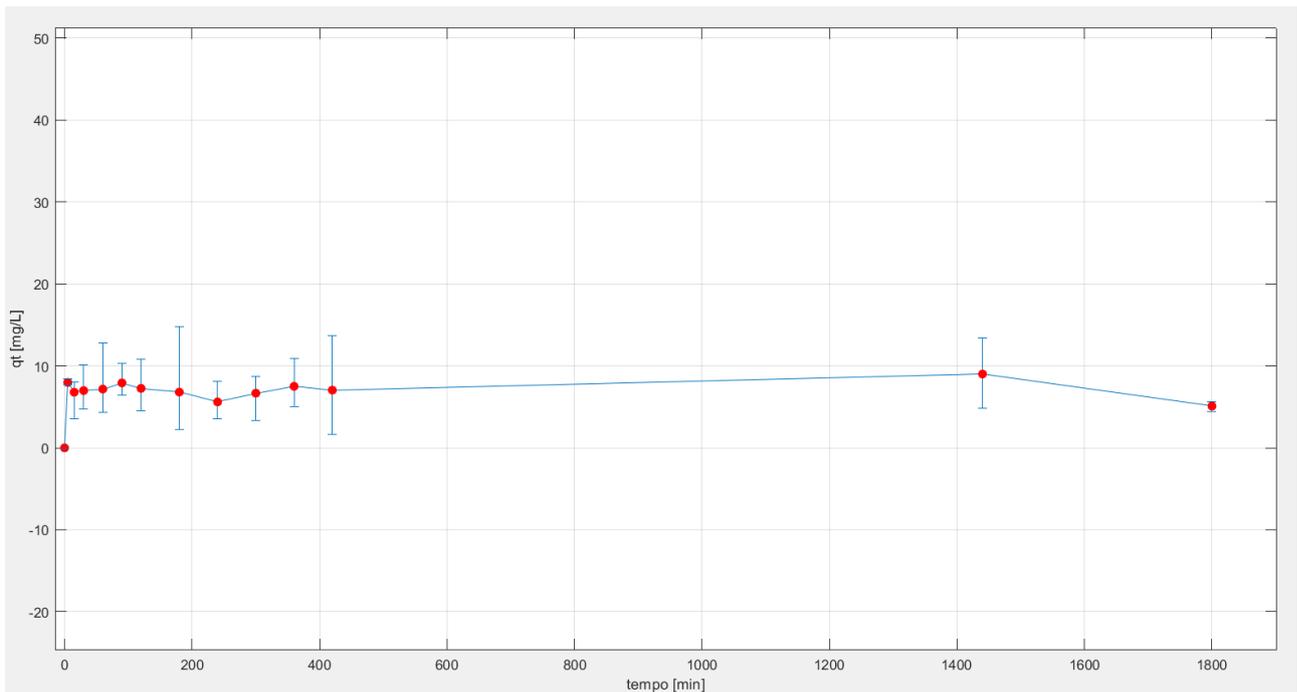


Figura 4. 20: Variazione della capacità di adsorbimento in funzione del tempo dell'hydrogel di MCH

In questo caso, rispetto al GelMA, si può notare invece come la quantità di colorante si mantenga quasi costante nel tempo, segno di un adsorbimento molto blando, senza una grande efficienza da parte dell'hydrogel di riuscire a trattenere il colorante.

4.2.6.2 Calcolo della capacità di adsorbimento all'equilibrio

Visti i risultati ottenuti in 4.2.6.1 non si può asserire che ci sia un plateau per quanto riguarda la capacità di adsorbimento, ma si è stato deciso di passare comunque al calcolo della capacità di adsorbimento all'equilibrio, per cercare di determinare l'eventuale affinità tra la superficie dell'hydrogel ed il materiale adsorbito.

Le concentrazioni iniziali a cui il materiale è stato testato sono state descritte in 3.2.6.1.

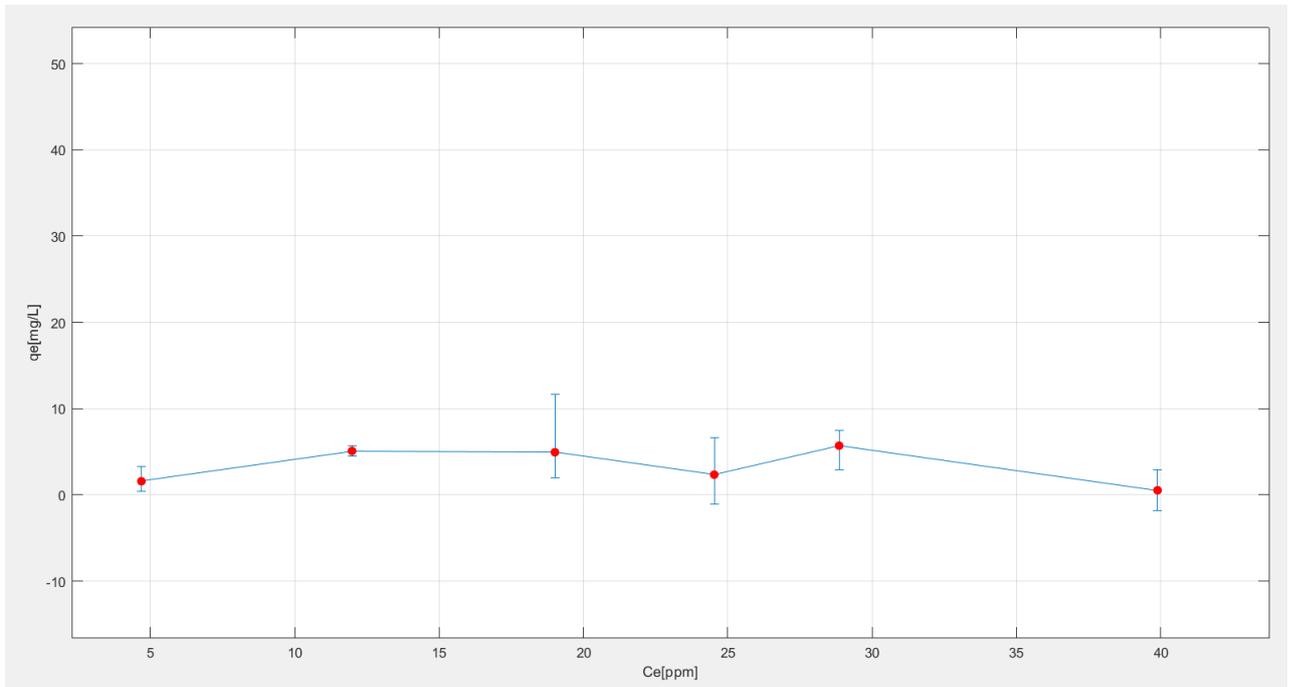


Figura 4. 21: capacità di adsorbimento all'equilibrio dell'hydrogel di MCH

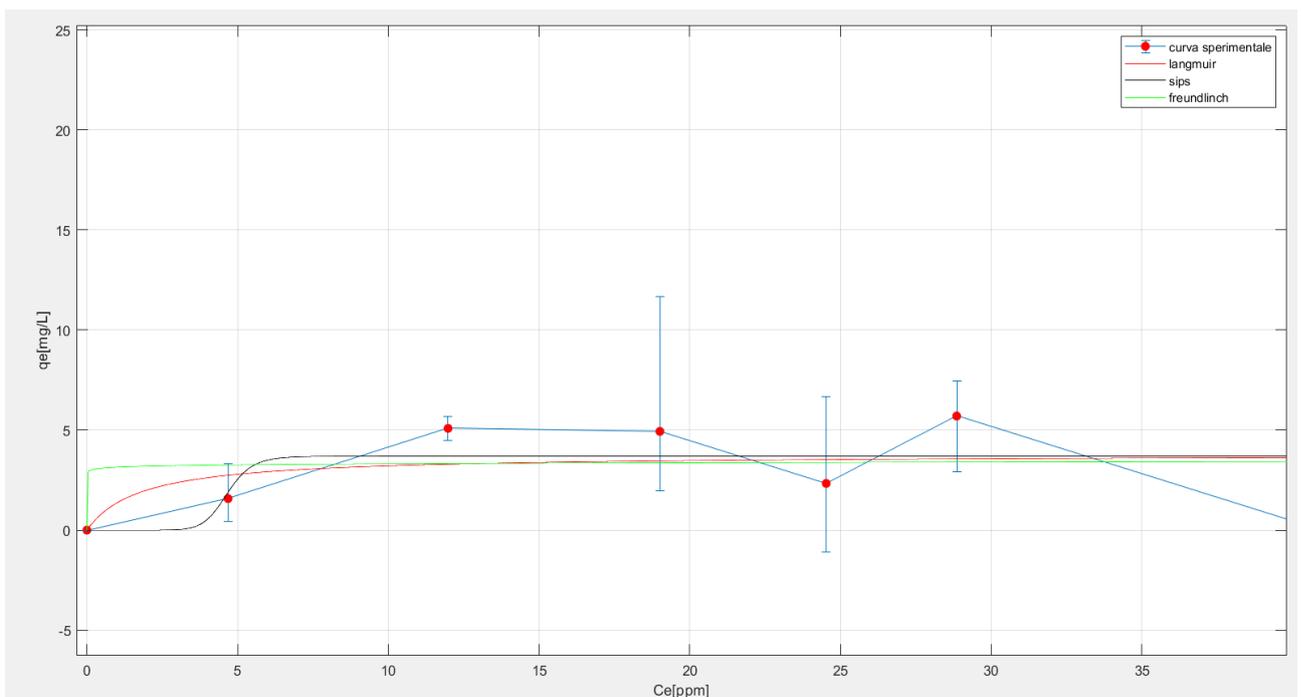


Figura 4. 22: confronto tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio dell'hydrogel di GelMA ed i modelli 4.4, 4.5 e 4.6

I grafici 4.21 e 4.22 riportano in entrambi i casi la capacità di adsorbimento all'equilibrio in rapporto con la concentrazione all'equilibrio, ma in 4.22 c'è il confronto con i modelli di Langmuir, Freundlinch e Sips.

Di seguito nella tabella sono riportati invece i valori delle costanti:

MODELLO	K[L/mg]	q _m [mg/L]	n	R ²
LANGMUIR	0.5624	3.78	-	0.038
FREUNDLINCH	24.03	-	43.3463	0.0010
SIPS	2.386*10 ⁻⁸	3.69	11.4	0.16

In questo caso c'è un'enorme discrepanza tra i modelli descritti in 3.2.6.1 e le curve ottenute sperimentalmente, quindi è più difficile formulare un'ipotesi.

Molto probabilmente c'è un'affinità molto bassa (a pH neutri) tra l'hydrogel di MCH ed il MB, ma anche questo era prevedibile vedendo i dati in letteratura. Il chitosano, infatti, in una soluzione acquosa a pH neutri tende a caricarsi positivamente in superficie, e quindi ciò non lo avvantaggia nel momento in cui si va a cercare di separare dall'acqua un colorante cationico, come quello usato in queste analisi¹⁰.

In 4.23 è possibile apprezzare un'immagine che ritrae un hydrogel di MCH secco ed un'hydrogel di MCH dopo l'adsorbimento.

