



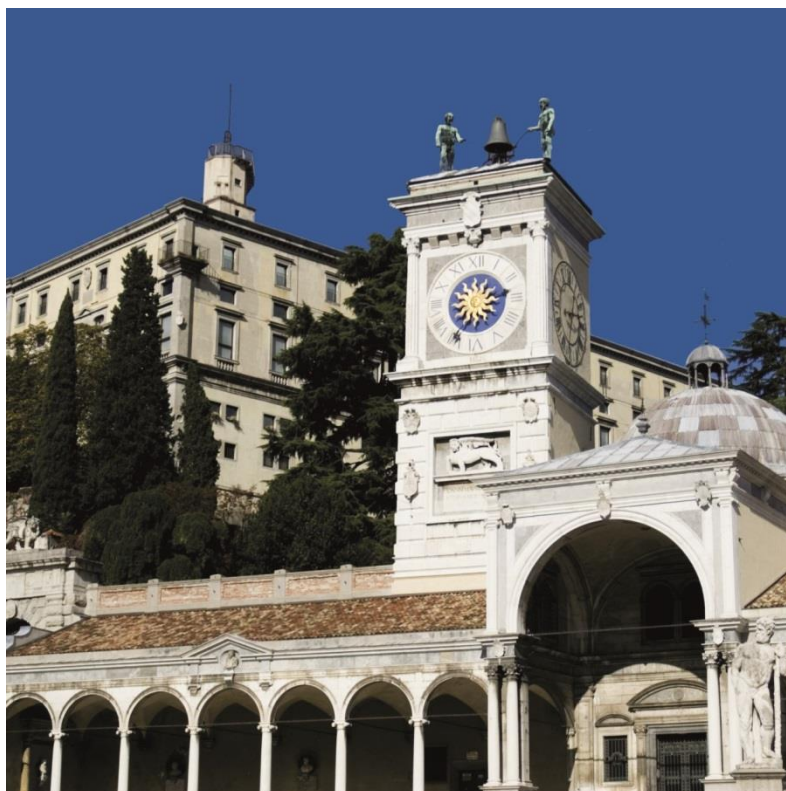
**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI UDINE**

AICIng

Associazione Italiana di
Chimica per Ingegneria

AICIng 2016

Atti del X Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Chimica per Ingegneria



Udine, 11-14 Settembre 2016



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI UDINE**

AICIng

Associazione Italiana di
Chimica per Ingegneria

AICIng 2016

**Atti del X Convegno Nazionale
dell'Associazione Italiana di
Chimica per Ingegneria**

Udine, 11-14 Settembre 2016

A cura di: Marilena Tolazzi e Andrea Melchior

AICIng 2016 - Atti del X Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Chimica per Ingegneria

Copyright © 2016, Università degli Studi di Udine

9 8 7 6 5 4 3 2 1

2019 2018 2017 2016



A norma di legge, le pagine di questo volume non possono essere fotocopiate o ciclostilare o comunque riprodotte con alcun mezzo meccanico. La Casa Editrice sarebbe particolarmente spiacente di dover promuovere, a sua tutela, azioni legali verso coloro che arbitrariamente non si adeguano a tale norma.

L'Editore

Volume edito in formato elettronico

ISBN 978 8879 59 9177

AICing 2016.

Atti del X Convegno Nazionale dell'Associazione di Chimica per l'Ingegneria

Udine 11-14 Settembre 2016

Comitato scientifico e promotore (Direttivo AICing)

Salvatore Failla, *Presidente*

Silvia Licoccia, *Past-Presidente*

Signorino Galvagno, *Vice-Presidente*

Marilena Tolazzi, *Segretario*

Marta Feroci, *Tesoriere*

Cristina Leonelli, *Componente*

Francesco Geobaldo, *Componente*

Comitato organizzatore, Università di Udine

Marilena Tolazzi, *Chair*

Andrea Melchior, *co-Chair*

Sara Gràcia Lanas

Daniele Veclani

Georgina Faura Muñoz

Sponsor Istituzionali

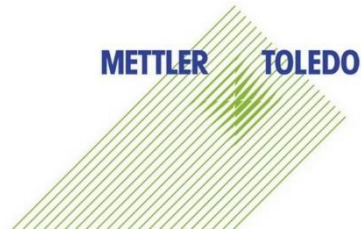


**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI UDINE**

AICIng

Associazione Italiana di
Chimica per Ingegneria

Partners



Saluto del Presidente dell'AICIng

Carissime Colleghe e Colleghi

sono particolarmente lieto di porgere a tutti voi che siete convenuti ad Udine per partecipare al Convegno biennale dell'AICIng il più cordiale saluto e caloroso benvenuto a nome del Consiglio Direttivo e mio personale.

Il Convegno è giunto alla sua X edizione dimostrando come l'AICIng sia diventata un punto di riferimento per tutte le nostre attività. Pertanto come è ormai prassi usuale ci confronteremo sui risultati della nostra attività sia scientifica che didattica.

Questo incontro avviene in un momento critico del sistema universitario, tra l'altro con l'avvio di nuovi provvedimenti che potrebbero rivoluzionare gli assetti del nostro settore scientifico disciplinare. Siamo stati coinvolti in eventuali accorpamenti di settori concorsuali, ed ancora una volta siamo stati pronti a riproporre con forza l'accorpamento con Chimica Industriale (Chim/04) in un nuovo SC.

Il dibattito sul legame tra ricerca di base e ricerca applicata sarà approfondito durante la Tavola Rotonda, moderato dalla collega Prof.ssa Silvia Licoccia ed arricchito dalla presenza dei nostri illustri ospiti, Dott. Emilio Sassone Corsi (AD Management Innovation, Roma) e dei Magnifici Rettori, Prof. Marco Gilli (Politecnico di Torino) e Prof. Alberto F. De Toni (Università degli Studi di Udine) che potranno aiutarci a comprendere meglio la via per il trasferimento tecnologico delle attività di ricerca.

Ancor prima del suo inizio il Convegno registra un ottimo successo nel numero dei contributi scientifici inviati, tutti di eccellente qualità, che mostrano chiaramente la molteplicità delle nostre linee di ricerca e allo stesso tempo la loro specificità come "Fondamenti Chimici delle Tecnologie".

Un ringraziamento va ai relatori ed in particolare ai giovani che con il loro entusiasmo ci fanno ben sperare sul futuro sia del nostro SSD che del sistema di ricerca italiano. Una menzione speciale va ai giovani Dottori di Ricerca a cui sono stati assegnati i Premi per le Tesi di Dottorato, ma anche a tutti coloro che hanno partecipato alla selezione. Un sentito ringraziamento va al Comitato Organizzatore Locale, i cui membri si sono fortemente impegnati per rendere questo nostro incontro non solo interessante, ma anche piacevole.

A tutti voi i miei migliori auguri di buon lavoro.

Il Presidente dell'AICIng

Prof. Salvatore Failla

Benvenuto ai Congressisti

Il Comitato Organizzatore Locale porge un cordiale benvenuto agli Amici e Colleghi partecipanti al X Convegno dell'Associazione Italiana di Chimica per Ingegneria.

Il convegno si svolge presso le sale di Palazzo Garzolini di Toppo-Wassermann, sede della Scuola Superiore dell'Università di Udine, che racchiude tre secoli di storia, arte, cultura e un futuro dedicato ai giovani e alla conoscenza. Tale evento nasce come occasione per favorire il confronto e lo scambio di esperienze tra i partecipanti sia per quanto attiene i recenti risultati della attività di ricerca scientifica che per questioni inerenti la specifica didattica orientata alle Tecnologie Chimiche per l'Ingegneria.

I lavori del convegno, i cui atti saranno pubblicati esclusivamente in formato elettronico, sono articolati in forma di conferenze plenarie, comunicazioni orali e conferenze da parte di giovani ricercatori a cui vengono conferiti i premi AICIng per le migliori Tesi di Dottorato. In particolare, tali premi hanno lo scopo di dare riconoscimento ai risultati di giovani talenti e stimolarli verso una carriera nella ricerca più innovativa. Non mancherà una articolata sessione poster che, assieme ai vari eventi sociali, consentirà la più ampia interazione tra i partecipanti.

Il tema della Tavola Rotonda di quest'anno sarà "Ricerca di base, ricerca applicata e trasferimento tecnologico" sul quale interverranno il Magnifico Rettore dell'Ateneo di Udine, prof. Alberto De Toni, il prof. Marco Gilli, Magnifico Rettore del Politecnico di Torino, la prof. Silvia Licoccia, collega AICIng e delegata alla Ricerca dell'Università di Roma Tor Vergata, e il dott. Emilio Sassone Corsi, AD di Management Innovation, Roma.

Il Comitato Organizzatore rivolge un sentito grazie al personale amministrativo e tecnico del Dipartimento di Ingegneria e Architettura e dell'Università di Udine, al Direttivo AICIng, al Comune di Udine e alle Aziende che hanno collaborato per la riuscita di questo Convegno e a tutti i partecipanti, che con la loro presenza, contribuiranno al successo delle attività scientifiche e sociali.

Infine, rivolgiamo ai conferenzieri, ai relatori della Tavola Rotonda e ai partecipanti tutti un augurio di buon lavoro e piacevole soggiorno presso la nostra bella città di Udine.

Comitato Organizzatore Locale

Marilena Tolazzi

Andrea Melchior

Sara Gràcia Lanas

Daniele Veclani

Georgina Faura Muñoz

Programma scientifico

Domenica 11

17:30 **Registrazione**
20:00 **Ricevimento di Benvenuto**, Palazzo di Toppo Wassermann

Lunedì 12

08:30 **Registrazione**
09:00 **Apertura Lavori**
Chairperson: S. Failla (Presidente AICIng)
09:30 **Conferenza plenaria Premio AICIng 2016 T. Caronna: 50 Anni di Chimica (?)**
10:15 **Conferenza Premio AICIng 2016 Tesi di Dottorato F. Zurlo: Perovskiti per celle a combustibile ad ossidi solidi a temperatura intermedia**
10:35 Coffee Break
Chairperson: R. Paolesse
11:00 **E. Mastronardo: Ruolo del metodo di preparazione sull'efficienza di accumulo/rilascio di calore di materiali ibridi per pompe di calore chimiche**
11:15 **B. Gumina: Conversione del sorbitolo in prodotti ad alto valore aggiunto in condizioni blande mediante catalizzatore bimetallico Pd/Fe**
11:30 **E. Negro: Graphene-supported Fe, Co, Ni carbon nitride electrocatalysts for the ORR in alkaline environment**
Chairperson: P. Mastrorilli
11:45 **G. Luciani: Photocatalytic reactions to drive formation of biopolymers: a bioinspired approach to novel functional hybrid materials with relevant biological properties**
12:00 **Conferenza plenaria G. Strukul: Catalisi in Acqua e... Sapone**
12:45 Pranzo
15:00 **Tavola Rotonda: Ricerca di base, ricerca applicata e trasferimento tecnologico**
Coordinatrice: **Silvia Licoccia** (Delegata alla Ricerca Università degli Studi di Roma "Tor Vergata").
Relatori: **Alberto F. De Toni** (Rettore Università degli Studi di Udine)
Marco Gilli (Rettore Politecnico di Torino)
Emilio Sassone Corsi (AD Management Innovation, Roma)
16:30 Coffee Break

17:00 -19:00 **Poster session**

20:00 **Cena Sociale Friulana**

Martedì 13

- Chairperson: S. Galvagno**
09:00 **Conferenza plenaria M. Prato:** Nanostructured Interfaces for applications to neurosciences and energy
- 09:45 **P. Sgarbossa:** Complessi diisonitrilici di platino(II) – sintesi, reattività e attività catalitica nell'idroarilazione di alchini,
Chairperson: G. Ciccarella
- 10:00 **M. M. Dell'Anna:** Synthesis, crystal structure, molecular modeling and cytotoxicity of triphenylphosphane Pt(II) complexes containing biologically active natural polyphenols
- 10:15 **A. Melchior:** Studio teorico della reattività di complessi antitumorali di Pt(II)
- 10:30 **S. Sabbatini:** Analisi spettroscopica *in-vitro* degli effetti indotti da farmaci chemioterapici su colture cellulari primarie
- 10:45 Coffee Break
Chairperson: A. Mele
- 11:15 **P. Rossi:** Solid state investigation and characterization of a Nepadutant precursor: polymorphic and pseudopolymorphic forms of MEN11282
- 11:30 **G. Raffaini:** Studio di dinamica molecolare dell'adsorbimento di proteine su differenti facce cristallografiche di TiO₂ anatasio
- 11:45 **S. Falcinelli:** Il ruolo dei dicationi molecolari nelle atmosfere planetarie
- 12:00 **F. Savorani:** Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) e chemiometria per lo studio olistico delle matrici alimentari: il caso studio del vino
Chairperson: V. Di Noto
- 12:15 **G. A. Corrente:** Coloranti organici per DSSC: sintesi, caratterizzazione e prestazioni fotovoltaiche.
- 12:30 **G. Ciccarella:** Chemical nanotechnologies and strategies for sustainable protection from the Olive Quick Decline Syndrome
- 12:45 **G. Marci:** Attività catalitica e fotocatalitica di eteropoliacidi Wells-Dawson e Keggin per la disidratazione del 2-propanolo in regime gas-solido
- 13:00 **Pranzo**
Chairperson: C. Leonelli
- 15:00 **M. Coletti:** Studio delle variazioni nel rilassamento Beta in compositi PEMA - Grafene tramite DMA Torsionale
- 15:15 **M. Raimondo:** Il ruolo dominante della carbossilazione ai bordi di strati grafenici nella progettazione di nanocompositi aeronautici epossido-grafene ad elevate prestazioni meccaniche ed elettriche
- 15:30 **M. Stefanelli:** Preparazione e caratterizzazione di materiali ibridi basati su porfirine anfifile per il riconoscimento di sostanze chirali
Chairperson: A. Munari
- 15:45 **K. Vezzù:** Conductivity and Relaxation Phenomena in Ion Conducting Materials by Broadband Electric Spectroscopy
- 16:00 **M. Branchi:** Membrane composite a base di NAFION e Poli-eter-eter-chetone solfonato per batterie redox al Vanadio
- 16:15 **V. Ambrogi:** Effetto di nanotubi di carbonio sulle proprietà di memoria di forma di elastomeri liquido-cristallini

16:30 **Conferenza Premio AICIng 2016 Tesi di Dottorato L. Porcarelli:**
A new paradigm towards advanced Li-based batteries: a true
polymeric approach
16:50 Coffee Break
17:15 **Assemblea dei soci**
20:00 **Cena di Gala**