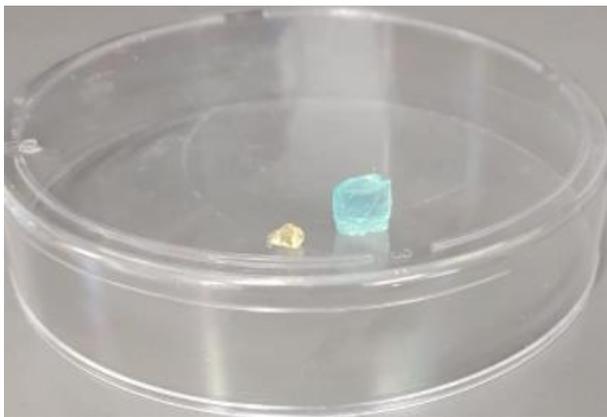


Figura 4. 23: confronto tra un hydrogel di MCH secco ed un hydrogel di MCH dopo la prova di adsorbimento

Rispetto agli hydrogel di MCH in 3.4 si può notare come il colore sia più azzurro rispetto a quelli appena reticolati (oche sono rigonfiati in acqua), il che significa che una piccola quantità di colorante è stata adsorbita. Questa quantità però è molto bassa in proporzione all'aumento di volume avvenuto in seguito al rigonfiamento.

Ciò implica che l'hydrogel non è in grado di catturare selettivamente il MB, ma ha adsorbito contemporaneamente sia l'acqua che il colorante. Da un punto di vista delle proprietà meccaniche

invece l'hydrogel rigonfiato risulta meno infragilito rispetto alla sua controparte di GelMA in 4.1.6.2.

4.3 TEGORAD

In questo caso, rispetto ai precedenti riguardanti gelatina e chitosano, sono state effettuate delle prove differenti per analizzare le proprietà del TEGORAD.

Innanzitutto, le analisi FTIR sono state effettuate pre e post curing, per poter giudicare se la reazione di reticolazione è effettivamente avvenuta.

Per quanto riguarda le proprietà termiche sono state indagate utilizzando sempre la TGA per lo studio della degradazione, mentre per la valutazione della Tg è stata impiegata la DTMA, per colpa delle basse temperature coinvolte.

Poi è stata effettuata una valutazione dell'angolo di contatto del materiale, indispensabile per riuscire a calcolare la tensione superficiale e per avere la certezza dell'idrofilicità del nostro film.

Infine, sono stati effettuati più swelling test per capire la capacità del polimero di riuscire ad effettuare efficacemente la separazione tra i solventi analizzati dall'acqua.

4.3.1 FTIR

Nella figura 4.24 possiamo vedere le curve FTIR effettuate sul campione di TEGORAD prima e dopo la reticolazione.

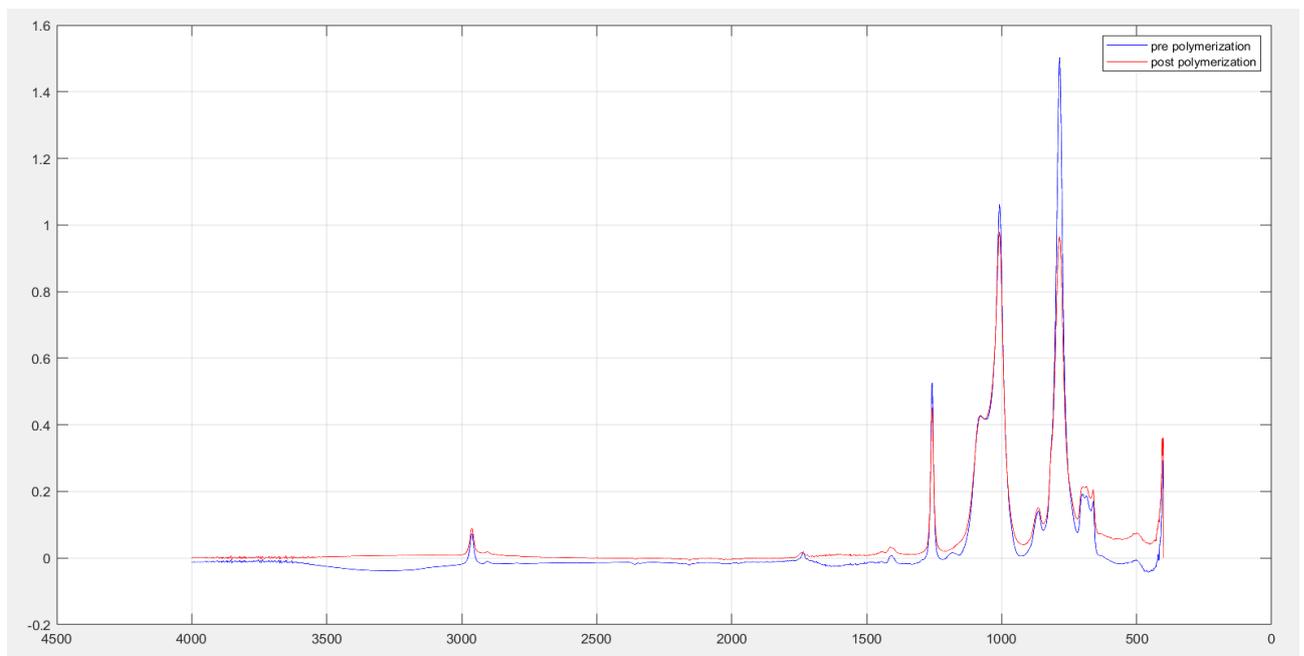


Figura 4. 24:spettro FTIR del TEGORAD prima e dopo la fotoreticolazione

La differenza tra le due curve è la scomparsa del picco a 1184 cm^{-1} , dovuto al gruppo -C=C- , che funge da ponte per la reticolazione (come si può notare dall'ingrandimento dello spettro in figura 4.25).

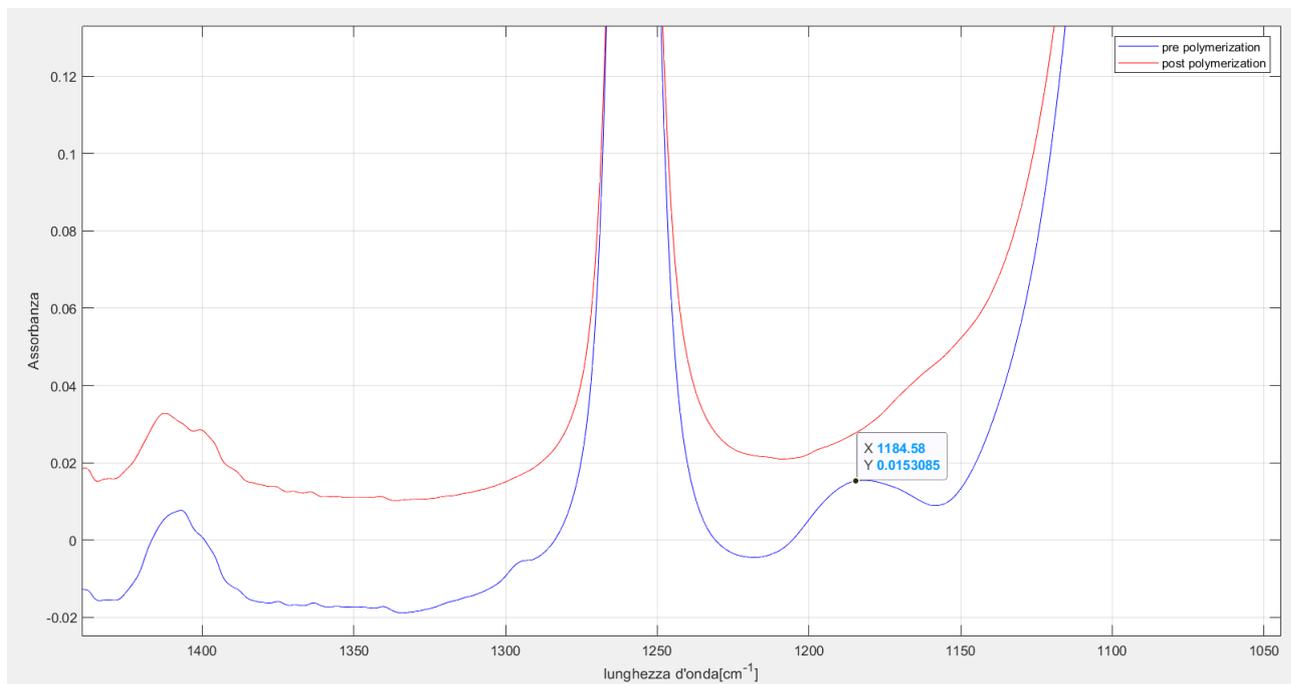


Figura 4. 25: ingrandimento spettro FTIR del TEGORAD prima e dopo la fotoreticolazione

4.3.2 TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata anch'essa realizzata sul polimero prima e dopo la reticolazione.

Anche qui, come i 4.1.3 e 4.2.3 il materiale è stato sottoposto ad un ciclo di riscaldamento da 25 fino a 700°C , in atmosfera inerte (N_2), con lo scopo di valutarne la degradazione termica e per analizzare come la reticolazione abbia interferito con la resistenza del polimero alle alte temperature, oltre che col suo meccanismo di degradazione.

In figura 4.26 si possono osservare le due curve del polimero pre e post reticolazione.

In entrambi i casi la degradazione inizia attorno ai 400°C , si svolge in un unico step e termina senza lasciare alcun char residuo.

L'unica differenza è che il materiale pre-reticolazione ha una curva di degradazione molto più netta e ripida rispetto a quella del materiale reticolato. Ciò probabilmente è legato al fatto che i legami chimici a ponte tra le catene formati grazie alla reticolazione vanno a rallentarla, pur non riuscendo comunque a cambiarne il meccanismo di degradazione.

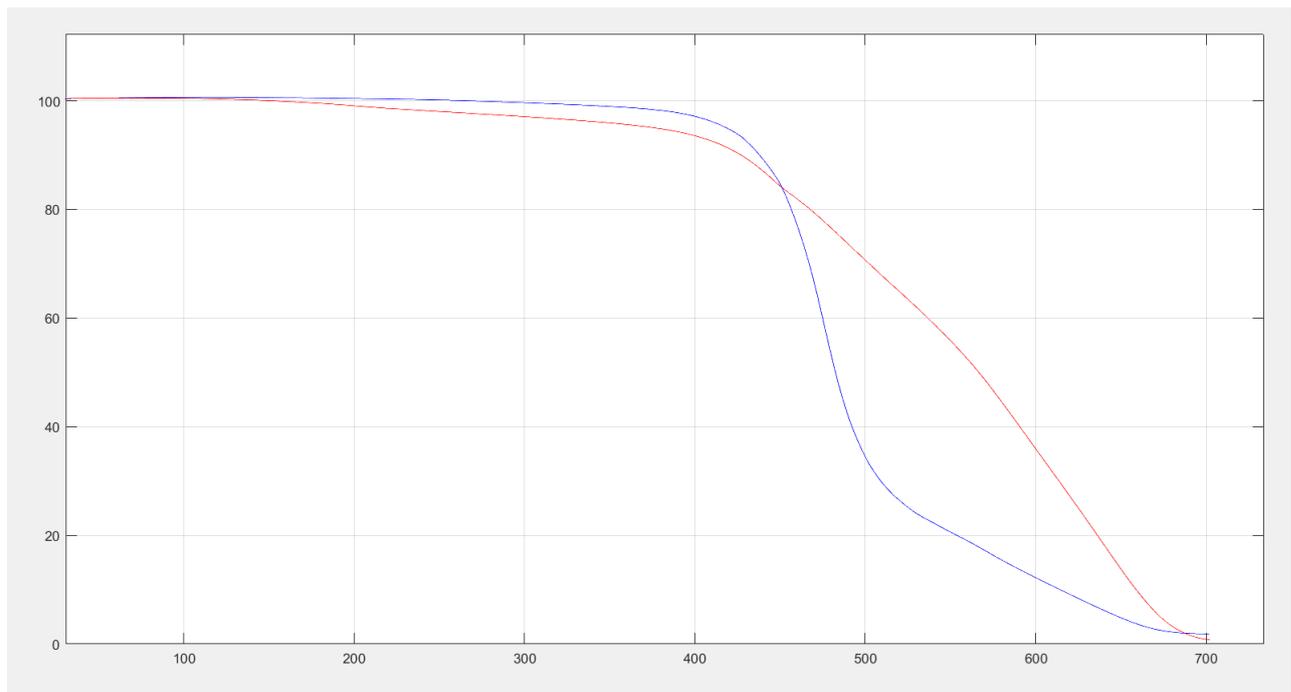


Figura 4. 26: analisi TGA del TEGORAD prima e dopo la fotoreticolazione

4.3.3 DMTA

Per calcolare la temperatura di transizione vetrosa del TEGORAD è stata effettuata l'analisi DMTA, dove il provino (raffreddato con N₂ liquido) è stato portato ad una temperatura di -140°C. Successivamente tramite l'utilizzo di una resistenza è stata aumentata la temperatura (3°C/min), che è contemporaneamente sottoposto ad una tensione ciclica (1 Hz).

Il campione aveva le dimensioni di 0,7mm*7,6mm*10,47mm (spessore*larghezza*distanza gli afferraggi)

La T_g è stata stimata nel punto in cui la curva della tan delta ($\tan \delta = E''/E'$: rapporto loss modulus/storage modulus) raggiunge il valore massimo. Una volta assicuratisi di aver ottenuto il valore cercato per la temperatura di transizione vetrosa, la prova è stata fermata.

Come si può vedere nella figura 4.27 la T_g è attorno ai -112°C, compatibile coi valori trovati in letteratura⁴⁹.

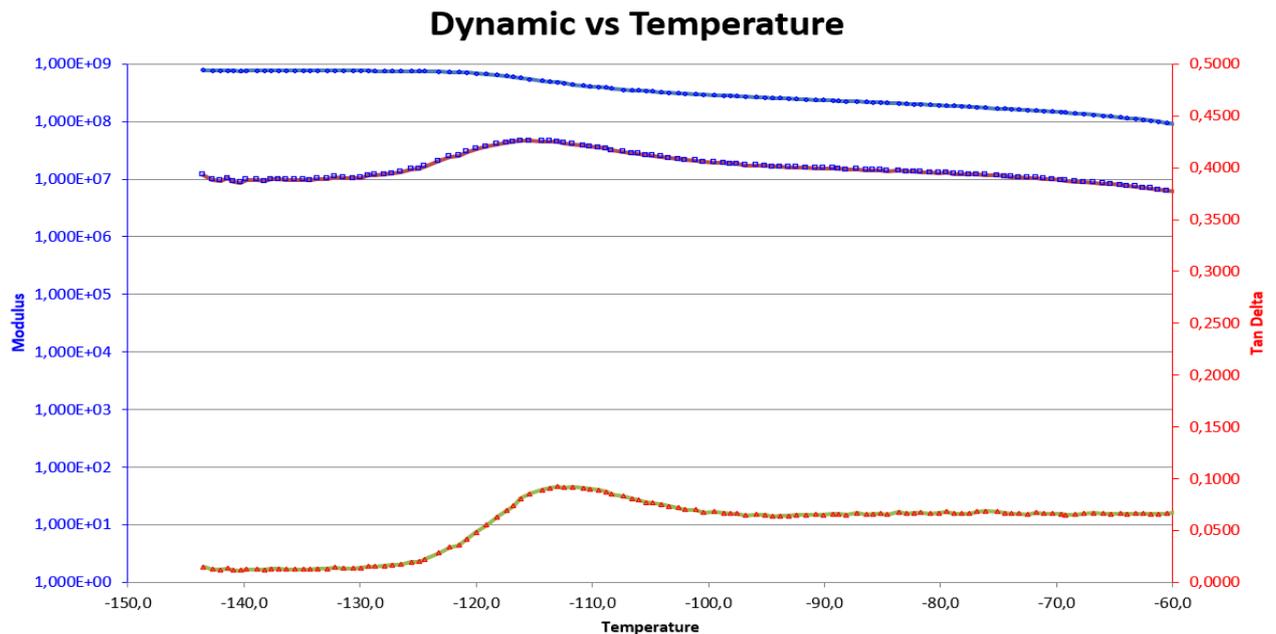


Figura 4. 27: analisi DMTA del TEGORAD fotoreticolato

4.3.4 Angolo di contatto

Step fondamentale nella caratterizzazione del TEGORAD è la stima della tensione superficiale, per verificare l'idrofobicità del film.

La tensione superficiale è stata stimata a partire dall'angolo di contatto con due liquidi, acqua e diiodometano.

Per entrambi i liquidi sono state effettuate sei prove, e l'angolo di contatto riportato è stato calcolato come la media di queste prove.

Per l'acqua è stato calcolato un angolo di contatto di 112,8° (tensione superficiale di 72.8 mN/m).

Per il diiodometano è stato invece calcolato un angolo di contatto di 51,2° (tensione superficiale di 50.8 mN/m).

Una volta effettuata la misura si è calcolata la tensione superficiale tramite il modello di OWRK⁵¹ presente in figura 4.28.

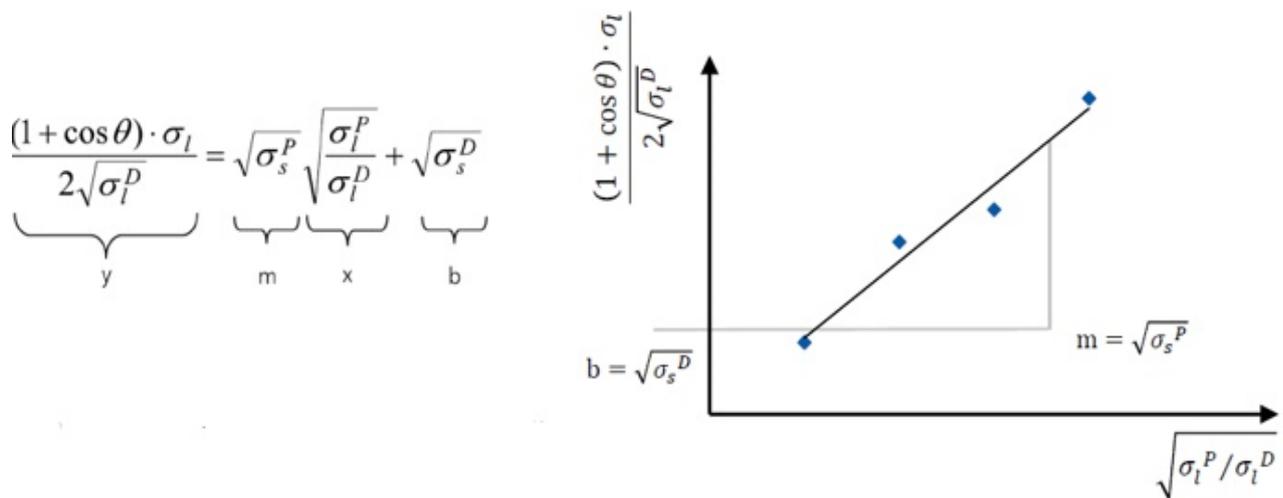


Figura 4. 27: modello di OWRK

Qui σ_s^P [mN/m] indica la tensione superficiale polare del materiale, σ_s^D [mN/m] indica la tensione superficiale “dispersa”, mentre θ indica l’angolo di contatto con il liquido (che sia acqua o diiodometano), infine σ_l^P [mN/m] e σ_l^D [mN/m] sono rispettivamente tensione superficiale polare e la tensione superficiale “dispersa” del liquido. Mettendo poi a sistema le equazioni e sostituendo i parametri noti dei vari liquidi si riescono ad ottenere i valori di σ_s^P e di σ_s^D , che verranno poi sommati per ottenere il valore totale della tensione superficiale del materiale.

Il risultato ottenuto per la tensione superficiale è di 12,6 mN/m.

Dai risultati si può quindi giungere alla conclusione che il materiale ha spiccate caratteristiche idrofobe, anche se non abbastanza marcate da poter parlare di superidrofobicità.

4.3.5 Swelling test

L’ultima operazione di caratterizzazione sul materiale è stata effettuata riguarda la sua capacità di riuscire a separare solventi organici dall’acqua. L’unico metodo efficace in letteratura trovato per poter monitorare questa operazione è lo swelling test^{39,40,41}, in cui andiamo a misurare la variazione di peso del campione di TEGORAD prima e dopo l’immersione in una soluzione di acqua e solvente.

Però per poter verificare che ci sia adsorbimento selettivo del solvente e non venga adsorbita anche acqua c’è stata la necessità di fare dei test preliminari.

Innanzitutto, è stata verificata l’affinità del film di TEGORAD con l’acqua e con alcuni solventi organici (cicloesano, toluene, THF) tramite degli swelling test atti a misurare il rigonfiamento del materiale in questi liquidi.

L’obiettivo di questi test preliminari è quello di verificare che essi non rigonfino in acqua (altrimenti non riuscirebbe a separare i solventi dall’acqua, ma il rigonfiamento sarebbe dovuto ad un adsorbimento non selettivo sia di acqua che del solvente), che abbiano effettivamente la

capacità di incorporare i solventi testati e che una volta immersi in acqua essi riescano a vincere l'affinità acqua-solvente, separandoli.

Il grado di rigonfiamento, come per 4.1.5 e 4.2.5 è stato misurato tramite la formula 3.1

4.3.5.1 Acqua

Il primo test è stato effettuato in acqua, per verificare che non ci sia affinità il polimero.

La prova è stata effettuata su 3 campioni in contemporanea, ed è durata 150 minuti, durante le quali il film è stato pesato a determinati time point.

Come si può vedere nella figura 4.29 il polimero non ha riportato nessun aumento di peso rilevante, quindi, una sua qualsiasi affinità con l'acqua va esclusa.