Mercoledì 14

Chairperson: G. Cerisola
09:00 **P. Delogu:** Lo stabilimento Serichim Srl, Torviscosa: una
bioraffineria ante litteram
09:15 **S. Diré:** Nanocompositi a matrice elastomerica con
oligosilsesquiossani preparati mediante processo ISWP/sol-gel
09:30 **A. Celli:** Polimeri sostenibili da biomassa o da riciclo: recenti
sviluppi
Chairperson: M. Trombetta
09:45 **M. Gigli:** Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi a base
di copolimeri statistici poli(butilene/trietilenglicole succinato) e
nanocristalli di cellulosa
10:00 **N. Lotti:** Poly(ethylene furanoate)-based nanocomposites prepared
in situ: synthesis and characterization
10:15 **L. Genovese:** Conferenza Premio AICIng 2016 Tesi di Dottorato
Synthesis and characterization of new aliphatic biodegradable
polyesters for packaging applications
10:35 Coffee Break
Chairperson: F. Geobaldo
11:00 **C. Dispenza:** Sintesi di nanogeli per la veicolazione di insulina al
cervello: una strategia per il trattamento della malattia di Alzheimer
11:15 **L. Melone:** Functional and bioinspired materials from cellulose and
other plant polysaccharides
11:30 **A. Rainer:** Tecniche microfluidiche: applicazioni biomediche
11:45 **L. Borgese:** Riduzione del rilascio di metalli da impianti biomedicali
attraverso deposizioni ALD di film sottili biocompatibili
12:00 **Chiusura Lavori**

Indice

Conferenze

Plenarie	1
PL1 50 Anni di Chimica (?)	3
<u>T. Caronna</u>	
PL2 Catalisi in Acqua e ... Sapone	5
<u>G. Strukul</u>	
PL3 Nanostructured Interfaces for applications to neurosciences and energy	7
<u>M. Prato</u>	
Premi Dottorato	9
PD1 Perovskiti per celle a combustibile ad ossidi solidi a temperatura intermedia	11
<u>F. Zurlo, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia</u>	
PD2 A new paradigm towards advanced Li-based batteries: a true polymeric approach	13
<u>L. Porcarelli</u>	
PD3 Synthesis and characterization of new aliphatic biodegradable polyesters for packaging applications	15
<u>L. Genovese</u>	

Comunicazioni

Orali	17
OC1 Ruolo del metodo di preparazione sull'efficienza di accumulo/rilascio di calore di materiali ibridi per pompe di calore chimiche	19
<u>E. Mastronardo, E. Piperopoulos, Y. Kato, L. Bonaccorsi, S. Galvagno, C. Milone</u>	
OC2 Conversione del sorbitolo in prodotti ad alto valore aggiunto in condizioni blande mediante catalizzatore bimetallico Pd/Fe	21
<u>B. Gumina, F. Mauriello, C. Espro, S. Galvagno, R. Pietropaolo</u>	
OC3 Graphene-supported Fe, Co, Ni carbon nitride electrocatalysts for the ORR in alkaline environment	23
<u>E. Negro, A. Bach Delpeuch, K. Vezzù, F. Bertasi, G. Nawn, G. Pagot, C. Sun, Y. H. Bang, G. Pace, V. Di Noto</u>	
OC4 Photocatalytic reactions to drive formation of biopolymers: a bioinspired approach to novel functional hybrid materials with relevant biological properties	24
<u>G. Luciani, G. Vitiello, A. Costantini, B. Silvestri, F. Branda, A. Pezzella</u>	

OC5	Complessi diisonitrilici di platino(II) – sintesi, reattività e attività catalitica nell'idroarilazione di alchini	26
	<u>P. Sgarbossa</u> , R. Bertani, A. Biffis, M. Mozzon, C. Tubaro, D. Vicenzi, R. Zecchin	
OC6	Synthesis, crystal structure, molecular modeling and cytotoxicity of triphenylphosphane Pt(II) complexes containing biologically active natural polyphenols	27
	<u>M. M. Dell'Anna</u> , V. Censi, B. Carrozzini, R. Caliandro, N. Denora, M. Franco, D. Veclani, A. Melchior, M. Tolazzi, P. Mastrorilli	
OC7	Studio teorico della reattività di complessi antitumorali di Pt(II)	29
	<u>A. Melchior</u> , D. Veclani, M. Tolazzi, M. M.Dell'Anna, P.Mastrorilli	
OC8	Analisi spettroscopica <i>in-vitro</i> degli effetti indotti da farmaci chemioterapici su colture cellulari primarie	31
	<u>S. Sabbatini</u> , R. Rocchetti, L. Vaccari, E. Mitri, C. Conti, E. Giorgini	
OC9	Solid state investigation and characterization of a Nepadutant precursor: polymorphic and pseudopolymorphic forms of MEN11282	33
	<u>P. Rossi</u> , P. Paoli, L. Chelazzi, M. Altamura, V. Fedi, D. Giannotti	
OC10	Studio di dinamica molecolare dell'adsorbimento di proteine su differenti facce cristallografiche di TiO₂ anatasio	35
	<u>G. Raffaini</u> , F. Ganazzoli	
OC11	Il ruolo dei dicazioni molecolari nelle atmosfere planetarie	37
	<u>S. Falcinelli</u> , M. Rosi, F. Pirani, F. Vecchiocattivi	
OC12	Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) e chemiometria per lo studio olistico delle matrici alimentari: il caso studio del vino	39
	<u>F. Savorani</u>	
OC13	Coloranti organici per DSSC: sintesi, caratterizzazione e prestazioni fotovoltaiche	41
	<u>G. A. Corrente</u> , A. L. Capodilupo, L. De Marco, G. Ciccarella	
OC14	Chemical nanotechnologies and strategies for sustainable protection from the Olive Quick Decline Syndrome	43
	<u>G. Ciccarella</u> , F. Baldassarre, C. Citti, V. Vergaro, G. Cannazza, A. De Stradis, M. Saponari	
OC15	Attività catalitica e fotocatalitica di eteropoliacidi Wells-Dawson e Keggin per la disidratazione del 2-propanolo in regime gas-solido	45
	<u>G. Marci</u> , Elisa I. García-López, F. R. Pomilla, L. F. Liotta, L. Palmisano	
OC16	Studio delle variazioni nel rilassamento Beta in compositi PEMA - Grafene tramite DMA Torsionale	47
	<u>M. Coletti</u> , P. Crespi	
OC17	Il ruolo dominante della carbossilazione ai bordi di strati grafenici nella progettazione di nano compositi aeronautici epossido-grafene ad elevate prestazioni meccaniche ed elettriche	49
	<u>M. Raimondo</u> , V. Vittoria, C. Naddeo, L. Guadagno	

OC18	Preparazione e caratterizzazione di materiali ibridi basati su porfirine anfifile per il riconoscimento di sostanze chirali	51
	<u>M. Stefanelli</u> , D. Monti, G. Magna, M. Y. Mulla, F. Basoli, C. Di Natale, R. Paolesse	
OC19	Conductivity and Relaxation Phenomena in Ion Conducting Materials by Broadband Electric Spectroscopy	53
	<u>K. Vezzù</u> , G. Nawn, E. Negro, F. Bertasi, G. Pace, A. Bach Delpeuch, G. Pagot, Y. Herve Bang, C. Sun, V. Di Noto	
OC20	Membrane composite a base di NAFION e Poli-eter-eter-chetone solfonato per batterie redox al Vanadio	55
	<u>M. Branchi</u> , D. De Porcellinis, B. Mecheri, A. D'Epifanio, M. Gigli, S. Licocchia	
OC21	Effetto di nanotubi di carbonio sulle proprietà di memoria di forma di elastomeri liquido-cristallini	57
	<u>V. Ambrogi</u> , G. C. Lama, P. Cerruti, M. Lavorgna, G. Gentile, C. Carfagna	
OC22	Lo stabilimento SNIA di Torviscosa: una bioraffineria ante litteram	59
	<u>P. Delogu</u>	
OC23	Nanocompositi a matrice elastomerica con oligosilsesquiossani preparati mediante processo ISWP/sol-gel	60
	<u>S. Dirè</u> , E. Borovin, E. Callone, M. D'Arienzo, B. Di Credico, A. Pegoretti, M. Redaelli, R. Scotti	
OC24	Polimeri sostenibili da biomassa o da riciclo: recenti sviluppi	62
	<u>A. Celli</u> , L. Sisti, M. Colonna, P. Marchese, M. Vannini, G. Totaro, M. Barbara Banella, C. Gioia	
OC25	Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi a base di copolimeri statistici poli(butilene/trietilenglicole succinato) e nanocristalli di cellulosa	64
	I. Armentano, <u>M. Gigli</u> , E. Fortunati, F. Dominici, F. Luzi, N. Lotti, M. Gazzano, A. Munari, L. Torre	
OC26	Poly(ethylene furanoate)-based nanocomposites prepared in situ: synthesis and characterization	66
	<u>N. Lotti</u> , D. G. Papageorgiou, M. Gigli, M. Gazzano, D. Bikiaris, A. Munari	
OC27	Sintesi di nanogeli per la veicolazione di insulina al cervello: una strategia per il trattamento della malattia di Alzheimer	68
	<u>C. Dispenza</u> , M. A. Sabatino, L. Anna Ditta, G. Spadaro, V. Militello, P. L. San Biagio, D. Giacomazza, P. Picone, L. Cristaldi, D. Nuzzo, M. Di Carlo	
OC28	Functional and bioinspired materials from cellulose and other plant polysaccharides ...	70
	<u>L. Melone</u> , C. Punta, M. Cametti	
OC29	Tecniche microfluidiche: applicazioni biomediche	72
	<u>A. Rainer</u>	
OC30	Riduzione del rilascio di metalli da impianti biomedicali attraverso deposizioni ALD di film sottili biocompatibili	74
	<u>L. Borgese</u> , F. Bilo, A. Zacco, E. Bontempi, L. E. Depero	

Posters	77
P1 Influenza della topografia superficiale sulla risposta cellulare	79
<u>F. Abbruzzese</u> , S. M. Giannitelli, M. Trombetta, A. Rainer	
P2 Sintesi sol-gel idrotermale di nanoparticelle di vetro bioattivo	81
<u>F. Basoli</u> , C. Cicione, M. Trombetta, A. Rainer	
P3 3D <i>bioprinting</i> nella rigenerazione del tessuto muscolare scheletrico	83
<u>M. Costantini</u> , C. Gargioli, P. Mozetic, S. Testa, M. Trombetta, S. Cannata, A. Rainer	
P4 Modelli organ-on-a-chip per studi fisiopatologici	85
<u>S.M. Giannitelli</u> , M. Gori, A. Gizzi, L. Businaro, C. Cherubini, M. Trombetta, A. Rainer	
P5 Fabbricazione di <i>scaffold</i> a porosità regolare attraverso tecniche microfluidiche	87
M. Costantini, A. Barbetta, A. Rainer, <u>M. Trombetta</u>	
P6 Uno studio sullo sfaldamento degli inchiostri da tatuaggi con lo scopo di rimuoverli ...	89
E. Scibetta, S. Piccirillo, <u>S. Antonaroli</u> , E. Bauer, M. Carbone	
P7 Proprietà fotoresponsive di fotoacidi per il controllo esogeno del pH intracellulare	91
M. Carbone, G. Sabbatella, A. Nucara, <u>S. Antonaroli</u>	
P8 Elettrocatalizzatori a base di nanocompositi di ferro-ftalocianine e ossido di grafene per sistemi bioelettrochimici	93
<u>M.A. Costa de Oliveira</u> , B. Mecheri, F. Valentini, E. Placidi, F. Arciprete, A. Perandini, A. D'Epifanio, S. Licoccia	
P9 Microparticelle polimeriche funzionalizzate con Co-corroli	95
<u>A. Savoldelli</u> , S. Nardis, M. Stefanelli, R. Paolesse	
P10 ToF-SIMS depth profiling of lipids in cancer cell membranes by low energy cesium ion source	97
<u>M. Urbini</u> , V. Petito, F. Scaldaferrì, A. Gasbarrini, L. Tortora	
P11 Elettrocatalizzatori a base di complessi di ferro e cobalto corolo supportati su nanotubi di carbonio	99
M. Raggio, B. Mecheri, A. D'Epifanio, S. Nardis, R. Paolesse, <u>S. Licoccia</u>	
P12 Nanocompositi di Grafene/complessi [Pd(0)]: ottimi candidati per Conservare i Beni Culturali	101
<u>F. Valentini</u> , L. Bruno, A. Perandini, S. Antonaroli	
P13 Sintesi sol-gel e caratterizzazione di un catalizzatore ibrido a base di TiO₂	103
<u>A. Aronne</u> , F. Sannino, G. D'Errico, D. Pirozzi, L. Minieri, C. Imparato, S. Esposito, P. Pernice	
P14 Multilayered silica-biopolymer nanocapsules with tunable shell thickness	105
<u>B. Silvestri</u> , G. Luciani, V. Calcagno, R. Vecchione, A. Costantini	
P15 Novel graphene-supported bimetallic Pt-Ni, Au-Ni and Fe-Sn CN-electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR)	107
<u>A. Bach Delpuech</u> , E. Negro, F. Bertasi, G. Nawn, G. Pagot, C. Sun, Y. Bang, K. Vezzù, V. Di Noto	

P16	Complessi nitrilici di Pt(II): reattività/dati spettroscopici/studio teorico	109
	<u>R. Bertani</u> , M. Mozzon, P. Sgarbossa, S. Tamburini, M. Casarin, G. Mangione, G. Casella, S. Rizzato, A. Albinati	
P17	NMR fluxional characterization of [Ir₄(CO)₁₁{PPh₂(OPh)}] and [Ir₄(CO)₁₀{PPh₂(OMe)₂}₂]	111
	<u>M. Mozzon</u> , A. Tassan, G. Facchin , S. Detti	
P18	Effects of Ni/Co Doping on the Properties of LiFe_αNi_βCo_γPO₄ Cathodes for Lithium Batteries	113
	<u>G. Pagot</u> , F. Bertasi, G. Nawn, K. Vezzù, E. Negro, A. Bach Delpeuch, C. Sun, V. Di Noto	
P19	Cycling Study of a High Performance Vanadium Redox Flow Battery	115
	<u>C. Sun</u> , A. Bach Delpeuch, E. Negro, F. Bertasi, G. Nawn, G. Pagot, Y. Bang, K. Vezzù, G. Pace, V. Di Noto	
P20	Nanocomposite Membranes Based on PBI and ZrO₂ for HT-PEMFCs	117
	<u>K. Vezzù</u> , G. Nawn, E. Negro, F. Bertasi, G. Pace, A. Bach Delpeuch, G. Pagot, Y. Herve G. Bang, C. Sun, V. Di Noto	
P21	Immobilizzazione di lipasi da sottoprodotti agroalimentari su rifiuti vetrosi quale alternativa eco-sostenibile nella biocatalisi eterogenea	118
	<u>L. Barbieri</u> , I. Belo, E. Bursi, M. R. Cramarossa, L. Forti, M. Greco, I. Lancellotti, F. Oliveira, A. Venâncio	
P22	Inertization of mine tailing via cold consolidation in geopolymer matrix	120
	<u>I. Lancellotti</u> , J. Kiventerä, M. Catauro, F. Dal Poggetto, M. Illikainen, C. Leonelli	
P23	Microwave-assisted clinker preparation	122
	<u>R. Rosa</u> , P. Kaewwichit, D. Chaysuwan, C. Leonelli	
P24	Valutazione ambientale comparativa di alcune strategie sintetiche di nanoparticelle di TiO₂.....	124
	R. Rosa, M. Pini, P. Neri, A. Bonamartini Corradi, C. Leonelli, <u>A. M. Ferrari</u>	
P25	Kinetic mechanism, performances and durability of infiltrated cathodes for IT-SOFC application	126
	A. Giuliano, M. P. Carpanese, D. Clematis, M. Panizza, <u>A. Barbucci</u> , G. Cerisola	
P26	Ossidazione elettrochimica di coloranti sintetici su anodi in diamante e elettrolita solido polimerico	127
	A. Barbucci, M. P. Carpanese, D. Clematis, M. Delucchi, A. Giuliano, M. Panizza, <u>G. Cerisola</u>	
P27	Produzione di etilene da soluzioni diluite di bioetanolo con zeoliti Ni-BEA: studio FT-IR e ipotesi di meccanismo	129
	<u>G. Ramis</u> , I. Rossetti, M. Compagnoni, E. Finocchio	
P28	Sintesi e caratterizzazione di materiali nanostrutturati per l'abbattimento fotocatalitico di molecole azotate in acque reflue	131
	<u>G. Ramis</u> , M. Compagnoni, , I. Rossetti, F. Frerya, M. Armandi, B. Bonelli, E. Finocchio.	