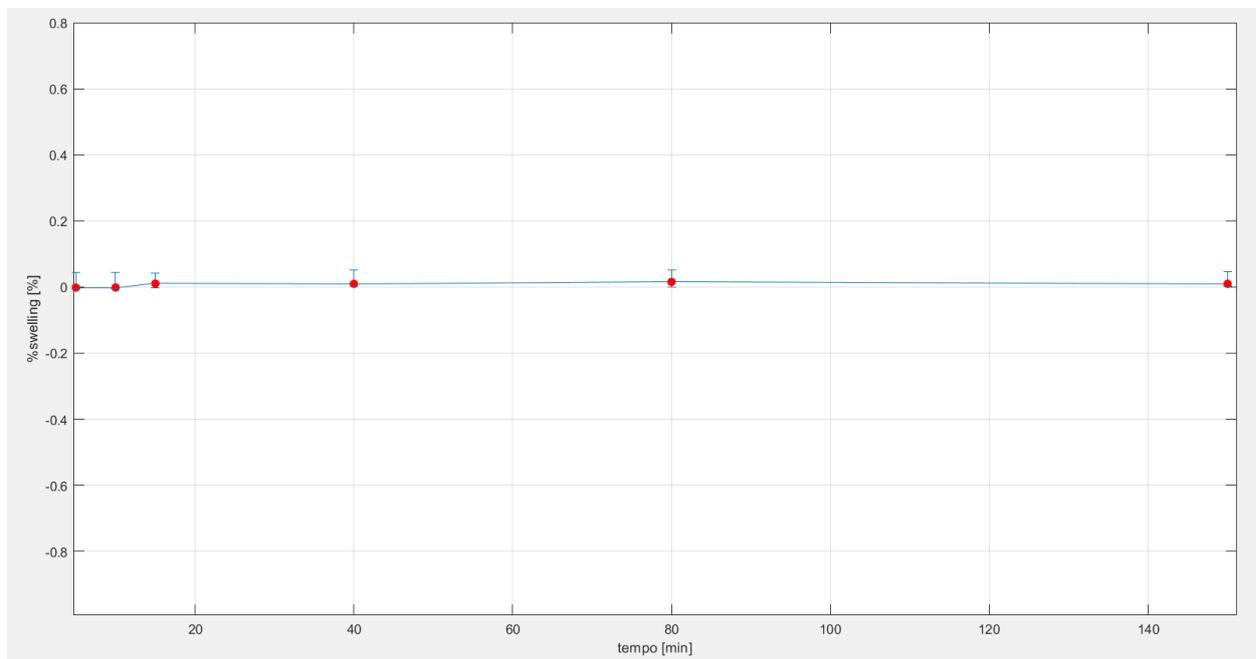


Figura 4. 28:andamento del rigonfiamento del TEGORAD in acqua

4.3.5.2 Cicloesano

Dopo i test con l'acqua si è passato agli idrocarburi. Il metodo con cui i test sono stati effettuati è lo stesso utilizzato per l'acqua in 4.3.5.1, anche se per quanto riguarda la durata della prova si è deciso di interrompere il test una volta avuta la certezza di aver raggiunto il plateau.

Il primo solvente testato è stato il cicloesano. In figura possiamo osservare lo swelling test effettuati immergendo il campione nel solvente puro e poi in una soluzione di acqua e solvente.

Come si può vedere in figura 4.30 c'è sia una buona affinità del film col solvente che capacità di riuscire a separare il solvente dall'acqua ed il plateau viene raggiunto molto presto (Circa dopo 20 minuti).

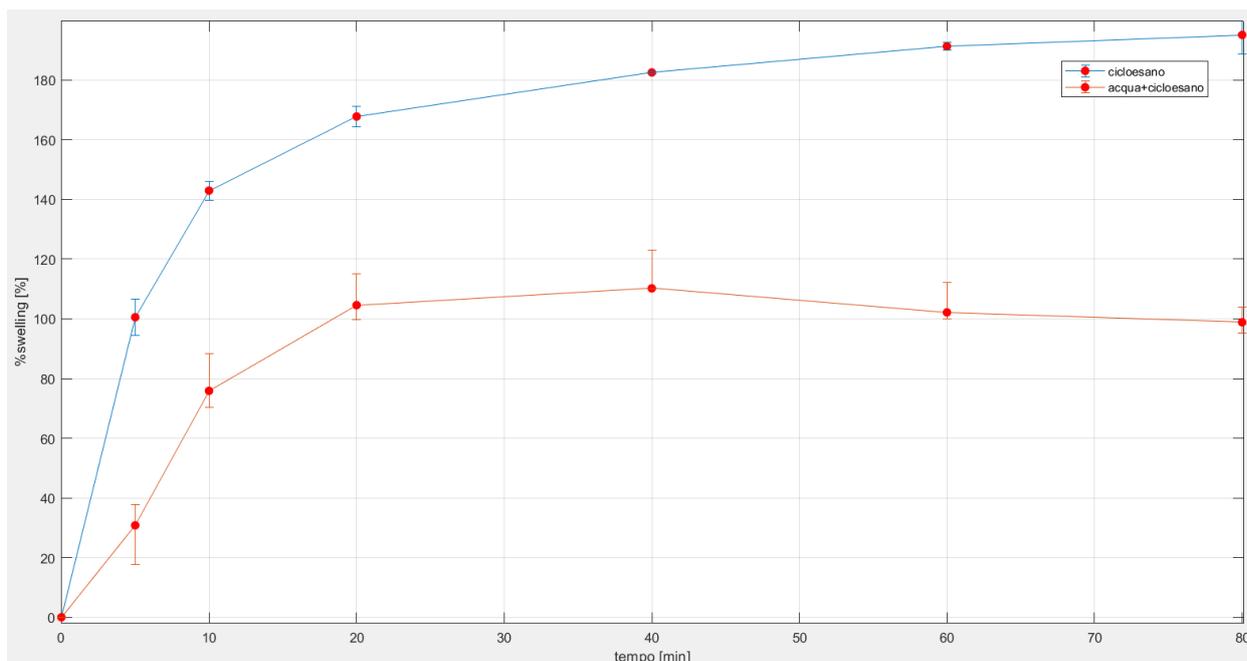


Figura 4. 29:andamento del rigonfiamento del TEGORAD nel cicloesano ed in una soluzione di acqua e cicloesano

4.3.5.3 Toluene

Per il toluene valgono le stesse considerazioni fatte per il cicloesano nel paragrafo 4.5.3.2.

Come si può notare in figura 4.31 il film sia capace rigonfiare nel solvente, oltre ad avere la capacità di separare toluene ed acqua. Il plateau, in questo caso, viene raggiunto dopo 40 minuti.

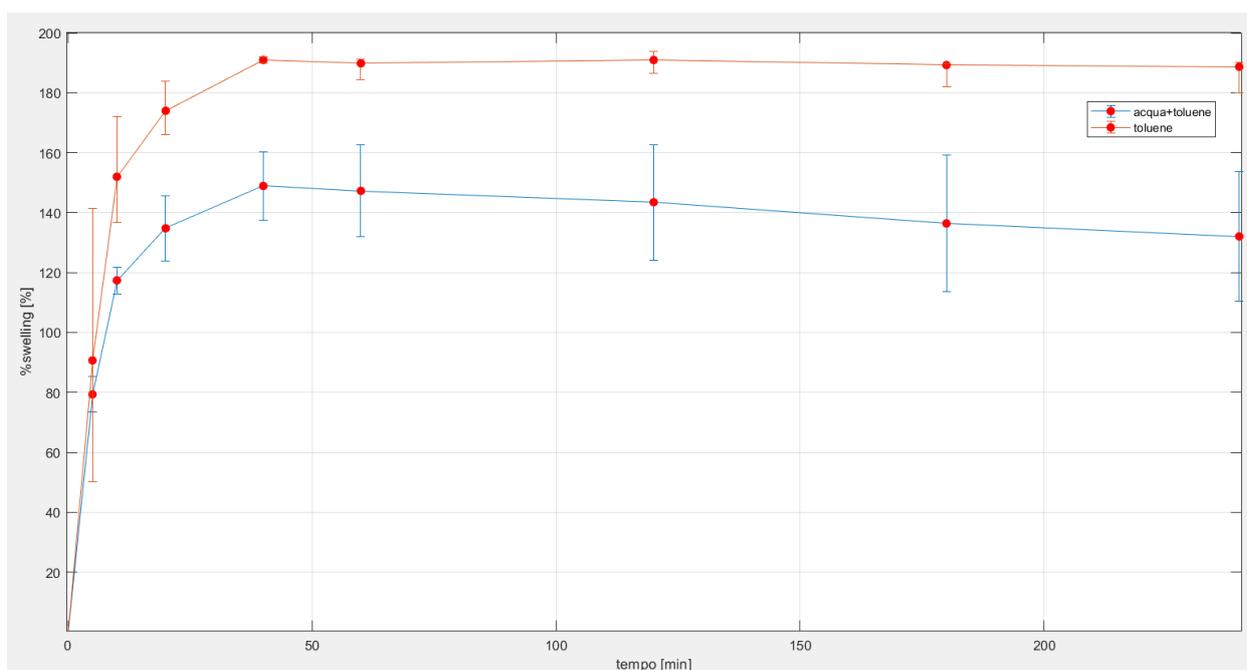


Figura 4. 30:andamento del rigonfiamento del TEGORAD nel toluene ed in una soluzione di acqua e toluene

4.3.5.4 Tetraidrofurano (THF)

Per il THF il test effettuato è lo stesso effettuato per il cicloesano nel paragrafo 4.5.3.2.

In figura 4.32 c'è il confronto tra lo swelling test effettuato immergendo il film nel solvente puro e quello immergendo il film in una soluzione di acqua e solvente.

Possiamo notare come dal primo test ci sia una buona affinità tra il solvente ed il film, ma come questa buona affinità non si traduca poi in un'efficace separazione tra solvente ed acqua. Questo è legato al fatto che il THF (al contrario di toluene e cicloesano) è un solvente polare aprotico, e quindi nonostante la buona affinità con il film di TEGORAD l'affinità con l'acqua è maggiore, impedendo quindi di avere una separazione efficace.

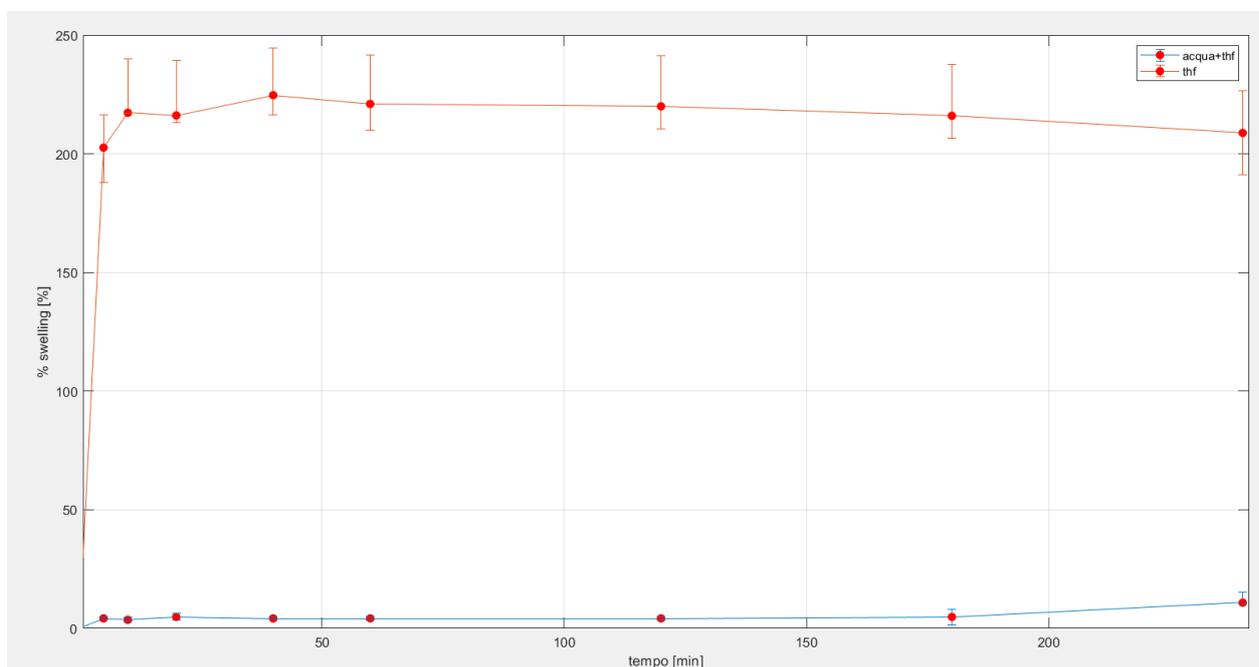


Figura 4. 31:andamento del rigonfiamento del TEGORAD nel THF ed in una soluzione di acqua e THF

4.3.5.5 Dodecano

Per il dodecano valgono le stesse considerazioni fatte per il cicloesano nel paragrafo 4.5.3.2.