P29 Sintesi di TiO₂ anatasio in presenza di HF: studio delle proprietà strutturali e fotocatalitiche	133
<u>M. Bellardita</u> , C. Garlisi, G. Palmisano	
P30 Attività citotossica e antiossidante di nanovesicole "green" a base di cardanolo con ftalazine incorporate	135
M. S. Behalo, <u>E. Bloise</u> , L. Carbone, R. Del Sole, D. Lomonaco, S. E. Mazzetto, G. Mele, L. Mergola, G. Vasapollo	
P31 Approccio di untargeted metabolomics con LC-HRMS per una diagnosi precoce del "Complesso del Disseccamento Rapido dell'Olivo"	137
<u>G. Ciccarella</u> , F. Baldassarre, C. Citti, V. Vergaro, G. Cannazza, A. De Stradis, M. Saponari	
P32 Energy storage for future: post-lithium ion cells	139
<u>S. Bodoardo</u> , C. Francia, J. Amici, D. Versaci, U. Zubair, A. Motjaba, S. Vankova, N. Penazzi	
P33 Imaging multispettrale e metodi chemiometrici per l'analisi dei difetti di prodotti agroalimentari	141
A. Girauda, <u>F. Savorani</u> , E. Bertone, F. Geobaldo	
P34 Monitoraggio on-line del processo di tostatura del caffè mediante spettroscopia NIR ...	143
E. Bertone, A. Girauda, <u>F. Savorani</u> , F. Geobaldo	
P35 Potenziamento delle proprietà biologiche di impianti di titanio mediante rivestimento con ibridi nanocompositi a base di poli (ϵ-caprolattone) sintetizzati via sol-gel	145
<u>F. Bollino</u> , E. Tranquillo e M. Catauro	
P36 Sintesi via sol-gel e caratterizzazione di materiali ibridi SiO₂/PEG contenenti Quercetina con proprietà antiossidanti	147
<u>M. Catauro</u> , E. Tranquillo, F. Bollino	
P37 Feasibility of quantitative determination of methotrexate with surface-enhanced Raman spectroscopy and multivariate calibration analysis	149
S. Fornasaro, S. Dalla Marta, <u>A. Bonifacio</u> , M. Rabusin, V. Sergio	
P38 Correlazioni fra struttura chimica e proprietà barriera in poliammidi per l'imballaggio alimentare	150
<u>A. Celli</u> , P. Marchese, M. Vannini, C. Lorenzetti	
P39 Applicazioni della microscopia Raman alla caratterizzazione di elettrodi per batterie al litio	152
<u>M. Fiorini</u> , A. H. Lutey, A. Fortunato e A. Ascari	
P40 Cell behavior on 3D electrospun nanofiber mats based on a new PLLA triblock copolymer	154
M. Fabbri, M. Soccio, N. Lotti, <u>A. Munari</u> , R. Gamberini, B. Rimini, L. Garcia-Fernandez, B. Vazquez-Lasa, J. San Roman	
P41 Strategie di rinforzo per la preparazione di poliesteri da fonti rinnovabili	156
<u>L. Sisti</u> , G. Totaro, M. Vannini, A. Celli	

P42	Nucleofilicità, Stabilità e Legame Idrogeno di Carbeni N-Eterociclici da Sali di Azolio Voltammetria Ciclica e Calcoli Ab-Initio	158
	<u>I. Chiarotto</u> , M. Feroci, F. Gala, A. Inesi, L. Ornano, G. Zollo	
P43	Reattività dell'Anione Superossido Elettrogenato nei Confronti di Chetoni e Idrossichetoni: Sintesi di Benzammidi	160
	I. Chiarotto, <u>M. Feroci</u> , L. Ornano	
P44	New Molecules for Organic Electronics	162
	<u>L. Mattiello</u>	
P45	Spinning Disk Reactor technique for the synthesis of nanometric sulfur powder for lithium batteries	163
	<u>M. Pasquali</u> , G. Tarquini and A. Dell'Era	
P46	Sintesi via sol-gel di ibridi a base di SiO₂ contenenti elevate percentuali di PEG: Studio del comportamento termico, caratterizzazione chimica e biologica	165
	<u>S. Vecchio Ciprioti</u> , F. Bollino, E. Tranquillo, M. Catauro	
	Photochemistry of iodides of hetero-analogues of 2-styryl- and 2,6-distyryl-(1-methylpyridinium)	
P47	<u>G. Consiglio</u> , S. Failla, C.G. Fortuna, A. Spalletti	167
P48	Aggregates of defined stereochemical scaffolds: aggregation of Schiff-base zinc(II) complexes derived from trans-1,2-diaminocyclohexane	168
	G. Consiglio, I. P. Oliveri, S. Di Bella, <u>S. Failla</u> , P. Finocchiaro	
P49	Standardizzazione della misura di tensioni residue in film sottili con tecniche innovative e tradizionali: progetto ISTRESS	169
	<u>L. E. Depero</u> , M. Brisotto, M. Gelfi, M. Sebastiani	
P50	Spettroscopia elettronica dello stato di transizione dei processi di autoionizzazione collisionale	171
	<u>S. Falcinelli</u> , M. Rosi, S. Cavalli, F. Pirani, F. Vecchiocattivi	
P51	Calcoli di struttura elettronica e RRKM sulla reazione CH₃OH₂⁺ + CH₃OH	173
	<u>M. Rosi</u> , S. Falcinelli, N. Balucani, N. Faginas Lago, C. Ceccarelli, D. Skouteris	
P52	Complessi luminescenti di Eu³⁺ in acetonitrile: sensing di anioni e influenza dell'acqua	174
	<u>G. Faura</u> , F. Piccinelli, M. Trevisani, M. Leonzio, M. Bettinelli, A. Melchior, M. Tolazzi	
P53	SPION funzionalizzate con 3-MPA per l'adsorbimento di metalli	176
	<u>S. Gràcia Lanas</u> , A. Melchior, M. Valiente, M. Tolazzi	
P54	Studio di dinamica molecolare dell'adsorbimento di Ciprofloxacina su Nanotubi di Carbonio	178
	<u>D. Veclani</u> , A. Melchior, M. Tolazzi	
P55	Aza[5]helicene/MWCNTs selective sensors	180
	<u>F. Fontana</u> , G. Neri, F. Melone, D. Lannazzo, S. Leonardi	

P56	Rimozione di ibuprofene da matrice liquida mediante adsorbimento su argille e successiva degradazione fotocatalitica	182
	<u>I. Natali Sora</u> , E. De La Fuente Garcia, P. Gallo Stampino	
P57	Il fattore di struttura dinamico incoerente di polimeri ad anello: risultati teorici e dati sperimentali QENS	184
	<u>F. Ganazzoli</u> , G. Raffaini, V. Arrighi	
P58	Aggregazione di ciclodestrine anfifiliche in solventi non polari: evidenze di strutture su grandi scale da simulazioni atomistiche di Dinamica Molecolare e da misure in soluzione	186
	G. Raffaini, <u>F. Ganazzoli</u> , A. Mazzaglia	
P59	The metabolic profile of Aspergillus extracts by HR-MAS NMR Spectroscopy combined with multivariate statistical analysis	188
	F. Castiglione, M. Ferro, M. Cosentino, D. Guarneri, C. Farina, A. Pugliese, W. Panzeri, <u>A. Mele</u>	
P60	Modellazione molecolare degli inibitori di corrosione nel calcestruzzo armato	190
	<u>G. Raffaini</u> , M.V. Diamanti, M. Ormellese, F. Ganazzoli	
P61	Studio di dinamica molecolare di effetti topografici sull'adsorbimento competitivo su un nanocristallo di TiO₂ anatasio	192
	<u>G. Raffaini</u> , L. Melone, C. Punta	
P62	Elettrofilatura di Membrane di Policaprolattone: Realizzazione e Caratterizzazione Morfologica	194
	<u>L. Guadagno</u> , G. Russo, G. W. M. Peters, M. Raimondo, R. H. M. Solberg, V. Vittoria	
P63	Resina epossidica multifunzionale a base di grafene e silsesquiosani poliedrici oligomerici per strutture aeronautiche ad elevate prestazioni	196
	<u>M. Raimondo</u> , C. Naddeo, L. Guadagno	
P64	Determinazione della conservabilità dell'uva da tavola mediante misure ¹H NMR	198
	<u>P. Mastroianni</u> , V. Gallo, M. Latronico	
P65	Selective transfer hydrogenolysis of aromatic ethers promoted by the heterogeneous Pd/Fe catalyst	200
	<u>F. Mauriello</u> , E. Paone, M. G. Musolino, R. Pietropaolo	
P66	Synthesis and study of Co₃O₄ /graphene oxide and functionalized graphene oxide composites	202
	V. Modafferi, S. Santangelo, <u>M. G. Musolino</u>	
P67	Sintesi di schiume ibride riciclabili per applicazioni in "oil recovery"	204
	<u>C. Milone</u> , E. Piperopoulos, L. Calabrese, A. Caprì, E. Proverbio, S. Galvagno	
P68	Bromurazione di corroli per via elettrochimica	206
	<u>M. Orsini</u> , B. Berionni Berna, S. Nardis, R. Paolesse, G. Sotgiu	

P69	L'invecchiamento delle soluzioni usate nella deposizione chimica dei film di YBCO: studio dei meccanismi e degli effetti sulla proprietà del film	208
	V. Pinto, A. Angrisani Armenio, L. Piperno, A. Augieri, G. Celentano, R. Lamanna, M. Orsini, E. Silva, <u>G. Sotgiu</u>	
P70	Nuovi Nitroni Amidinocinossalinici come Antiossidanti	210
	N. Gruber, L. R. Orelli, Cipolletti, <u>P. Stipa</u> , S. Sabbatini, V. T. Mbah, G. Mobbili, C. Minnelli	
P71	Analisi di 2-deossiadenosina nelle urine mediante l'utilizzo di membrane a stampo molecolare	212
	<u>G. Vasapollo</u> , S. Scorrano, L. Mergola, M.P.Di Bello, M. R. Lazzoi, R. Del Sole	
P72	Caratterizzazione di antocianine in estratti di bacche di Myrtus communis tramite HPLC-QTOF	214
	<u>G. Vasapollo</u> , R. Del Sole, M. R. Lazzoi, S. Scorrano	
Autori	216

Conferenze

Premi Tesi
di Dottorato

PL1

50 Anni di Chimica (?)

Tullio Caronna

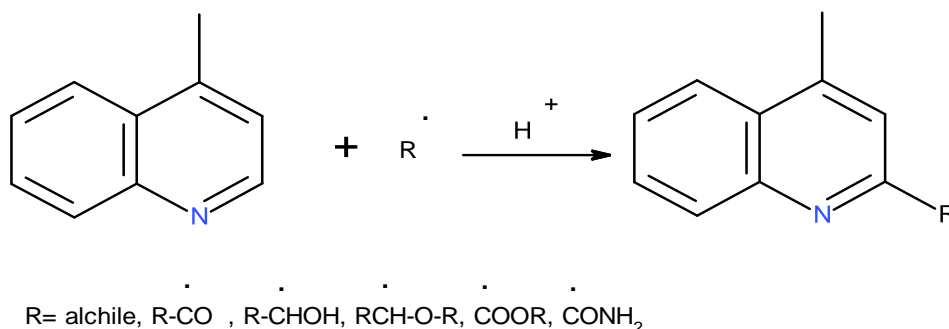
Facoltà di Ingegneria dell'Università di Bergamo

tullio.caronna@unibg.it

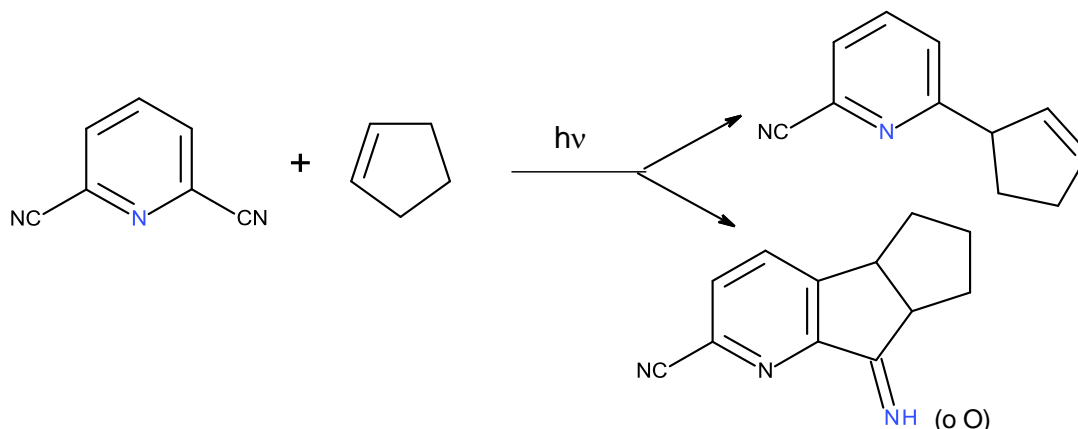
Keywords: Basi eterocicliche, Chimica dei radicali, Fotochimica, Eliceni, Perovskiti

Introduzione

L'evoluzione della chimica nei 50 anni passati non è consistita solo nell'aumento delle conoscenze e nello sviluppo di nuove teorie, ma ha visto anche una vera e propria rivoluzione nel modo di lavorare. L'ingresso di nuove tecniche e di nuovi sistemi analitici hanno reso molto differente sia l'operare in laboratorio che l'analisi dei dati sperimentali, ma hanno anche permesso l'utilizzo di approcci teorici per spiegare sia la reattività delle molecole che la selettività posizionale. Gli studi sono iniziati con le reazioni di funzionalizzazione radicalica delle basi eterocicliche e le loro implicazioni sia dal punto di vista sintetico che di avanzamento della conoscenza della chimica dei radicali. Le reazioni realizzate si sono dimostrate altamente selettive ed hanno permesso di funzionalizzare basi aromatiche come piridina, chinolina, isochinolina, ecc. con gruppi alchilici, acilici, alcoli, eteri, esteri ammidici.



L'utilizzo della fotochimica, ha portato alla realizzazione di reazioni simili a quelle realizzate per via redox, ma ha portato anche allo studio del comportamento delle basi eterocicliche quando esse vengono eccitate, alle differenti reattività degli stati di singoletto e di tripletto, e quindi alle possibilità di indirizzare le reazioni verso i prodotti che si vogliono ottenere, giocando sulle condizioni sperimentali. Nello schema ne è riportato un esempio.

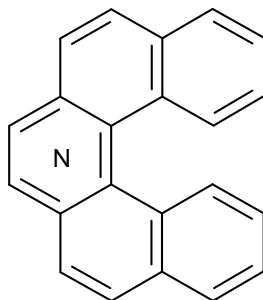


In modo più particolare si è anche avuta la possibilità di utilizzare specie radicaliche che non sarebbero risultate stabili in ambiente redox.

Ulteriori applicazioni si sono avute nell'ambito dei trattamenti delle acque, sia per irraggiamento diretto di soluzioni contenenti inquinanti, sia mediante l'utilizzo della fotocatalisi. In questo secondo caso si sono

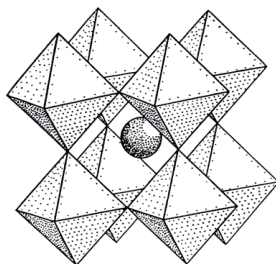
ottenuti ottimi risultati utilizzando TiO_2 fotoeccitato per creare radicali che poi potevano essere utilizzati per reazioni di funzionalizzazioni. Queste reazioni sono state il primo esempio di utilizzo della TiO_2 non solo per la mineralizzazione di inquinanti, ma per realizzare reazioni di interesse sintetico.

In tempi più recenti l'interesse si è rivolto alla sintesi e allo studio delle proprietà degli azaeliceni, molecole aromatiche che a causa della giunzione orto degli anelli aromatici non sono planari e risultano intrinsecamente asimmetriche. Questo, unito al fatto che allo stato solido si organizzano in sistemi colonnari, fa sì che si abbiano delle proprietà con possibilità di applicazioni estremamente interessanti, che vanno dal campo optoelettronico a quello biomedico.



Gli sviluppi dei tempi più recenti riguardano infatti le possibili applicazioni degli azaeliceni.

L'ulteriore campo di studi ha inoltre riguardato le possibili applicazioni di sistemi inorganici come le perovskiti per la realizzazione di sensori o sistemi fotovoltaici.



Bibliografia

- [1] T. Caronna, G.P. Gardini, F. Minisci, *J.C.S. Chem Commun.*, 201, (1969).
- [2] T. Caronna, S. Morrocchi, B. M. Vittimberga, *La Chimica e l'Industria*, **58**, 548, (1976)
- [3] R. Bernardi, T. Caronna, S. Morrocchi, P. Traldi, B. M. Vittimberga, *J. Chem.Soc, Perkin I*, 1067, (1981)
- [4] R. Bernardi, T. Caronna, D. Coggiola, F. Ganazzoli, S. Morrocchi, *J. Org. Chem.* **51**, 1045, (1986)
- [5] T. Caronna, S. Morrocchi, B. M. Vittimberga; *J. Am. Chem. Soc.*; **108**(9); 2205-2208. (1986);
- [6] S. Buscemi, M.G. Cicero, N. Vivona, T. Caronna, *J. Chem.Soc, Perkin I*, 1067, (1981)
- [7] T. Aminian-Saghafi, G. Nasini, T. Caronna, A.M. Braun, E. Oliveros, *Helv.Chim. Acta*, **75**, 531, (1992)
- [8] T. Caronna, B.M.Vittimberga, M. E. Kornn., W. G. McGypsey, *J. Photochem. Photobiology*, **90**, 137, (1995)
- [9] R. Bernardi, T. Caronna, D. dal Pio Luogo, S. Morrocchi, G. Poggi, B. M. Vittimberga, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, (13), 1593 (1996)
- [10] T. Caronna C. Gambarotti, L. Palmisano, C. Punta, F. Recupero, *Chem.Commun*;(18):2350 (2003)
- [11] S. Abbate, F. Lebon, G. Longhi, F. Fontana, T. Caronna, D. A. Lightner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 9039 (2009),

PL2

Catalisi in Acqua e ... Sapone

Giorgio Strukul

Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi
Università Ca' Foscari Venezia

strukul@unive.it

Keywords: Sostenibilità, micelle, catalisi, metalli di transizione

Introduzione

In una reazione chimica il solvente costituisce circa l'80% della massa totale di materiale impiegato e in settori industriali quali la chimica fine e la chimica farmaceutica, in cui si fa ampio uso di tecnologie catalitiche basate su complessi di metalli di transizione, le possibilità di recupero e riciclo del solvente sono piuttosto limitate. Pertanto l'accettabilità per l'ambiente dei solventi impiegati nei vari stadi di un processo di sintesi costituisce un parametro essenziale nel valutarne la sostenibilità globale [1]. Non è un caso infatti che i solventi più largamente impiegati in questi settori industriali siano metanolo, toluene e acetone che hanno bassi indici di impatto in parametri quali il LCA e l'EHS. L'acqua, per tutta una serie di motivi, sarebbe il solvente ideale, ma la sua scarsa capacità di sciogliere la maggior parte dei reagenti organici e dei catalizzatori impiegati la rende di fatto inutilizzabile. Tuttavia negli ultimi decenni è stato osservato che l'acqua come mezzo di reazione può favorire l'attività e/o la selettività in alcune reazioni organiche [2] e sono state sviluppate strategie sintetiche atte a modificare tipici leganti per la chimica di coordinazione, come ad es. le fosfine, con gruppi sostituenti fortemente idrofili in modo da rendere questi leganti e i complessi da loro formati solubili in acqua. L'esempio più noto è il processo Ruhrchemie-Rhone Poulenc per la sintesi della n-butirraldeide tramite idroformilazione catalizzata da complessi di rodio [3].

Tuttavia Madre Natura ha sempre utilizzato l'acqua come solvente unico per tutti i processi biologici, impiegando una strategia che vede i catalizzatori naturali (gli enzimi) come degli aggregati proteici anfifilici che mostrano strutture ripiegate su se stesse, e tenute assieme da legami idrogeno, come risultato del cosiddetto "effetto idrofobico" dovuto alla presenza dell'acqua. Queste peculiarità strutturali consentono di esporre sulla superficie esterna in contatto con l'acqua i gruppi idrofili presenti nella catena peptidica mentre viene concentrata all'interno della struttura la parte idrofobica contenente il sito attivo. Questa proprietà consente a substrati idrofobi di trovare all'interno dell'enzima un ambiente favorevole e di poter quindi migrare sul sito attivo ed essere trasformati in prodotti.

In sistemi artificiali questa stessa strategia può essere mimata impiegando semplici tensioattivi, che sono molecole anfifiliche contenenti una testa idrofila e una coda idrofoba, i quali, al di sopra di una certa concentrazione in acqua (nota come concentrazione micellare critica), si autoassemblano in aggregati supramolecolari di dimensioni nanometriche noti come micelle. Esse possono funzionare come dei veri e propri nanoreattori sciolti in acqua, in cui è presente una fase interna idrofobica che può essere sfruttata come mezzo di reazione per processi catalitici organici.

Risultati e discussione

Benchè l'uso di sistemi micellari per condurre reazioni organiche non sia particolarmente nuovo, per molti anni esso è stato limitato a reazioni non catalitiche oppure a reazioni che impiegavano semplici ioni metallici acidi di Lewis come catalizzatori. Fino al 2005 gli studi di reazioni catalizzate da tipici complessi di metalli di transizione (soprattutto metalli nobili) erano pochi e non sistematici [4]. Nel 2005 è stato riportato il primo esempio di solfossidazione enantioselettiva catalizzata da complessi cationici di Pt(II) in ambiente acquoso micellare, dove l'uso di tale mezzo, realizzato con un tensioattivo commerciale come sodio dodecilsolfato, consentiva un significativo aumento dell'enantioselettività della reazione rispetto ad un tradizionale mezzo organico, mantenendo inalterata l'attività catalitica [5]. Risultati simili sono stati successivamente ottenuti nell'epossidazione enantioselettiva di alcheni terminali [6] e nell'ossidazione enantioselettiva di Baeyer-Villiger di chetoni [7], ma anche in reazioni non di ossidazione quali l'idratazione di alchini [8], l'idratazione di nitrili [9], l'idroformilazione [10] e la reazione di Diels-Alder [11], impiegando complessi a base di Pt, Ru, Co, Cr, osservando sempre miglioramenti nelle rese e/o nella selettività di queste reazioni e in molti casi anche la possibilità di separare i prodotti dall'ambiente di reazione per semplice estrazione con solventi apolari, riciclando nel contempo la fase acquosa contenente il catalizzatore.

In questa conferenza verranno presentati una serie di esempi di reazioni catalitiche condotte in ambiente acquoso micellare e verranno discussi i fattori che favoriscono il riciclo del catalizzatore, la problematica del posizionamento del catalizzatore all'interno del sistema micellare e le sue ricadute sull'attività e selettività a tutti i livelli.

Verrà introdotto il tema dei cosiddetti "designer surfactants" e dei "metallo-surfactants" e dei vantaggi sintetici derivanti dall'utilizzo di questi sistemi nella preparazione di intermedi per l'industria farmaceutica.

Verrà poi introdotto il concetto di selettività di substrato, una proprietà ben nota negli enzimi, ma praticamente sconosciuta nei sistemi sintetici in soluzione.

Tutti questi aspetti sono stati ampiamente trattati in una recente review sugli sviluppi recenti della catalisi in fase micellare pubblicata su *Green Chem.* [12].

Concludendo, i tensioattivi sono dei semplici ausiliari auto assemblanti che non richiedono nessun impegno sintetico e vengono semplicemente aggiunti alla reazione. Essi consentono di spingere in alto l'attività e la selettività dei catalizzatori in solvente acquoso con la possibilità di essere separati e riciclati. I catalizzatori usati sono complessi di metalli di transizione, già ottimizzati per lavorare in solvente organico, impiegati come tali e senza alcuna modifica atta a renderli solubili in acqua.

Il diverso posizionamento all'interno delle micelle influenza il risultato della reazione ai vari livelli di selettività (chemo-, stereo-, enantio-) come effetto di un'amplificazione delle differenze di energia libera nei diversi stati di transizione, dimostrando in questo notevoli somiglianze con gli enzimi.

Infine esempi pratici dimostrano che l'uso di sistemi micellari è in grado di abbattere di parecchio il fattore E di un processo, migliorandone le rese, diminuendo il consumo di energia, accorciando i tempi di lavorazione e conseguentemente anche i costi di produzione [7].

Bibliografia

- [1] (a) C Seyler, C Capello, S Hellweg, C Bruder, D Bayne, A Huwiler, K Hungerbühler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 7700. (b) C Capello, U Fischer, K Hungerbühler, *Green Chem.*, **2007**, *9*, 927.
- [2] DC Rideout, R Breslow, *JACS*, **1980**, *102*, 7816.
- [3] CW Kohlpainter, RW Fischer, B Cornils, *Appl. Catal. A: General*, **2001**, *221*, 219.
- [4] T Dwars, E Paetzold, G Oehme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7174.
- [5] A Scarso, G Strukul, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, *347*, 1227.
- [6] M Colladon, A Scarso, G Strukul, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 797-801.
- [7] (a) A Cavarzan, G Bianchini, P Sgarbossa, L Lefort, S Gladioli, A Scarso, G Strukul, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 7930-7939. (b) G Bianchini, A Cavarzan, A Scarso, G Strukul, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 1517.
- [8] F Trentin, AM Chapman, A Scarso, P Sgarbossa, RA Michelin, G Strukul, DF Wass, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1095.
- [9] A Cavarzan, A Scarso, G Strukul, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 790-794.
- [10] M Gottardo, A Scarso, S. Paganelli, G Strukul, *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, *352*, 2251-2262.
- [11] F Trentin, A Scarso, G Strukul, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 6978-6981.
- [12] G La Sorella, G Strukul, A Scarso, *Green Chem.*, **2015**, *17*, 644.
- [13] F Gallou, N A Isley, A Ganic, U Onken, M Parmentier, *Green Chem.* **2016**, *18*, 14.

PL3

Nanostructured Interfaces for applications to neurosciences and energy

Maurizio Prato

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche. Università degli Studi di Trieste, Piazzale Europa 1, 34127 Trieste, Italy

Nanometer-scale structures represent a novel and intriguing field, where scientists and engineers manipulate materials at the atomic and molecular level to produce innovative materials for making composites and for electronic, sensing, and biomedical applications. Carbon nanomaterials, such as carbon nanotubes and graphene, constitute a relatively young class of materials exhibiting exceptional mechanical and electronic properties, and are also promising candidates for gas storage and drug delivery.