Come si può notare in figura 4.33 il film sia capace rigonfiare nel solvente, oltre ad avere la capacità di separare toluene ed acqua. Il plateau, in questo caso, viene raggiunto dopo 60 minuti.

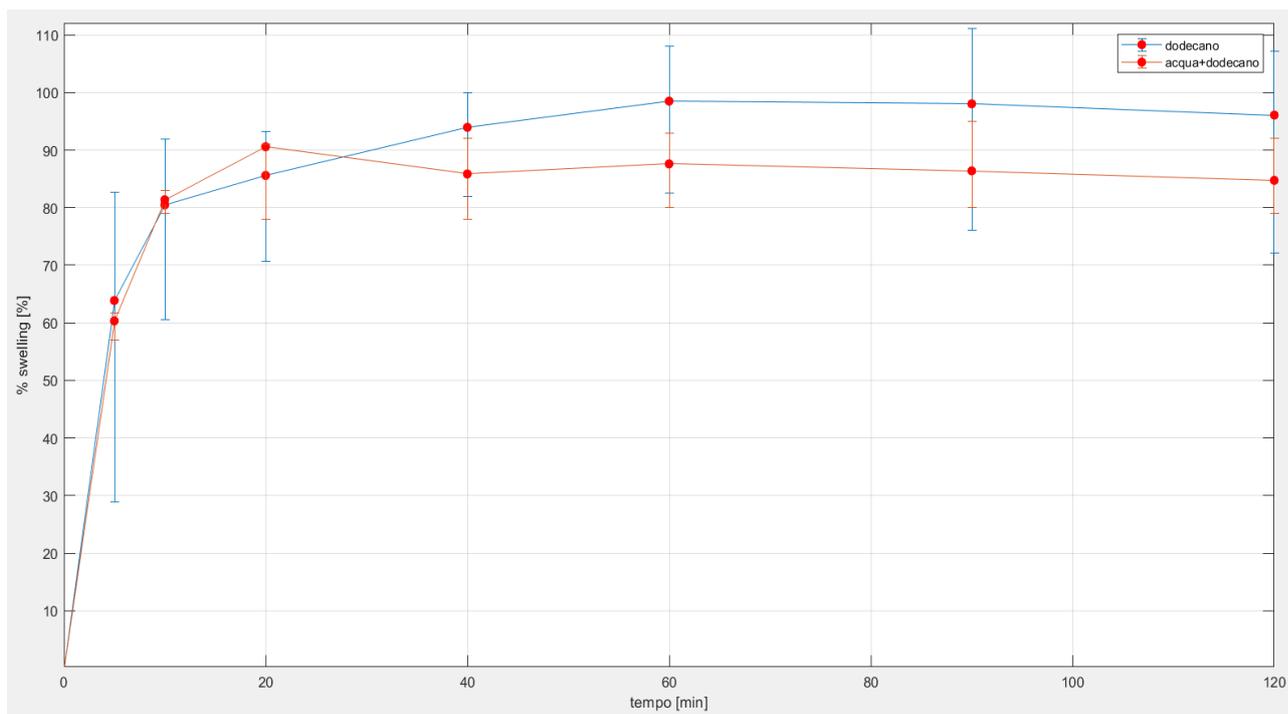


Figura 4. 32: andamento del rigonfiamento del TEGORAD nel dodecano ed in una soluzione di acqua e dodecano

4.3.5.5 Calcolo della capacità di adsorbimento all'equilibrio

Una volta terminati i test preliminari, l'operazione successiva è stata quella di calcolare l'isoterma di adsorbimento, per poi confrontarla con i modelli teorici esposti nel paragrafo 4.1.6.1.

Per poter calcolare l'isoterma sono state utilizzate diverse concentrazioni di idrocarburo in acqua (dai 2000 ai 20000 ppm), mentre la durata delle prove effettuate è stata decisa in funzione dei risultati derivanti dalle analisi descritte nei paragrafi 4.5.3.2 e 4.5.3.3.

Si è inoltre deciso di usare delle soluzioni con concentrazioni molto più alte rispetto alle prove in 4.1.6.2 e 4.2.6.1 poiché, rispetto all'UV-Vis, lo swelling test ha una sensibilità molto minore, e quindi con basse concentrazioni sarebbe stato molto difficile riuscire a comprendere se l'aumento di peso del film adsorbente era effettivamente legato all'adsorbimento dell'idrocarburo oppure se era dovuto a delle fluttuazioni di peso (legate a diversi motivi, come una non corretta taratura della bilancia o un'asciugatura non ottimale del film dopo essere stato rimosso dall'acqua).

È stato infine deciso di non procedere con le prove di adsorbimento del THF, vista l'incapacità del film di riuscire a separarlo dall'acqua.

4.3.5.5.1 Cicloesano

I grafici in figura 4.33 ed in figura 4.34 riportano in entrambi i casi la capacità di adsorbimento all'equilibrio in rapporto con la concentrazione all'equilibrio, ma in numero c'è il confronto con i modelli di Langmuir, Freundlinch e Sips.

Tutte le prove sono durate 60 minuti (come visto nel paragrafo 4.3.5.2 il plateau è raggiunto dopo 20 minuti, quindi l'equilibrio è già stato raggiunto) a pH neutro ed a temperatura ambiente.

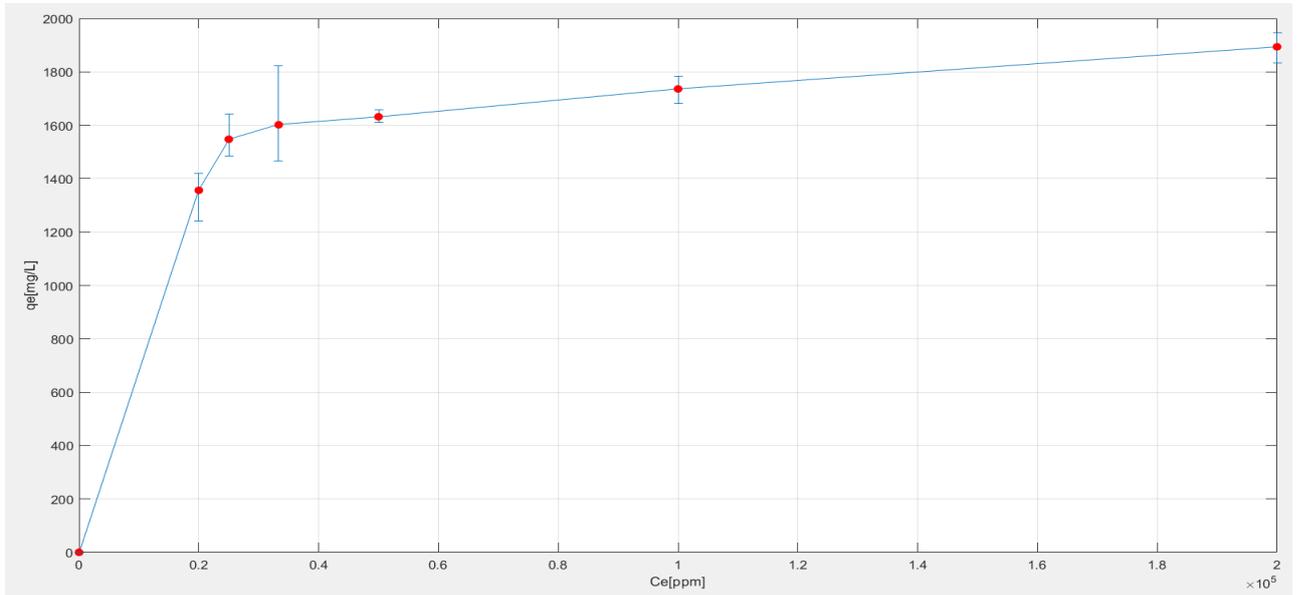


Figura 4. 33: Variazione della capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e cicloesano

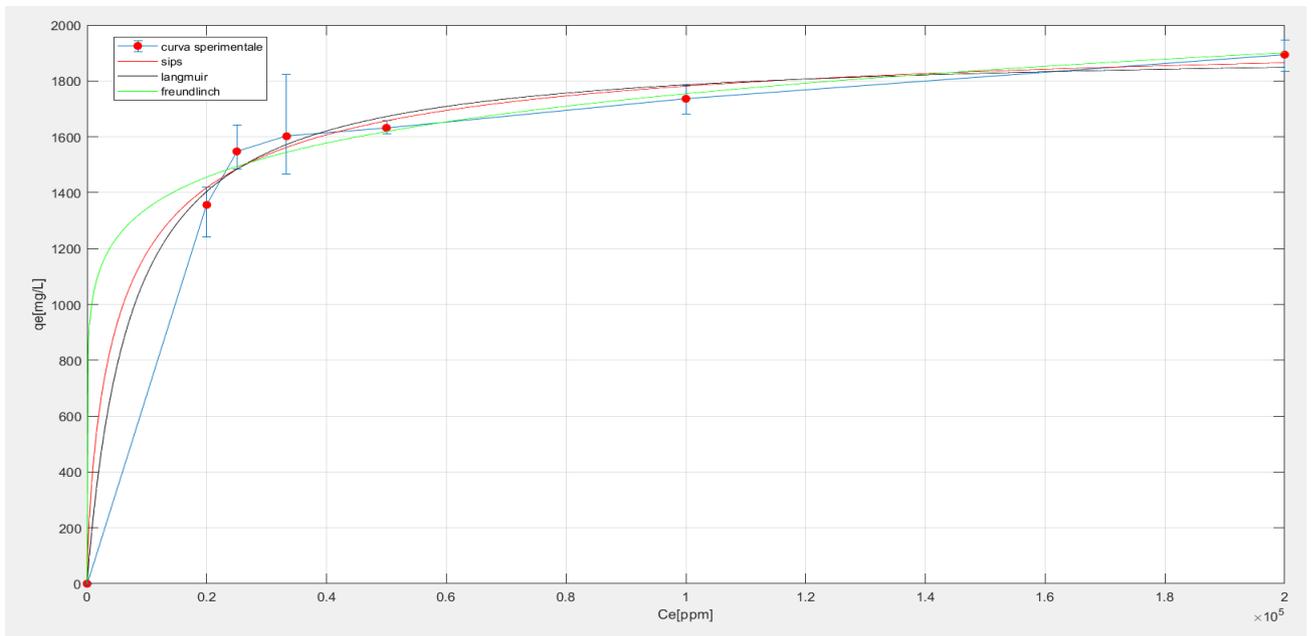


Figura 4. 34: confronto tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e cicloesano ed i modelli 3.5, 3.6 e 3.7

Di seguito nella tabella sono riportati invece i valori delle costanti:

MODELLO	K[L/mg]	q _m [mg/L]	n	R ²
LANGMUIR	0.000137	1916.11	-	0.9945
FREUNDLINCH	461.8	-	8.6281	0.9932
SIPS	0.001581	2006.3	0.7402	0.9947

In questo caso tutti e tre i modelli riescono a fornire una buona approssimazione rispetto alle curve ottenute sperimentalmente. In questo caso si può concludere che c'è un'ottima affinità tra il film di TEGORAD ed il cicloesano, ipotesi confermata sia dalla forma della curva (simile ad un'isoterma di tipo 1), che dal fatto che nell'isoterma di Freundlinch il valore di 1/n è compreso tra 0 ed 1 (isoterma favorevole).