Processing of these novel building blocks is severely limited by a number of inherent problems: purification from a variety of impurities, difficult manipulation and low solubility in standard solvents are only some of these problems. For these reasons, several strategies have been devised to make carbon nanostructures “easier” materials. In particular, chemistry plays a fundamental role, since it leads to functionalized carbon nanostructures, which are much more easily processible and offer the possibility of introducing the desired functions, useful for practical applications.

During this talk, we will discuss how glassy surfaces, covered with carbon nanotubes are ideal substrates for neuronal growth. Nanotubes are compatible with neurons, but especially they play a very interesting role in interneuron communication, opening possibilities towards applications in spinal cord repair therapy. In addition, in combination with catalysts of different nature, carbon nanotube modified surfaces can serve for many scopes. Experiments aiming at the splitting of water to give oxygen, and therefore, molecular hydrogen, ideal for clean energy generation, will be described.

Conferenze

Premi Tesi
di Dottorato

PD1

Perovskiti per celle a combustibile ad ossidi solidi a temperatura intermedia

Francesca Zurlo, Elisabetta Di Bartolomeo, Silvia Licoccia

Department of Chemical Science and Technologies & NAST Center University of Rome Tor Vergata, Via della Ricerca Scientifica, 00133 Rome, Italy

francesca.zurlo@uniroma2.it

Keywords: SOFC, Materiali Catodici, Perovskiti

Introduzione

Materiali catodici "cobalt-free" sono stati sviluppati per l'utilizzo in celle a combustibile ad ossidi solidi a temperatura intermedia (IT-SOFC) utilizzando $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) come elettrolita. In particolare sono state sintetizzate e caratterizzate ferriti di lantanio e stronzio (LSF) drogate nel sito B con metalli di transizione quali rame e tantalio: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSFCu) [1,2] e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (LSFT) [3]. La stabilità chimica con l'elettrolita LSGM è stata indagata mediante analisi di tipo strutturale e morfologico. Le proprietà elettrochimiche sono state investigate mediante misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) su celle simmetriche LSFCu/LSGM/LSFCu e LSFT/LSGM/LSFT esposte ad aria sintetica dalle quali sono stati ricavati i valori di resistenza di polarizzazione. I test in cella sono stati eseguiti utilizzando idrogeno come combustibile e, nel caso di LSFCu, sono state ottenute prestazioni paragonabili a quelle di perovskiti comunemente utilizzate applicazioni catodiche in IT-SOFC quali ferriti di stronzio e lantanio drogate con cobalto (LSCF).

Le stesse perovskiti sono state successivamente testate in configurazione SOFC simmetrica (SSOFC). Il comportamento delle perovskiti è stato valutato in atmosfera riducente mediante misure di riduzione a temperatura programmata (TPR) e misure di diffrazione a raggi X. I diffrattogrammi XRD delle polveri ridotte confermano la formazione di metallico Fe e Cu, nonché la presenza di fasi secondarie formatesi a causa della deplezione di Fe e Cu dalla perovskite. I risultati più promettenti dei test in cella sono stati ottenuti in presenza di elettrodi compositi ottenuti mescolando le perovskiti con ceria drogata con gadolinia (GDC).

Materiali e metodi

Le polveri di LSFCu sono state ottenute dall'autocombustione di gel derivanti da soluzioni dei corrispondenti nitrati in acido citrico [1]; le polveri di LSFT sono state invece ottenute mediante sintesi a stato solido [2]. Le misure di diffrazione a raggi X (XRD) realizzate con un diffrattometro Philips X'Pert Pro 500 sono state utilizzate per l'identificazione delle fasi. La conducibilità elettrica di pellet è stata misurata da 350 a 750 °C in aria sintetica secondo il metodo di van der Pauw. Le polveri sono state pressate a 370 MPa e successivamente sinterizzate a 1250 °C per 4 h. Per esaminare la diffusività dei cationi all'interfaccia elettrodo/elettrolita, pellet di LSGM e di LSFCu sono stati tenuti a stretto contatto con un filo di Pt e sottoposti ad un trattamento termico a 1100 °C per 4h. La superficie del pellet di LSGM è stata analizzata tramite l'ausilio di uno spettrometro di massa di ioni secondari a tempo di volo (ToF-SIMS) in modo da determinare la distribuzione degli elementi in superficie e nella porzione sottostante. I risultati sono stati quindi confrontati con quelli ottenuti utilizzando polveri di LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$). Le celle simmetriche sono state ottenute utilizzando pasticche di LSGM (Praxair) precedentemente sinterizzate a 1500 °C per 10 h e depositando gli elettrodi utilizzando un olio serigrafico commerciale (α -terpineolo 96% diluito con toluene, Sigma-Aldrich). Gli elettrodi sono stati quindi sottoposti ad un trattamento termico a 900 °C per 2 h. Le misure EIS sono state effettuate nell'intervallo di temperatura di 600-750 °C in un intervallo di frequenza tra 0.1 Hz e 1 MHz con una ampiezza del segnale pari a 100 mV. Le stesse celle sono state quindi utilizzate per misure di test in cella in presenza di idrogeno.

Risultati e discussione

I diffrattogrammi delle polveri sintetizzate mostrano il tipico profilo della struttura perovskitica ed in particolare si osserva una fase ortorombica per LSFCu2020 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) ed una romboedrica per LSFCu4020 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$). Nel caso di LSFT, le polveri mostrano un'unica fase soltanto per drogaggi di Ta inferiori al 5%. Le polveri sottoposte ad un trattamento riducente mostrano la formazione di Fe e Cu metallico insieme alla presenza di fasi secondarie. Le misure TPR hanno mostrato che il Cu è completamente ridotto a $T < 350$ °C e che la riduzione è favorita all'aumentare del drogaggio di Sr corrispondente alla presenza di quantità maggiori di vacanze di ossigeno nelle perovskiti. Le misure di compatibilità chimica mostrano che la diffusione di Cu nell'elettrolita avviene a temperature maggiori di 1100 °C e che il Co tende a penetrare più in profondità attraverso i bordi di grano, come evidenziato dall'analisi ToF-SIMS. Le misure di conducibilità elettrica in aria mostrano il tipico andamento dei conduttori misti ioni-elettronici, cioè un aumento della conducibilità all'aumentare della temperatura fino ad un valore massimo e la successiva riduzione all'aumentare della temperatura, indicando una transizione da un comportamento di tipo semiconduttore ad uno metallico (Fig.1).

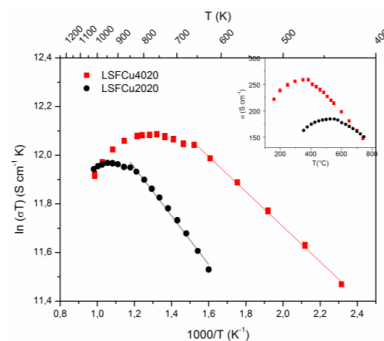


Figura 1. Conducibilità elettrica: plot di Arrhenius di $\log \sigma T$ vs $1000/T$ e la dipendenza dalla temperatura in alto a destra

Le misure elettrochimiche delle celle simmetriche in aria mostrano il tipico comportamento catodico in cui il contributo maggiore alla resistenza di polarizzazione è dovuto ai processi di adsorbimento dell'ossigeno in superficie. I test in cella delle celle simmetriche (Fig.2) mostrano che le migliori prestazioni sono state ottenute utilizzando un anodo a base di LSFCu4020 con GDC. La presenza di GDC in atmosfera riducente favorisce infatti la conduzione elettronica.

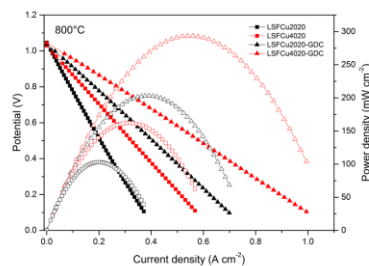


Figura2. Curve di polarizzazione e di densità di potenza ottenute con celle simmetriche in presenza di idrogeno sul lato anodico e di aria statica su quello catodico

Bibliografia

- [1] F. Zurlo, E. Di Bartolomeo, A. D'Epifanio, V. Felice, I. Natali Sora, L. Tortora, S. Licoccia, *Journal of Power Sources*, 271, 187-194, (2014)
- [2] F. Zurlo, I. Natali Sora, V. Felice, I. Luisetto, C. D'Ottavi, S. Licoccia, E. Di Bartolomeo, *Acta Materialia*, 112, 77-83, (2016)
- [3] I. Natali Sora, V. Felice, F. Zurlo, S. Licoccia, E. Di Bartolomeo, *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 154-159, (2015)

PD2

A NEW PARADIGM TOWARDS ADVANCED Li-BASED BATTERIES: A TRUE POLYMERIC APPROACH

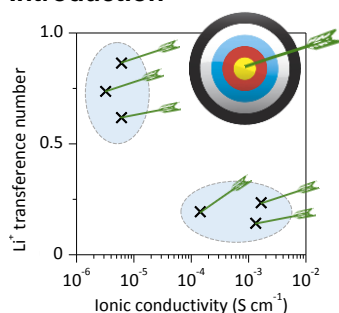
Luca Porcarelli

Department of Applied Science and Technology (DISAT), Politecnico di Torino,
Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino (Italy)

luca.porcarelli@polito.it

Keywords: Lithium-based batteries, polymer electrolytes, single-ion conductors

Introduction



In the last decades, the development of reliable and high performing electrolytes for the next generation of lithium-based batteries has been a major challenge for the scientific community and the industry. Solid polymer electrolytes (SPEs) have been intensively studied since their intrinsic enhanced safety. Ideally, SPEs should display both high lithium transference number (t_{Li^+}) and ionic conductivity. Practically, strategies for increasing t_{Li^+} often result in low ionic conductivity and vice versa. To date, the development of SPEs showing both t_{Li^+} approaching unity, and high ionic conductivity at ambient temperature remains a major intriguing and challenging task. Considering such a scenario, the research work during this Ph.D. career has been focused on the development of novel polymer electrolytes for

applications in lithium-based batteries.

Results and discussions

Initially limited to portable consumer electronics, the field of lithium ion batteries (LIBs) is rapidly expanding toward performance-demanding applications such as electric vehicles and load levelling of electric grids. The success of LIBs is owed to high energy density, lightweight, rapid charge/discharge, and long lifetime. However, safety issues deriving from the use of flammable liquid organic electrolytes are at present one of the major drawbacks of this technology. Solid polymer electrolytes (SPEs), representing a lithium salt associated with a polar neutral polymer or with an ion-conducting polymer matrix have been proposed to replace liquid electrolytes in LIBs. Among other benefits, SPEs offer inherent thermal stability, nonflammability and good mechanical stability. Moreover, they do not require liquid electrolyte confinement and, therefore, enable the production of flexible and thinner batteries. Despite the mentioned advantages, the intrinsic low ionic conductivity of polymer electrolytes have precluded their use in real devices so far, and significant research efforts are still required to address this open issue.

Considering such a scenario, the research work during this Ph.D. career has been focused on the development of novel high-performance polymer electrolytes for applications in LIBs. The goal has been pursued exploiting a series of smart engineering strategies and synthetic pathways. All of the newly designed materials were characterized in terms of their physicochemical and electrochemical properties, and their performance evaluated in lab-scale lithium cell prototypes.

In the first part of this Ph.D. work, UV-induced crosslinking has demonstrated to be a versatile tool for preparing different families of quasi-solid polymer electrolytes based on polyethylene oxide (PEO). In the past decades, this polymer has been intensively studied since its ability to complex and transport alkali metal cations. At ambient temperature, the ionic conductivity of lithium salt complexes in PEO is limited by the semicrystalline domains, and ion conduction is limited to the amorphous phase. Recently, combinations of high molecular weight PEO, lithium salts and low molecular weight plasticizer have been explored as polymer based electrolyte. Despite an increase of ionic conductivity, the mechanical stability of the composite was poor when the content of plasticizer exceeded a certain limit. In this thesis a solution to this

problem was proposed: highly conductive PEO based polymer electrolytes were prepared via UV induced crosslinking in the presence of a lithium salt (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide, LiTFSI) and various high boiling point liquid plasticizers. A room temperature ionic liquid, namely 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (EMITFSI) was used in the former case,[1] whereas tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME) was employed in the latter.[2] In both systems, ionic conductivity substantially increased upon incorporation of the plasticizer (up to 10^{-4} S cm⁻¹ at 25 °C). Noteworthy, the obtained crosslinking assured the mechanical properties to be well retained despite the high plasticizer content (up to 45% wt). Moreover, the prepared SPE showed outstanding characteristics in terms of thermal stability (> 170 °C) and electrochemical stability window (>4.5 V in both cases). Finally, the prepared materials were successfully tested in lithium cells prototypes. An in situ polymerization method was developed to obtain an improved interfacial adhesion between the polymer electrolyte and the cells electrodes. Lab-scale lithium cells were assembled and tested up to hundred cycles of full charge and discharge, showing excellent performance at different operating temperatures and applied current rates.

Given the promising prospect of the developed materials, along with the easiness of the proposed process, the newly developed preparation method has led to an international patent.[3]

In the course of the Ph.D. work, the attention was also focused on single-ion conducting polymer electrolytes. In typical SPE, most of the ionic current is carried by the anion of the lithium salt, corresponding to a lithium transference number (t_{Li^+}) ranging from 0.1-0.4. Consequently, only 10-40% of the ionic current is useful to the lithium-ion cell chemistry and strong salt concentration gradients are established during battery operation with deleterious effects on performance and battery lifetime. High transference number polymer electrolytes were proposed to reduce significantly concentration polarization. This new class of materials is composed of negatively charged polymer backbones having lithium-ion counter ions. Since anionic moieties are covalently bonded to the polymer backbone, lithium ions are the only mobile ionic species, thus preventing polarization phenomena. A specifically developed anionic monomer, namely lithium 1-[3-(methacryloxy) propylsulfonyl]-1(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiMTFSI), was synthesized and used to prepare the single-ion conducting polymer electrolytes. Different macromolecular architectures were prepared: random or block copolymers with poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate and crosslinked networks with poly(ethyleneglycol) dimethacrylate.

All the proposed systems showed lithium transference number approaching the unity. For comparison, previously described SPEs based on EMITFSI and TEGDME showed t_{Li^+} of 0.17 and 0.32, respectively. Remarkably, the electrochemical stability window of both proposed system exceeded 4.5 V. Moreover, by changing the polyelectrolyte microstructure, it was also possible to tailor the ionic conductivity of the proposed SPEs. In particular, single-ion block SPE exhibited ionic conductivity values as high as 10^{-5} S cm⁻¹ at 55 °C; and prolonged cycling in prototype lithium cells was demonstrated at 70 °C.[4] The ionic conductivity of single-ion crosslinked networks was substantially enhanced (up to 8.6×10^{-5} S cm⁻¹ at 20 °C) by the incorporation of propylene carbonate as liquid plasticizer. The obtained gel electrolytes were tested in lab-scale lithium cells, which showed outstanding performance in terms of rate capability (up to 5C and 1C current rates respectively at 70 °C and ambient temperature) and cycling stability upon prolonged cycling (more than 3 months of un-interrupted testing), outperforming the current reports on single-ion conducting systems.[5]

In conclusion, the strategies presented in this PhD work in terms of performance optimization of different polymer electrolytes, as well as the engineering and synthetic procedures suggested will optimistically represent reliable solutions for the scientific community for the development of the next-generation of safe, cost-effective and environmentally friendly lithium-ion as well as lithium metal batteries.

References:

- [1] Nair, J. R.; Porcarelli, L.; Bella, F.; Gerbaldi, C. Newly Elaborated Multipurpose Polymer Electrolyte Encompassing RTILs for Smart Energy-Efficient Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (23), 12961–12971.
- [2] Porcarelli, L.; Gerbaldi, C.; Bella, F.; Nair, J. R. Super Soft All-Ethylene Oxide Polymer Electrolyte for Safe All-Solid Lithium Batteries. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 19892.
- [3] Nair, J. R.; Gerbaldi, C.; Porcarelli, L.; Bella, F.; Doberdò, I.; Bodoardo, S.; Penazzi, N.; Capiglia, C. Polymer Electrolyte Membranes and Process for the Production Thereof. *WO/2015/104727*.
- [4] Porcarelli, L.; Shaplov, A. S.; Salsamendi, M.; Nair, J. R.; Vygodskii, Y. S.; Mecerreyes, D.; Gerbaldi, C. Single-Ion Block Copoly(ionic Liquid)s as Electrolytes for All-Solid State Lithium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**.
- [5] Porcarelli L., Shaplov A. S., Bella F., Nair J. R., Mecerreyes D., Gerbaldi C., Single-ion Conducting Polymer Electrolytes for Lithium Metal Polymer Batteries that Operate at Ambient Temperature, *Submitted*

PD3

Synthesis and characterization of new aliphatic biodegradable polyesters for packaging applications

Laura Genovese¹

¹ Civil, Chemical, Environmental and Materials Engineering Department, University of Bologna, Via Terracini 28, 40131 Bologna, Italy.

laura.genovese@unibo.it

Keywords: Biopolymers, biodegradable, packaging, solid state properties, copolymerization

Introduction

Until now, petrochemical-based plastics have been extensively used as packaging materials thanks to their low cost and excellent physic-mechanical properties. Unfortunately, these materials are not readily degraded in the environments where they are disposed once their function has ended [1]. As a consequence, thousands of tons of plastic packaging are disposed in landfills every year, causing a continuous pollution increment. Therefore, replacing non-degradable plastics based on fossil oil with sustainable bio-based, biodegradable materials for short time applications is of great environmental importance. Among bio-based and biodegradable plastic packaging materials one of the most economically competitive polymer class is represented by aliphatic polyesters, that have attracted considerable attention in last decades as they combine the afore mentioned features with interesting physical and chemical properties [2,3]. In this framework, the present research work focused on the modification of some interesting aliphatic polyesters, in order to prepare new materials, which guarantee full compostability and offer suitable characteristics, especially in terms of mechanical and barrier properties to be used in food packaging applications.

Materials and methods

Five different copolyesters systems have been synthesized and characterized:

- Long chain PolyEthylene-like random aliphatic copolyesters containing ether linkages
- Random aliphatic copolyesters based on poly(butylene succinate) containing thioether-linkages.
- Poly(lactic acid) based A-B-A triblock copolymers
- 1,4 cyclohexane dicarboxylic acid-based random copolyesters and multiblock poly(ester urethanes).

Simple, ecofriendly, cost-effective synthetic strategies have been employed to obtain the designed materials:

- Two stage melt polycondensation (to obtain random copolyesters),
- Ring opening copolymerization of L-lactide using an hydroxyl-terminated random pre-polymer, previously synthesized ad-hoc, as initiator (to obtain Poly(lactic acid) based A-B-A triblock copolymers).
- Chain extension reaction of hydroxyl terminated prepolymers (to obtain multiblock poly(ester urethane) copolymers)
- Physical blending (to obtain thermoplastic starch-polyester blends).

All the synthesized polymers have been deeply characterized by the molecular (¹H-NMR and ¹³C-NMR; Gel Permeation Chromatography), thermal (Thermogravimetric analysis; Differential Scanning Calorimetry), structural (Wide Angle X-Ray Scattering) and mechanical point of view (Stress-strain measurements; Dynamic Mechanical Characterization). Moreover, their barrier properties have been studied to prove their suitability for packaging applications. Lastly, lab-scale composting experiments have been carried out, in order to check their potential compostability.

Results and discussion

Copolymerization and chain extension reactions proved to be winning strategies to modulate the polymer performances according to the desired application.

As we attempted to show, solid-state properties and biodegradation rate can be tailored, acting on chemical composition or molecular architecture: the type and amount of comonomeric units and the sequence distribution deeply affected the material final properties owing, among all, to the hydrophobic/hydrophilic ratio and to the different ability of the polymer to crystallize.

In particular the unique combination of soft and hard segments in block copolymers and the introduction of different amounts of ether- or thio-ether linkages or short ramifications in the polymer backbone, permitted to modulate the mechanical behavior and the biodegradation rate of the polymers, although preserving their already good properties.

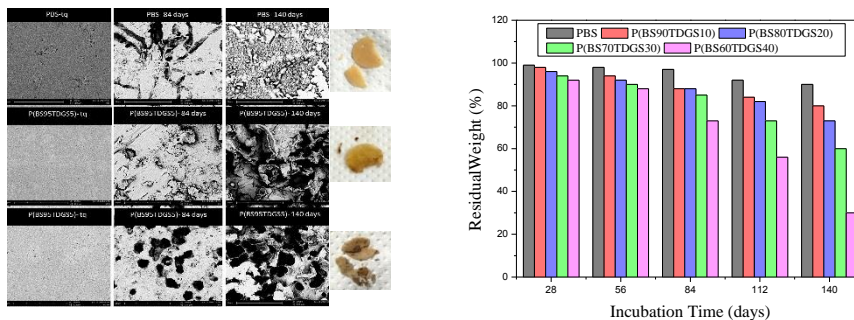


Figure 1. Left: SEM micrographs of PBS, P(BS90TDGS10) and P(BS60TDGS40) random copolymers at different incubation times; Right: Residual weight % as a function of incubation time of PBS and P(BSxTDGSy) random copolymers.

The synthesized polymers revealed to be suitable in particular, for modified atmosphere packaging (MAP) of fresh product, since they possess very low permeability to oxygen, that gives rise to oxidation processes, with consequent deterioration of the chemical-physical and organoleptic properties of the packaged food. Their barrier properties to this gas have proved to be even better than that of commercial Poly(lactic acid) (PLA), already approved by Food and Drug Administration and widely used in packaging applications.

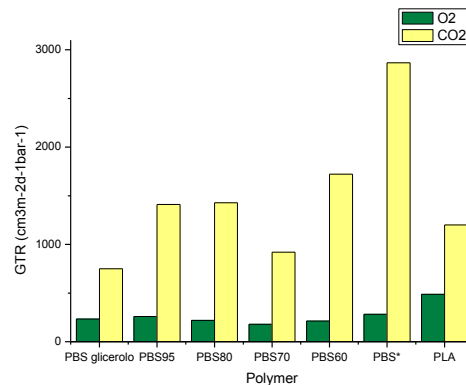


Figure 2. Gas Transmission rate (GTR) to O₂ and CO₂ gases for P(BSxTDGSy) copolymers.

References:

- [1] Zheng, Y.; Yanful, E.K.; Bassi, A.S.; Crit. Rev. Biotechnol., 2005, 25, 243.
- [2] Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; & Rosa, M.D.; Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(12), 634–643.
- [3] Tserki, V.; Matzinos, P.; Pavlidou, E.; Vachliotis, D.; Panayiotou, C.; Polymer Degradation and Stability, 2006, 91, 367.

Comunicazioni

Orali

OC1

Ruolo del metodo di preparazione sull'efficienza di accumulo/rilascio di calore di materiali ibridi per pompe di calore chimiche

Emanuela Mastronardo¹, Elpida Piperopoulos¹, Yukitaka Kato², Lucio Bonaccorsi³,
Signorino Galvagno¹, Candida Milone¹

¹Dipartimento di Ingegneria, Università di Messina, C.da di Dio, 98166 Messina, Italia

² Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Giappone

³Dipartimento di Ingegneria Civile, dell'Energia, dell'Ambiente e dei Materiali, Università Mediterranea di Reggio Calabria, 89124 Reggio Calabria, Italia

emastronardo@unime.it

Keywords: grafite esfoliata, idrossido di magnesio, pompe di calore chimiche, deposizione-precipitazione

Introduzione

Il recupero del calore di scarto proveniente dai processi industriali è fondamentale per implementare l'efficienza degli stessi processi. Le pompe di calore chimiche a base di $MgO/H_2O/Mg(OH)_2$, operanti nel range di temperatura compreso tra 200-400 °C, rappresentano un valido dispositivo per il recupero del suddetto calore. Il loro funzionamento si basa sulla reazione reversibile solido-vapore $Mg(OH)_{2(s)} \leftrightarrow MgO_{(s)} + H_2O_{(v)}$. Esse sono caratterizzate da un'elevata capacità di accumulo (max 1300 kJ/kg_{Mg(OH)₂}), consentono di conservare l'energia per tempi lunghi rilasciandola quando richiesto. Uno degli inconvenienti da superare per aumentare l'efficienza delle pompe chimiche è la scarsa capacità di trasferimento del calore da parte dell' $Mg(OH)_2$. È stato già osservato la miscelazione fisica con un buon conduttore termico, quale la grafite espansa (EG), induce un miglioramento delle prestazioni [1]. A causa della debole interazione tra i due componenti, le prestazioni del materiale ibrido diminuiscono ciclo dopo ciclo soprattutto a causa di fenomeni di "sintering". Il presente lavoro intende dare un contributo per superare tale inconveniente attraverso l'ottimizzazione di un metodo di preparazione, la deposizione-precipitazione (DP), semplice e facilmente scalabile, in cui grazie all'interazione elettrostatica dei due materiali favorita dal differente punto di carica zero, nelle condizioni di preparazione, si rallenti il processo di sintering. Il comportamento dei materiali ibridi dei materiali così preparati è stato confrontato con il più comune metodo di impregnazione, che consiste in una semplice miscelazione fisica dei due componenti.

Materiali e metodi

La procedura utilizzata per preparare i campioni ibridi mediante impregnazione e DP è descritta in letteratura[2]. Per tutti i campioni ibridi il contenuto di idrossido di magnesio è il 50% wt. I campioni ottenuti dopo preparazione sono stati essiccati a 80 °C e caratterizzati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). Successivamente sono stati trattati a 350 °C per 2h per convertire la fase $Mg(OH)_2$ in MgO . Le capacità di accumulo e di rilascio del calore dei campioni sono state valutate mediante analisi termogravimetrica (TG) simulando i cicli di idratazione/disidratazione della pompa di calore chimica. Le condizioni operative sono riportate nel lavoro [2]. E' stata inoltre analizzata l'evoluzione della struttura cristallografica durante la reazione di disidratazione (che corrisponde alla fase di accumulo del calore) mediante diffrazione a raggi X (XRD) in temperatura.

Risultati e discussione

La morfologia dei campioni dopo preparazione mostra che il metodo DP favorisce una migliore dispersione della fase idrossido sulla superficie della EG. Infatti, come si evidenzia dalle analisi SEM, nel campione DP-MG la superficie di EG risulta uniformemente ricoperta da $Mg(OH)_2$ (Fig.1.e) rispetto al campione I-MG (Fig. 1d) dove si evidenzia la presenza di agglomerati della fase idrossido analoghi a quelli presenti nel campione di idrossido puro (Fig. 1 c). Dopo trattamento a 350°C tutto l' $Mg(OH)_2$ viene disidratato a MgO , come evidenziato dall'analisi XRD, e non si osservano significative variazioni nella morfologia dei materiali rispetto ai campioni di partenza.

I risultati ottenuti durante la fase di idratazione dei campioni (che corrisponde nelle pompe chimiche alla fase di rilascio del calore) (Fig. 1a) evidenziano che solo il 50% di MgO presente partecipa al processo nel caso di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puro e che la percentuale aumenta al 60% nel caso del campione I-MG raggiungendo l'80% per il campione DP-MG.

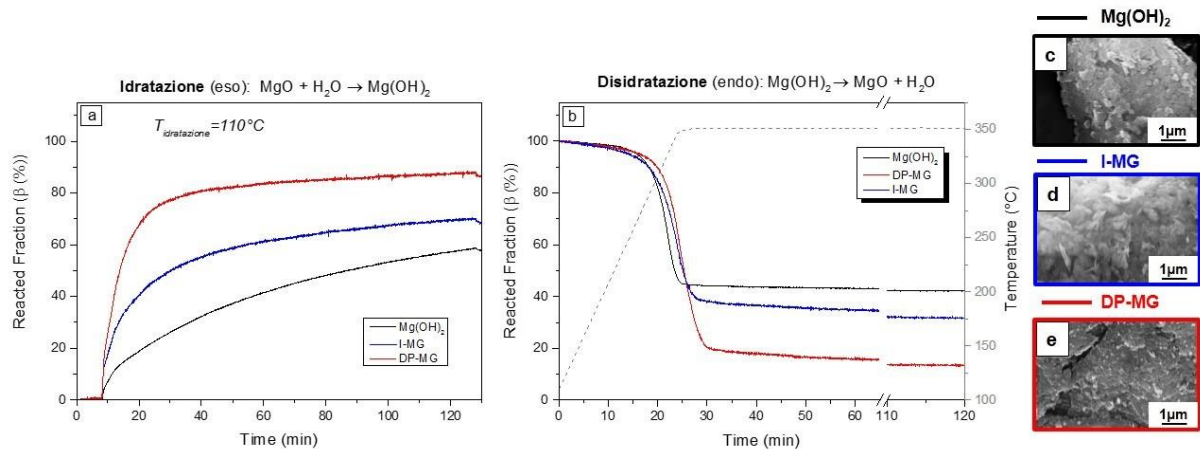


Figura 1. Ciclo di (a) disidratazione e (b) idratazione simulato mediante TGA. Immagini SEM dei campioni (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, (d) I-MG, (e) DP-MG.