Questo risultato era auspicabile dalla buona oleofilità del substrato, come visto nel capitolo 2.

4.3.5.5.2 Toluene

I grafici 4.35 e 4.36 riportano in entrambi i casi la capacità di adsorbimento all'equilibrio in rapporto con la concentrazione all'equilibrio, ma in numero c'è il confronto con i modelli di langmuir, freundlinch e sips.

Tutte le prove sono durate 60 minuti (come visto nel paragrafo 4.3.5.3 il plateau è raggiunto dopo 40 minuti, quindi l'equilibrio è già stato raggiunto) a pH neutro ed a temperatura ambiente.

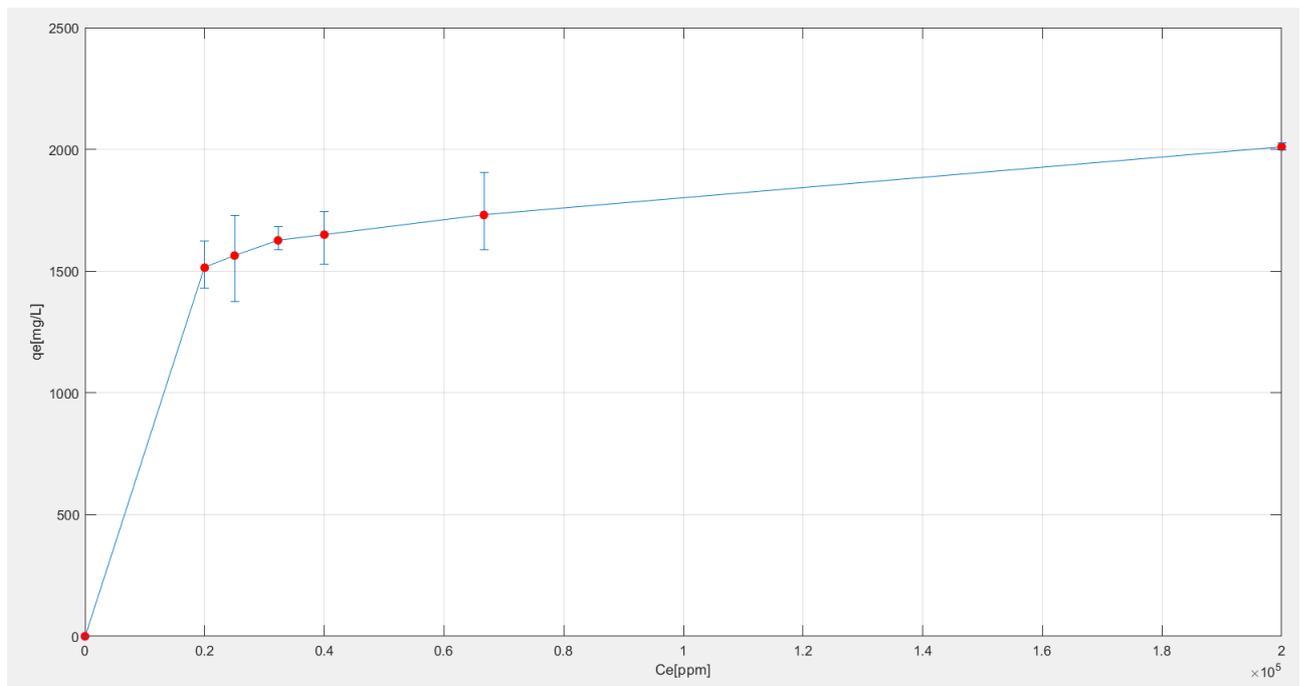


Figura 4. 35: Variazione della capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e toluene

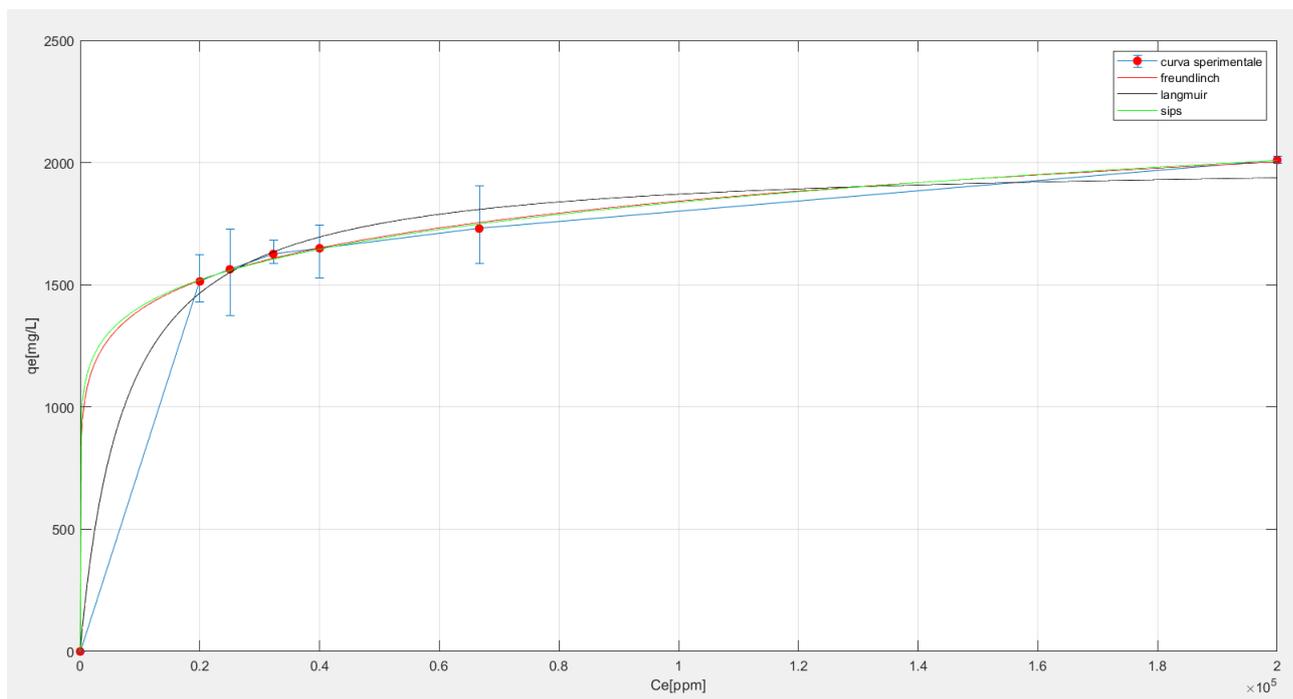


Figura 4. 36: confronto tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e toluene ed i modelli 3.5, 3.6 e 3.7

Di seguito nella tabella sono riportati invece i valori delle costanti:

MODELLO	$K[L/mg]$	$q_m[mg/L]$	n	R^2
LANGMUIR	0.0001349	2009.6	-	0.9938
FREUNDLINCH	461.7	-	8.3195	0.9996
SIPS	-0.338	-1.2243	0.04988	0.9997

In questo caso tutti e tre i modelli riescono a fornire una buona approssimazione rispetto alle curve ottenute sperimentalmente. In questo caso si può concludere che c'è un'ottima affinità tra il film di TEGORAD ed il toluene, ipotesi confermata sia dalla forma della curva (simile ad un'isoterma di tipo 1), che dal fatto che nell'isoterma di Freundlinch il valore di $1/n$ è compreso tra 0 ed 1 (isoterma favorevole).

4.3.5.5.3 Dodecano

I grafici 4.37 e 4.38 riportano in entrambi i casi la capacità di adsorbimento all'equilibrio in rapporto con la concentrazione all'equilibrio, ma in numero c'è il confronto con i modelli di Langmuir, Freundlinch e Sips.

Tutte le prove sono durate 80 minuti (come visto nel paragrafo 4.3.5.5 il plateau è raggiunto dopo 60 minuti, quindi l'equilibrio è già stato raggiunto) a pH neutro ed a temperatura ambiente.

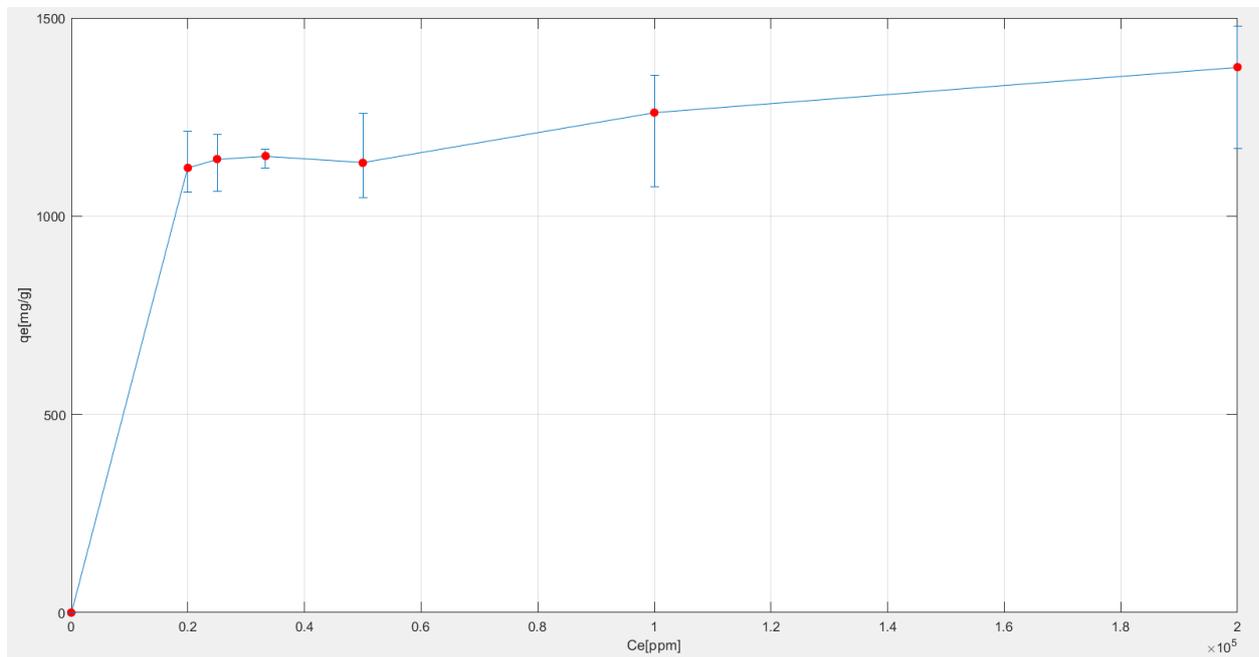


Figura 4. 37: Variazione della capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e dodecano

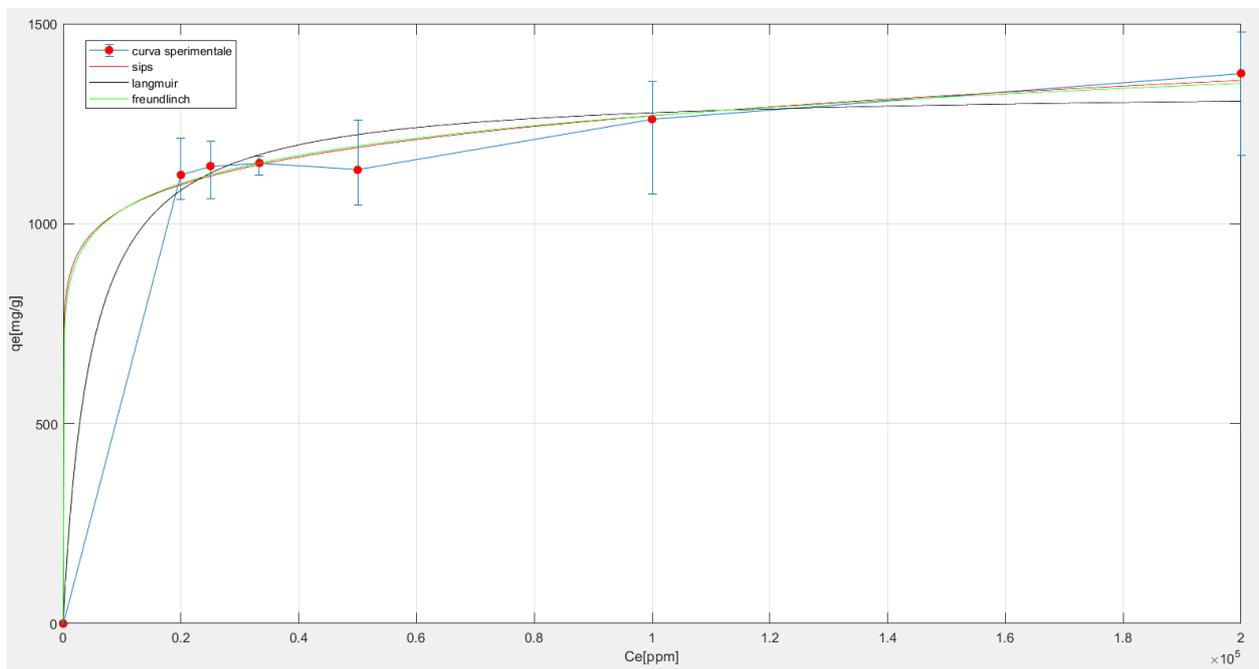


Figura 4. 38: confronto tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio di un film di TEGORAD in una soluzione di acqua e toluene ed i modelli 4.4, 4.5 e 4.6

Di seguito nella tabella sono riportati invece i valori delle costanti:

MODELLO	K[L/mg]	q _m [mg/L]	n	R ²
LANGMUIR	0.0002138	1336.8	-	0.9882
FREUNDLINCH	454.9	-	11.2133	0.996
SIPS	-0.4625	-635.67	0.03172	0.996

In questo caso tutti e tre i modelli riescono a fornire una buona approssimazione rispetto alle curve ottenute sperimentalmente. Anche in questo caso, come in 4.3.5.5.1 e 4.3.5.5.2, si può concludere che c'è un'ottima affinità tra il film di TEGORAD ed il dodecano, ipotesi confermata sia dalla forma della curva (simile ad un'isoterma di tipo 1), che dal fatto che nell'isoterma di Freundlinch il valore di $1/n$ è compreso tra 0 ed 1 (isoterma favorevole).

4.5.6 Prove di riciclabilità

Dopo aver indagato sulla capacità dei materiali di riuscire ad adsorbire e separare gli idrocarburi dall'acqua, l'ultimo compito da affrontare è lo studio della riciclabilità di questi materiali.

L'enorme vantaggio di questi sistemi di adsorbimento basati sul TEGORAD, rispetto ad altri sistemi (oltre al costo) è il fatto che essi possano essere riciclati senza la necessità di effettuare trattamenti termici o chimici particolari, ma solo tramite azione meccanica^{39,40}.

In particolar modo per questi sistemi indagati in questa tesi era necessario semplicemente lasciare sotto cappa il materiale dopo l'operazione di adsorbimento per qualche ora per desorbire il materiale adsorbito e per poi riprendere la capacità iniziale di adsorbimento.

In questo caso il materiale è stato testato in una soluzione contenente il 100% idrocarburo.

Di seguito sono riportati i grafici dell'andamento delle prove di rigonfiamento (calcolato come descritto nel paragrafo 3.2.3 tramite la formula 3.1) del TEGORAD in funzione del ciclo in cui la prova è stata eseguita, sia per il cicloesano che per il toluene.

Le prove sono state eseguite in triplicato, sono durate un'ora e sono state eseguite a pH neutro, in una soluzione 100% idrocarburo. Il peso della soluzione di idrocarburo è all'incirca il doppio rispetto al peso iniziale del film di TEGORAD.

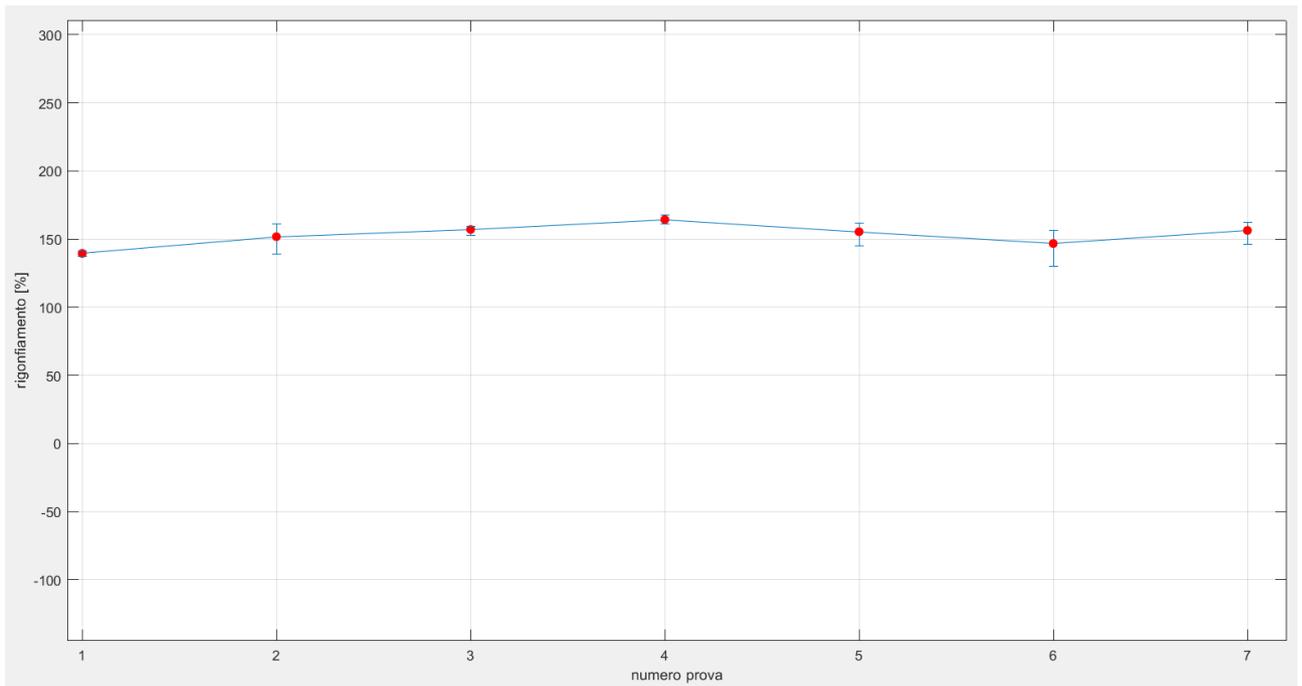


Figura 4.39: variazione della % di swelling del TEGORAD in una soluzione 100% cicloesano dopo 7 cicli di adsorbimento e desorbimento

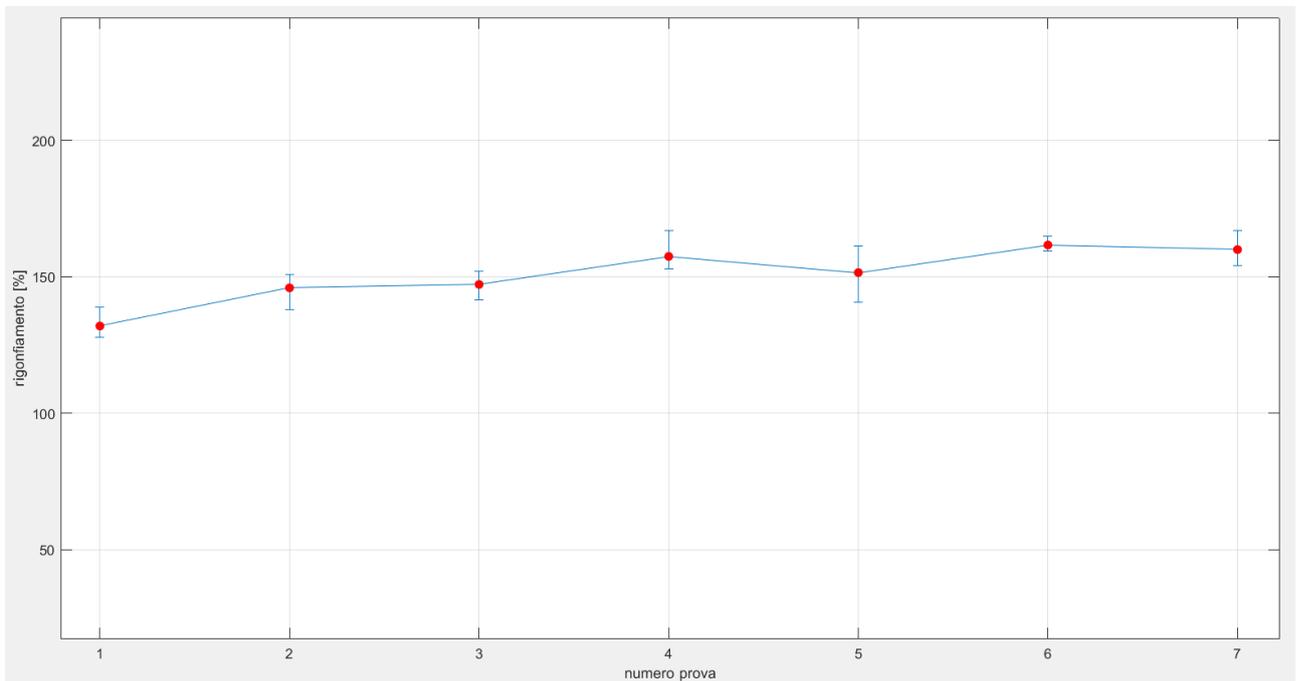


Figura 4.40: variazione della % di swelling del TEGORAD in una soluzione 100% toluene dopo 7 cicli di adsorbimento e desorbimento

Per entrambi i casi (figura 4.39 e 4.40) si può apprezzare come non ci sia una decrescita nella capacità di rigonfiamento tra un ciclo e quello successivo, anzi, tra il primo ciclo (quello con il

materiale vergine) e l'ultimo ciclo (in cui il materiale era stato sottoposto già a sei cicli di rigonfiamento ed essiccazione), la capacità di adsorbire è addirittura aumentata.

La capacità del film di rigenerarsi dipende molto anche dalla volatilità dell'idrocarburo adsorbito (se adsorbe cicloesano la rigenerazione sarà molto più rapida rispetto a quando viene adsorbito il toluene, che ha un peso molecolare medio maggiore, ed è quindi molto meno volatile).

In ogni caso la rigenerazione del film può essere accelerata anche aumentando la temperatura.

5. Conclusioni e sviluppi futuri

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati materiali polimerici fotoreticolati in grado di poter separare efficacemente gli inquinanti dall'acqua.

Gli hydrogel a base di GelMA si sono rivelati molto efficaci nell'adsorbimento selettivo di sostanze inquinanti che in acqua, a pH neutri ed a temperatura ambiente, tendono ad avere una carica superficiale positiva, come MB (colorante cationico) ed il rame (che in acqua si dissocia creando ioni Cu^{2+}).