La maggiore resa di conversione di MgO in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nel caso del DP-MG è confermata dall'analisi XRD in cui si evidenzia che l'intensità del picco di diffrazione di MgO è significativamente più bassa rispetto a quella presente nel campione I-MG (confronto fra gli spettri a 100 °C in Fig. 2 a e 2b).

I risultati ottenuti durante la fase di disidratazione dei campioni (che corrisponde nelle pompe chimiche alla fase di accumulo del calore) (Fig. 2 a) confermano la migliore resa di conversione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in MgO del campione DP-MG rispetto a I-MG e MH. Dall'evoluzione della struttura cristallografica dei campioni ibridi (Fig. 2a, b) durante la reazione di disidratazione è evidente la riduzione dell'intensità dei picchi dell'idrossido di magnesio a 250 °C e contemporaneamente l'aumento dell'intensità del picco del MgO. La reazione di disidratazione sembra essere conclusa a 290 °C, quando nessun picco di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è più osservabile e quando l'intensità e l'ampiezza del picco di MgO risultano stabili. Il miglioramento della resa di conversione nelle reazioni $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)} \leftrightarrow \text{MgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(v)}$ determinato dal metodo di preparazione è stato interpretato alla luce del meccanismo della reazione di idratazione/disidratazione dell'idrossido di magnesio e della morfologia dei campioni.

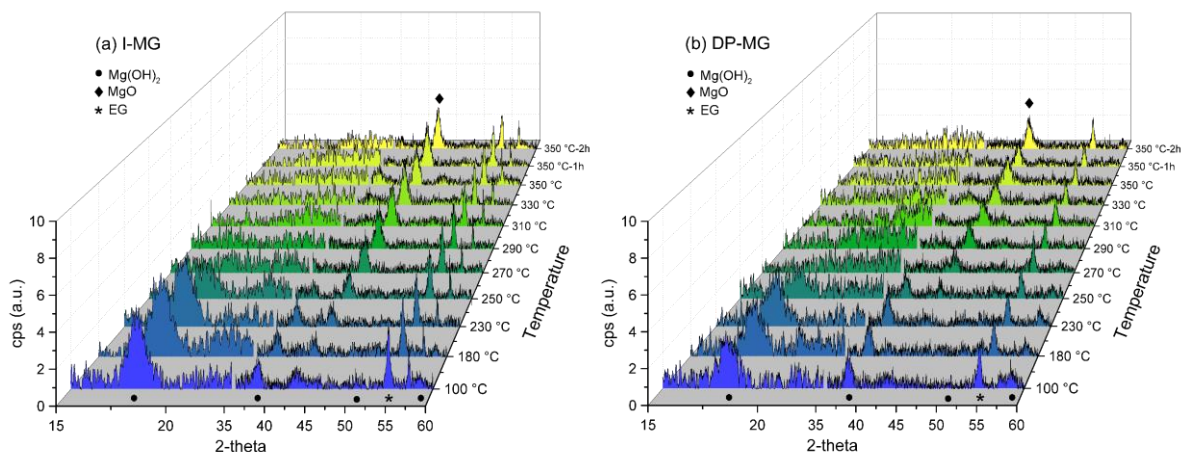


Figura 2. Evoluzione della struttura cristallografica dei campioni (a) I-MG e (b) DP-MG.

Bibliografia

- [1] M. Zamengo, J. Ryu, Y. Kato, Applied Thermal Engineering, 61, 853-858 (2013).
- [2] E. Mastronardo, L. Bonaccorsi, Y. Kato, E. Piperopoulos, C. Milone. Applied Energy, 162, 31-39 (2016).

OC2

Conversione del sorbitolo in prodotti ad alto valore aggiunto in condizioni blande mediante catalizzatore bimetallico Pd/Fe

Bianca Gumina¹, Francesco Mauriello², Claudia Espro¹, Signorino Galvagno¹ e Rosario Pietropaolo²

¹Dipartimento di Ingegneria, Università di Messina, Contrada di Dio, Messina 98166 Italia

²Dipartimento di Ingegneria Civile, dell'Energia, dell'Ambiente e dei Materiali (DICEAM), Università Mediterranea di Reggio Calabria, Loc. Feo di Vito, Reggio Calabria, 89122 Italia

bianca.gumina@unime.it

Keywords: Sorbitolo, idrogenolisi, PdFe, blande condizioni operative

Introduzione

Il sorbitolo, agevolmente bioderivabile mediante idrolisi/idrogenolisi della cellulosa, è annoverato tra i 12 principali *bio-feedstocks*. La reazione di idrogenolisi del sorbitolo ha una notevole rilevanza scientifica in quanto consente di produrre intermedi chimici fondamentali tra cui glicerolo, 1,2-propandiolo, etilen glicole e alcoli C1-C3 [1].

I catalizzatori eterogenei a base di palladio erano considerati come substrati scarsamente efficaci nel condurre le reazioni di idrogenolisi di polioli derivati da biomasse [2-8]. Tuttavia, negli ultimi anni, il catalizzatore Pd/Fe è stato ampiamente studiato per le sue superiori prestazioni riscontrate in diverse reazioni tra cui l'idrogenolisi e la *transfer hydrogenolysis* di polioli C2-C3 [9].

In questo lavoro l'idrogenolisi del sorbitolo è stata condotta a bassa pressione di H₂ (5 bar) utilizzando acqua come mezzo di reazione e Pd/Fe come catalizzatore. I principali intenti sono: (i) testare l'efficacia del catalizzatore coprecipitato Pd/Fe nella idrogenolisi del sorbitolo e (ii) studiare il meccanismo di reazione complessivo.

Materiali e metodi

Il catalizzatore Pd/Fe è stato sintetizzato mediante la tecnica di coprecipitazione [6].

Le proprietà chimico-fisiche del catalizzatore Pd/Fe sono state puntualmente caratterizzate (H₂-TPR, XRD, XPS e EXAFS).

I tests catalitici sono stati effettuati per 24h in autoclave di acciaio inossidabile (300ml). Per ogni reazione sono stati caricati in autoclave: 80ml di soluzione acquosa di sorbitolo (4%wt) e 0.5g di catalizzatore Pd/Fe (precedentemente ridotto in flusso di H₂ a 200°C per 2h).

Il reagente e i prodotti in fase liquida sono stati analizzati utilizzando un HPLC Shimadzu equipaggiato con una colonna Biorad Aminex HPX-87-H e un rivelatore RID (RID-20A).

Risultati e discussione

L'utilizzo del catalizzatore Pd/Fe fa sì che l'idrogenolisi del sorbitolo avvenga rapidamente già a 180°C (95% di conversione dopo 24h) e la miscela di prodotti liquidi è costituita principalmente da 1,2-propandiolo (27%), glicerolo (20%) ed etilenglicole (14%). L'aumento della temperatura di reazione porta alla completa conversione del sorbitolo e alla più alta selettività in alcoli C3-C1 (propanoli, etanolo, metanolo). È importante notare che la quantità di etanolo nella fase liquida raggiunge un massimo del 73% a 240°C.

In accordo con i risultati catalitici, la conversione del sorbitolo sul catalizzatore bimetallico Pd/Fe segue principalmente due processi alternativi: (i) la deidrogenazione/decarbonilazione del gruppo C-OH terminale e (ii) e la rottura del legame C-C mediante reazione retroaldolica. Il contributo di altri meccanismi di reazione, tra cui la via di deidratazione/idrogenazione, è stata trovata essere meno importante. All'aumentare della pressione iniziale di idrogeno da 5 a 20 bar (180°C), si nota la diminuzione della conversione e la riduzione della selettività verso gli alcoli a più basso peso molecolare (Fig.1). In altre reazioni di idrogenolisi su catalizzatori eterogenei a base di palladio, la diminuzione della conversione all'aumentare della pressione di

idrogeno è stata attribuita all'adsorbimento competitivo del substrato organico e dell'idrogeno sulla superficie catalitica.

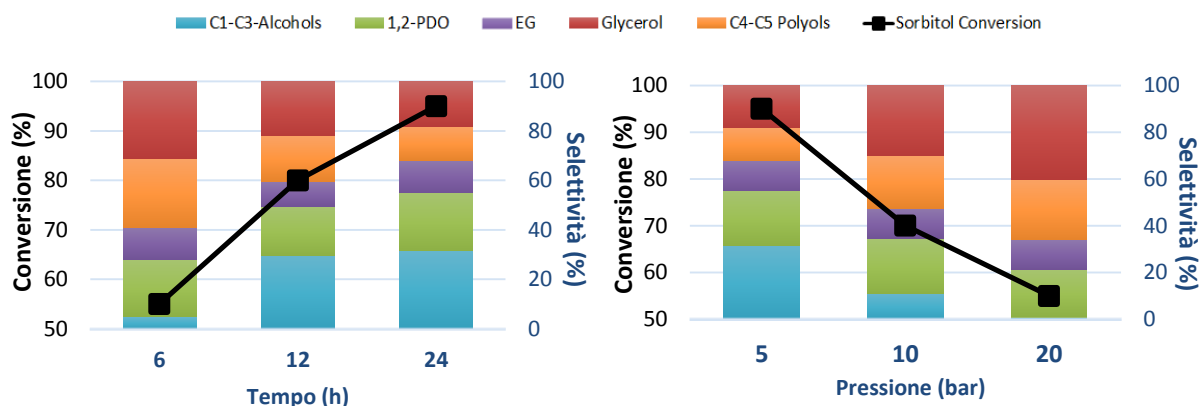


Figura 1. Effetto del tempo di reazione (sinistra) e della pressione (destra) sulla reazione di idrogenolisi del sorbitolo condotta a 180°C.

Nell'intervallo di temperatura investigato (180-240°C) sono stati testati il catalizzatore commerciale Pd/SiO₂ ed Fe₃O₄ puro, come sistemi catalitici di riferimento. Sia Pd/SiO₂ che Fe₃O₄ non convertono significativamente il sorbitolo.

Tramite misure di caratterizzazione è stato appurato che la migliorata performance catalitica mostrata dal catalizzatore Pd/Fe è derivata dal metodo di sintesi utilizzato (coprecipitazione), che crea una forte interazione tra il palladio ed il supporto di ossido di ferro e ne consegue la formazione di *ensembles* bimetallici Pd-Fe, i quali promuovono positivamente la rottura dei legami C-O e C-C [6,7].

Infine, il catalizzatore Pd/Fe è stato testato in condizioni atte a simulare le condizioni operative su larga scala, a più alta pressione di idrogeno ed effettuando più cicli di reazione, in modo da mostrare la possibile applicazione del catalizzatore anche in condizioni industriali.

Bibliografia

- [1] (1a) M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel, *Chem.Rev.* 114, 1827-1870, (2014); (1b) J. Zhang, J. Li, S. Wu, Y. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 11799-11815, (2013)
- [2] M.G. Musolino, C. Busacca, F. Mauriello, R. Pietropaolo, *Appl Cat. A* 279, 77-86, (2010)
- [3] M.G. Musolino, L.A. Scarpino, F. Mauriello, R. Pietropaolo, *ChemSusChem* 4, 1143-1150, (2011)
- [4] F. Liao, T.W.B. Lo, D. Sexton, J. Qu, C.T. Wu, S.C.E. Tsang, *Cat. Sci. Tech.* 5, 887-896, (2015)
- [5] M.G. Musolino, L.A. Scarpino, F. Mauriello, R. Pietropaolo, *Green Chemistry*, 11, 1511-1513, (2009)
- [6] F. Mauriello, H. Ariga, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, S. Takakusagi, K. Asakura, *App. Cat. B* 166-167, 121-131, (2015)
- [7] C.-T. Wu, K.M.K. Yu, F. Liao, N. Young, P. Nellist, A. Dent, A. Kroner, S.C.E. Tsang, *Nat. Comm.* 3, 1050, (2012)
- [8] D. Scholz, C. Aellig, I. Hermans *ChemSusChem* 7, 268-275, (2014)
- [9] F. Mauriello, A. Vinci, C. Espro, B. Gumina, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, *Cat. Sci. Tech.* 5, 4466-4473, (2015)

OC3

Graphene-supported Fe, Co, Ni carbon nitride electrocatalysts for the ORR in alkaline environment

Enrico Negro^{1,2}, Antoine Bach Delpeuch³, Keti Vezzù³, Federico Bertasi³, Graeme Nawn³, Gioele Pagot^{2,3}, Chuanyu Sun³, Yannick Herve Bang³, Giuseppe Pace⁴, Vito Di Noto^{3,4}

¹ Department of Chemical Sciences, University of Padova, Via Marzolo 1, 35131 Padova (PD) Italy.

² Centro Studi di Economia e Tecnica dell'Energia «Giorgio Levi Cases», 35131 Padova (PD) Italy

³ Section of Chemistry for the Technology, Department of Industrial Engineering, University of Padova, Via Marzolo 1, I-35131 Padova (PD), Italy, in the Department of Chemical Sciences

⁴ Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto per l'Energetica e le Interfasi (CNR-IENI) in Department of Chemical Sciences, University of Padova, Via Marzolo 1, 35131 Padova (PD), Italy.

enrico.negro@unipd.it

Keywords: Oxygen reduction reaction, Carbon nitride electrocatalysts, CV-TF-RRDE method

The development of advanced energy conversion systems characterized by a high efficiency and a low environmental impact is one of the most relevant targets of modern research [1]. As of today, important research efforts are devoted to low-temperature fuel cells (FCs) mounting an acid electrolyte, typically a proton-conducting membrane (e.g., Nafion®). To achieve a performance level compatible with current applications, these systems must adopt electrocatalysts (ECs) with a significant loading of platinum-group metals (PGMs). In conventional low-temperature FCs, most of the PGM loading is typically concentrated at the FC cathode to promote the poor kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR), one of the major bottlenecks in FC operation.

Very recently, viable OH⁻-conducting membranes were developed [2], opening the possibility to devise efficient anion-exchange membrane fuel cells (AEMFCs). In these systems the ORR takes place in an alkaline environment; accordingly, AEMFCs can adopt “Pt-free” ORR ECs and still achieve a high performance level. In this work, new “Pt-free” ORR ECs are reported; the materials comprise a graphene support “core”, which is covered by a carbon nitride “shell” coordinating the ORR active sites [3]. The proposed materials reap the benefits offered by graphene, including: (i) a high electrical conductivity, minimizing the ohmic losses; and (ii) a low microporosity, to facilitate the mass transport of reactants and products. The carbon nitride “shell” coordinates the bimetallic active sites, which include: (i) a 3d-“active metal” (i.e., Fe, Co, Ni), which bestows most of the ORR performance; and (ii) an oxophilic “co-catalyst” (Sn), which stabilizes the “active metal” and improves the ORR kinetics with a bifunctional mechanism.