Gli hydrogel a base di MCH invece non si sono dimostrati ugualmente efficaci nella rimozione di MB dall'acqua nelle stesse condizioni, mentre non è stato possibile testarli in una soluzione contenente ioni rame per mancanza di campioni di hydrogel di MCH.

Sicuramente l'obiettivo futuro per quanto riguarda queste applicazioni è quello di testare gli hydrogel di MCH in soluzioni a differenti pH, per poter valutare in questi casi come varia la sua carica superficiale e, di conseguenza, anche la sua capacità di adsorbire gli inquinanti presi in considerazione per questo lavoro di tesi.

Altro step successivo è quello di testare entrambi gli hydrogel in una soluzione contenente più inquinanti di natura differente, per comprendere la loro efficienza di adsorbimento in un ambiente più aderente ad un sistema reale.

Infine, l'ultimo step utile è quello di effettuare prove di riciclabilità sugli hydrogel, tramite una sequenza di cicli di adsorbimento e desorbimento, per vedere se sono riutilizzabili.

Per quanto riguarda invece i film in TEGORAD, anch'essi si sono rivelati molto efficaci nella separazione di solventi organici apolari dall'acqua, oltre che aver dimostrato di riuscire a mantenere le loro ottime capacità di adsorbimento anche per più cicli di adsorbimento e desorbimento, con il vantaggio di non dover utilizzare processi complessi, costosi o inquinanti (come l'utilizzo di solventi o l'aumento di temperatura o pressione) per portare a termine il processo di desorbimento.

Lo step successivo in questo caso è quello di aumentare l'area superficiale del materiale adsorbente, passando da un film in bulk ad un materiale poroso. Con l'aumento dell'area superficiale l'adsorbimento degli inquinanti avrebbe enormi benefici, poiché ci sarebbe un maggior numero di siti di adsorbimento esposti ed in grado di interagire con i solventi dispersi in acqua, oltre a fare i test di riciclabilità sul dodecano, che non è stato possibile portare a termine per questioni legate al tempo.

Bibliografia

1. Shalla, Aabid H, Zahid Yaseen, Mushtaq A Bhat, Tauseef A Rangreez, and Masrat Maswal. "Recent Review for Removal of Metal Ions by Hydrogels." *Separation Science and Technology* 54.1 (2019): 89-100. Web.
2. Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W. & Ichikawa, H. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 50, 27–46 (2000).
3. Laftah, W. A., Hashim, S. & Ibrahim, A. N. Polymer hydrogels: A review. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 50, 1475–1486 (2011).
4. Benedetto Mas, Alice, Marco Sangermano, Enrica Verne', and Marta Miola. *Idrogeli Fotopolimerizzabili Derivanti Da Fonti Bio Contenenti Vetri Bioattivi = Bio-based Photocurable Hydrogels Containing Bioactive Glasses* (2021). Web.
5. Vasheghani-Farahani, Fariba Ganji and Ebrahim, "Hydrogels in Controlled Drug Delivery Systems," *Iranian Polymer Journal*, vol. 18, pp. 1-26, 2008.
6. Oyen, M. L. "Mechanical Characterisation of Hydrogel Materials." *International Materials Reviews* 59.1 (2014): 44-59. Web.
7. Enas, M.A.; (2015) Hydrogel: preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6: 105. doi:10.1016/j.jare.2014.03.002
8. Hoffman, Allan S., "Hydrogels for biomedical applications," in *Advanced Drug Delivery Reviews*, Seattle, ELSEVIER, 2002, pp. 3-12.
9. Ullah, Faheem, Muhammad Bisyrul Hafi Othman, Fatima Javed, Zulkifli Ahmad, and Hazizan Md Akil. "Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review." *Materials Science & Engineering C* 57 (2015): 414-33. Web.
10. Miretzky, P., and A. Fernandez Cirelli. "Hg(II) Removal from Water by Chitosan and Chitosan Derivatives: A Review." *Journal of Hazardous Materials* 167.1 (2009): 10-23. Web.
11. Jeon, Choong, and Wolfgang H Höll. "Chemical Modification of Chitosan and Equilibrium Study for Mercury Ion Removal." *Water Research (Oxford)* 37.19 (2003): 4770-780. Web.
12. Salunkhe, B.; Schuman, T.P. Super-Adsorbent Hydrogels for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution: Dye Adsorption Isotherms, Kinetics, and Thermodynamic Properties. *Macromol* 2021, 1, 256-275. <https://doi.org/10.3390/macromol1040018>
13. Jin, Li. "Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads." *Langmuir* 18.25 (2002): 9765-770. Web.
14. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38–70.
15. E. Guibal, Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review,

- Prog. Polym. Sci. 30 (2005) 71–109.
- 15.J.D. Merrifield, W.G. Davids, J.D. MacRae, A. Amirbahman, Uptake of mercury by thiol-grafted chitosan gel beads, *Water Res.* 38 (2004) 3132–3138.
- 16.E. Guibal, C. Milot, J.M. Tobin, Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1454–1463.
- 17.P.O. Osifo, A. Webster, H. van der Merwe, H.W. Neomagus, M.A. van der Gun, D.M. Grant, The influence of the degree of cross-linking on the adsorption properties of chitosan beads, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 7377–7382.
- 18.K. Kurita, Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans, *Mar. Biotechnol.*
- 19.V.K. Mourya, N.N. Inamdar, Chitosan-modifications and applications: opportunities galore, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 1013–1051.
- 20.J.D. Merrifield, Synthesis and characterization of thiol grafted chitosan beads for mercury removal, MS Thesis, University of Maine, 2002
21. M. Rinaudo, Chitin and chitosan: properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603–632.
22. Available from: https://www.strategyr.com/Marketresearch/Gelatin_Market_Trends.asp.
23. Badii, F. and N.K. Howell, Fish gelatin: Structure, gelling properties and interaction with egg albumen proteins. *Food Hydrocolloids*, 2006. 20(5): p. 630-640.
24. Zheng, K. & Boccaccini, A. R. Sol-gel processing of bioactive glass nanoparticles: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 249, 363–373 (2017).
25. Ge, Jin, Hao-Yu Zhao, Hong-Wu Zhu, Jin Huang, Lu-An Shi, and Shu-Hong Yu. "Advanced Sorbents for Oil-Spill Cleanup: Recent Advances and Future Perspectives." *Advanced Materials (Weinheim)* 28.47 (2016): 10459-0490. Web.
26. I. B. Ivshina, M. S. Kuyukina, A. V. Krivoruchko, A. A. Elkin, S. O. Makarov, C. J. Cunningham, T. A. Peshkur, R. M. Atlas, J. C. Philp, *Environ. Sci. Proc. Imp.* 2015, 17, 1201.
27. L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, *Adv. Mater.* 2002, 14, 1857.
28. A. R. Parker, C. R. Lawrence, *Nature* 2001, 414, 33.
29. X. Gao, L. Jiang, *Nature* 2004, 432, 36.
30. a) L. Wen, Y. Tian, L. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015, 54, 3387; b) S. Wang, K. Liu, X. Yao, L. Jiang, *Chem. Rev.* 2015, 115, 8230; c) B. Wang, W. Liang, Z. Guo, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 336.
31. T. Young, *Philos. Trans.* 1805, 95, 65.

- 32.L. A. Girifalco, R. J. Good, J. Phys. Chem. 1957, 61, 904.
33. R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem. 1936, 28, 988.
- 34.A. B. D. Cassie, S. Baxter, Trans. Faraday Soc. 1944, 40, 0546.
- 35.A. Lafuma, D. Quere, Nat. Mater. 2003, 2, 457.
- 36.K. Liu, Y. Tian, L. Jiang, Prog. Mater Sci. 2013, 58, 503.
- 37.Marc P. Wolf, Georgette B. Salieb-Beugelaar, Patrick Hunziker, PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications, Progress in Polymer Science,
- 38.<https://it.wikipedia.org/wiki/Polidimetilsilossano>
- 39.Kim, Younga, Jisu Hwang, and Yonghyun Ahn. "Facile Approach toward the Fabrication of Superhydrophobic and Superoleophilic Sponges for the Removal of Oil from Oil/Water Mixtures." Bulletin of the Korean Chemical Society 36.8 (2015): 2158-161. Web.
- 40.Cui, Zhengshan, Wanxia He, Jun Liu, Wei Wei, Liang Jiang, Jun Huang, and Xiaomeng Lv. "Fabrication of Polysiloxane-modified Polyurethane Sponge as Low-cost Organics/water Separation and Selective Absorption Material." Water Science and Technology 74.8 (2016): 1936-945. Web.
- 41.Choi, Sung-Jin, Tae-Hong Kwon, Hwon Im, Dong-II Moon, David J Baek, Myeong-Lok Seol, Juan P Duarte, and Yang-Kyu Choi. "A Polydimethylsiloxane (PDMS) Sponge for the Selective Absorption of Oil from Water." ACS Applied Materials & Interfaces 3.12 (2011): 4552-556. Web.
- 42.Noè, C., Tonda-Turo, C., Chiappone, A., Sangermano, M. & Hakkarainen, M. Light processable starch hydrogels. Polymers (Basel). 12, 1359 (2020).
- 43.frache dispense del corso.**
- 44.https://www.sigmaldrich.com/IT/it/search/irgacure-2959?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=irgacure%202959&type=product_name
- 45.<https://www.sigmaldrich.com/IT/it/product/aldrich/s888478>
46. Joshi, P, Ahmed, MSU, Vig, K, Vega Erramuspe, IB, Auad, ML. Synthesis and characterization of chemically crosslinked gelatin and chitosan to produce hydrogels for biomedical applications. *Polym Adv Technol* . 2021; 32: 2229– 2239. <https://doi.org/10.1002/pat.5257>
47. Botta, Luca, Marco Sangermano, and Chiara Tonda Turo. *Studio E Utilizzo Dell'olio Di Soia Acrilato Come Agente Di Rinforzo Meccanico in Idrogeli Fotoreticolati = Study and Use of Acrylated Soybean Oil as a Mechanical Strengthening Agent in Photocrosslinked Hydrogels* (2021). Web.
48. Pezzana, Lorenzo, Giacomo Riccucci, Silvia Spriano, Daniele Battezzore, Marco Sangermano, and Annalisa Chiappone. "3D Printing of PDMS-Like Polymer Nanocomposites with Enhanced Thermal Conductivity: Boron Nitride Based Photocuring System." *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 11.2 (2021): 373. Web.

49. Salunkhe, Buddhabhushan, and Thomas P Schuman. "Super-Adsorbent Hydrogels for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution: Dye Adsorption Isotherms, Kinetics, and Thermodynamic Properties." *Macromol* 1.4 (2021): 256-75. Web.
50. Kolawole, Oluwadamilola M, Wing Man Lau, and Vitaliy V Khutoryanskiy. "Methacrylated Chitosan as a Polymer with Enhanced Mucoadhesive Properties for Transmucosal Drug Delivery." *International Journal of Pharmaceutics* 550.1-2 (2018): 123-29. Web.
51. Gao, Yue, Ruifeng Guo, Renjun Fan, Zhongfang Liu, Weina Kong, Pengjiu Zhang, and Fengpei Du. "Wettability of Pear Leaves from Three Regions Characterized at Different Stages after Flowering Using the OWRK Method." *Pest Management Science* 74.8 (2018): 1804-809. Web.