The chemical composition of the ECs is determined by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and microanalysis; the thermal stability is studied by high-resolution thermogravimetry (HR-TG); the surface chemical composition is explicated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); the morphology is elucidated in detail by high-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM); the porosity is inspected by nitrogen physisorption techniques; the structure is investigated by wide-angle X-ray diffraction (WAXD), electron diffraction and micro-Raman; finally, the ORR performance and mechanism are clarified by means of cyclic voltammetry with the thin-film rotating ring-disk electrode (CV-TF-RRDE) method. The results proved very promising, clearly showing the potential of this family of “Pt-free”, “core-shell” graphene-supported ECs for application at the cathode of AEMFCs. In particular, CV-TF-RRDE measurements in an alkaline environment demonstrated that the best material exhibits an ORR overpotential ca.70 mV higher with respect to a 10 wt.% Pt/C reference.

References

- [1] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A. C. Ferrari, R. S. Ruoff, V. Pellegrini, *Science*, **347** (2015) 1246501.
- [2] G. A. Giffin, S. Lavina, G. Pace, V. Di Noto, *J. Phys. Chem. C*, **116**, (2012) 23965.
- [3] V. Di Noto, E. Negro, K. Vezzù, F. Bertasi, G. Nawn, *The Electrochemical Society Interface*, **Summer 2015**, (2015) 63.

Photocatalytic reactions to drive formation of biopolymers: a bioinspired approach to novel functional hybrid materials with relevant biological properties.

Giuseppina Luciani¹, Giuseppe Vitiello¹, Aniello Costantini¹, Brigida Silvestri¹, Francesco Branda¹, Alessandro Pezzella²

¹DICMaPI-Department of Chemical, Materials and Production Engineering, University of Naples Federico II, Piazzale Tecchio 80, 80125 Napoli Italy

²Department of Chemical Sciences, University of Naples, Via Cintia 4, 80126 Naples Italy

giuseppina.luciani@unina.it

Keywords: TiO₂; melanin; hybrid materials; antimicrobials

Introduzione

Organo-inorganic hybrids, made by coupling inorganic phases to organic molecules, not only combine the often dissimilar characteristics of inorganic and organic components into one material, but often show unique and peculiar properties. This provides the opportunity to invent a huge set of new multifunctional materials with a wide range of applications in the fields of energy, health and electronics. Herein, we provide a novel synthesis approach to hybrid materials whereby inorganic semiconductor materials are employed as catalysts and structure directing agents in biopolymers building up. Following this bioinspired synthesis strategy, TiO₂ photocatalytic activity was exploited to drive 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid (DHICA) polymerization to eumelanin via complex mediated electron transfer (LMCTC) from DHICA to the TiO₂ lattice, that enables photo-activation under visible light [1,2]. This strategy led to eco-friendly melanin-TiO₂ hybrid nanostructures with unique antimicrobial activity even under visible light. Mechanism underlying formation of melanin-TiO₂ nanoparticles was outlined by integrating PL, UV-Vis, EPR and NMR spectroscopic methodologies.

Furthermore, a characterization by multiple techniques allowed to link physico-chemical properties of these nanosystems to their relevant biocide efficacy. This bioinspired approach can lead to cutting-edge functional hybrid materials featuring relevant biological properties, such as antimicrobial activity, ionic- and electronic-based charge transport as well as selective cell interaction and signaling.

Materiali e metodi

Hybrid TiO₂-DHICA nanoparticles were prepared *in situ* following the hydrothermal procedure. A typical precursor solution was obtained by adding dropwise 6 mL of titanium isopropoxide (TTiP)/isopropanol (IPA) solution (Sol-1, 3.38 M in TTiP) to 31.3 mL of water solution at pH = 1.5 achieved by means of acetic acid (Sol-2). The mixture was kept stirred for two days leading to a yellowish TiO₂ colloidal solution. Then, 10 mg of DHICA for 1.193 mL of TTiP were added just before neutralization with triethylamine (TEA) till pH reached 7. The solution turned brown just after DHICA addition. Finally, the obtained suspension was sealed within a Teflon recipient (the liquid volume corresponding to 75% of the whole), placed into a circulating oven and kept at 120 °C for 24 h. This sample will be named in the following as TiO₂-DHICA_{ti}. TiO₂-DHICA_{ti} nanoparticles recovered after hydrothermal treatment were submitted to oxidation by exposure to an oxidizing environment, produced by equilibration of the atmosphere with an ammonia solution (28% to 7% NH₃ in H₂O) in a sealed camera at 1 atm, at controlled temperature (25–40 °C). Exposure times varied in the range 2 to 18 h. These samples will be named as TiO₂-DHICA_{polym}.

Risultati e discussion

Mechanisms of TiO₂ driven DHICA polymerization, is described in Fig. 1a. In detail, the mechanism involves: (1) DHICA exchanges acetic acid onto TiO₂-sol, and interacts with the Ti⁴⁺ ions on the surface to form a visible-light absorbing surface complex; (2) single electron transfer from DHICA to the conduction band of TiO₂ occurs under visible-light irradiation, leaving the hole localized on DHICA to form a semiquinone radical species; (3) the indole polymerization; (4) oxygen driven electron transfer occurs, replenishing the Ti⁴⁺ state; and (5) further electron and proton transfers aid the conversion of some catechol functions into carboxy groups thus completing the entire catalytic cycle. DHICA polymerization to eumelanin was confirmed by EPR spectrum of nanostructures (Fig. 1b), showing a single central symmetric peak at a g factor value of 2.0035 ± 0.0004, which is typical of carbon centered radicals in melanin backbone.

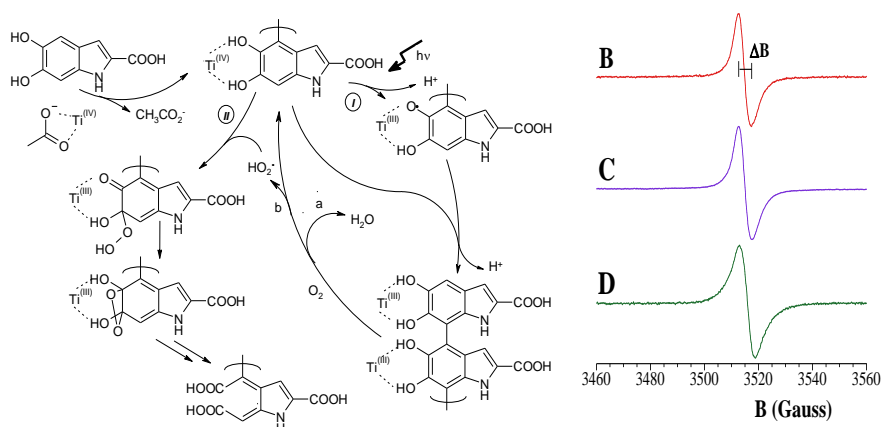


Figure 1. (a) Schematic Mechanism for TiO₂-sol Promoted DHICA Oxidation, (b) EPR spectra of TiO₂-DHICA_ti (B) TiO₂-DHICA_polym (C) and DHICA-melanin (D) nanostructures.

Actually, both organic and inorganic phases strongly affect each other during in-situ formation, as far as it concerns both morphology and microstructure. DHICA polymerization onto TiO₂ changes final morphology of TiO₂ nanostructures, as shown by TEM micrographs (Fig. 2). Furthermore, narrower ΔB values than bare melanin, driven from EPR spectra indicate a different spatial distribution of radical species within the hybrids, suggesting that the presence of TiO₂-sol modulates the melanin macromolecule organization, allowing an enhanced antimicrobial activity (Fig. 3).

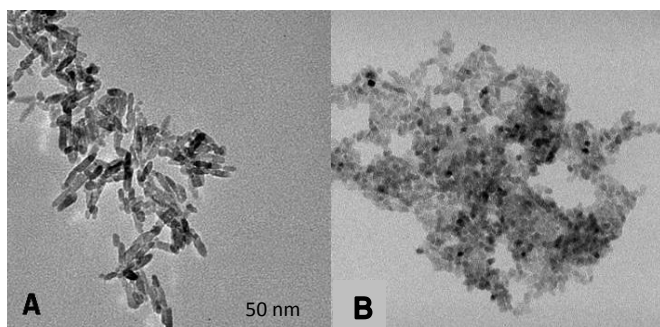


Figure 2. TEM micrographs of bare TiO₂ nanoparticles (A) and TiO₂-DHICA nanostructures (B).

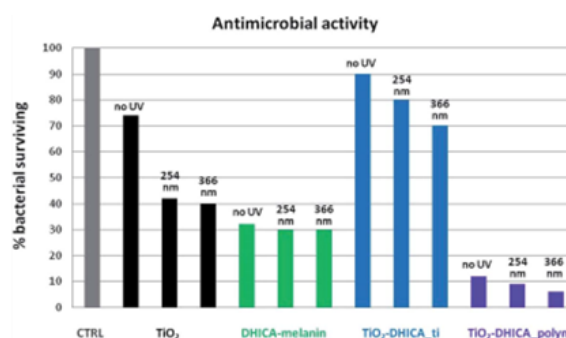


Figure 3. Antimicrobial activity

Bibliografia

- [1] Vitiello, G.; Pezzella, A.; Zanfardino, A.; Varcamonti, M.; Silvestri, B.; Costantini, A.; Branda, F.; Luciani, G. *Journal of Materials Chemistry B* 2015, 3, 2808-2815.
- [2] Vitiello, G.; Pezzella, A.; Calcagno, V.; Silvestri, B.; Raiola, L.; D'Errico, G.; Costantini, A.; Branda, F.; Luciani, G. *Journal of Physical Chemistry C* 2016, 120, 6262-6268.

Complessi diisonitrilici di platino(II) – sintesi, reattività e attività catalitica nell'idroarilazione di alchini

Paolo Sgarbossa¹, Roberta Bertani¹, Andrea Biffis², Mirto Mozzon¹, Cristina Tubaro², Daniele Vicenzi², Riccardo Zecchin²

¹ Università di Padova, Department of Industrial Engineering, via Marzolo 9, 35131, Padova, Italy

²Università di Padova, Department of Chemical Sciences, via Marzolo 1, 35131, Padova, Italy

paolo.sgarbossa@unipd.it

Keywords: Complessi di platino(II), diisonitrili, idroarilazione di alchini, catalisi

I leganti isonitrilici sono stati ampiamente studiati in passato come leganti con interessanti proprietà elettroniche. Sono note ad esempio la forte capacità σ -donatrice e π -accettrice [1], che ne hanno fatto una classe di fondamentale importanza in chimica di coordinazione. Nonostante ciò, tali leganti hanno trovato raramente applicazione in sistemi catalitici. [2] Alcuni tentativi fatti per aumentare la stabilità dei loro complessi metallici di transizione furono rivolti principalmente allo sfruttamento dell'effetto chelante con leganti che disponessero di due gruppi coordinanti (di-isonitrili), come riportato per la prima volta da Angelici et al. [3]. In questo caso, i leganti di-isonitrilici sono stati ottenuti attraverso una lunga serie di passaggi con l'uso di specie altamente reattive e con rese finali molto basse. Più recentemente Naik et al. Hanno sviluppato un approccio a singolo passaggio che sfrutta l'equilibrio tra ossazolo e isonitrile-alcossido per apertura dell'anello eteroatomico in presenza di una base in solvente aprotico. [4] Seguendo questa logica, abbiamo sintetizzato e caratterizzato una serie di ligandi di-isonitrilici chelante, variando il ponte tra le due funzioni $-N\equiv C$. Essi sono stati applicati alla sintesi dei complessi sia di Pt(II) che di Au(I) studiandone la reattività verso ammine e l'attività catalitica in reazioni di idroarilazione di alchini.

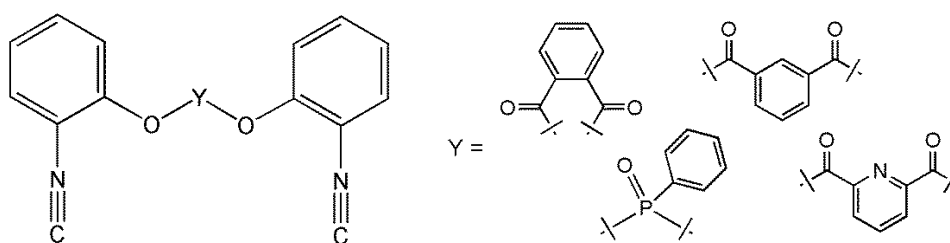


Figura 1. Leganti di-isonitrilici

Bibliografia

- [1] (a) N.A. Bokach et al., *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2946; (b) R.A. Michelin et al., *Coord. Chem. Rev.* 218 (2001) 75.
 [2] M. Liu et al., *Org. Lett.* 13 (2011) 1102 and references therein.
 [3] R.J. Angelici et al., *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2178.
 [4] (a) A. Naik et al., *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 1924; (b) A. Naik et al., *Chem. Commun.* 46 (2010) 4475.

Synthesis, crystal structure, molecular modeling and cytotoxicity of triphenylphosphane Pt(II) complexes containing biologically active natural polyphenols

Maria Michela Dell'Anna,^{*1} Valentina Censi,¹ Benedetta Carrozzini,² Rocco Caliandro,² Nunzio Denora,³ Massimo Franco,³ Daniele Veclani,⁴ Andrea Melchior,⁴ Marilena Tolazzi,⁴ and Piero Mastroianni¹

¹ DICATECh, Politecnico di Bari, via Orabona, 4 I-70125, Bari, Italy

² Institute of Crystallography CNR, via Amendola, 122/o I-70126, Bari, Italy

³ Department of Pharmacy, University of Bari, via Orabona, 4 I-70125, Bari, Italy

⁴ Dipartimento Politecnico di Ingegneria e Architettura, Laboratori di Tecnologie Chimiche, University of Udine, via del Cotonificio 108, I-33100 Udine, Italy

mariamichela.dellanna@poliba.it

Keywords: Platinum(II) complexes; Cytotoxic activity; Natural Polyphenols; Flavonoids; DFT.

Introduction

The discovery of antiproliferative activity of cisplatin by Rosenberg et al. [1] in 1965 contributed to the development of cancer chemotherapy. Today cisplatin is a widely used drug in chemotherapy, but its applicability has many disadvantages, as it causes many severe side effects including: nephrotoxicity, neurotoxicity, myelotoxicity, hematological toxicity and gastrointestinal reactions.

Recently, the antitumor activity of dietary flavonoids, comprising a massive group of polyphenolic compounds [2] universally distributed in the plant kingdom, has been reviewed [3]. All these considerations prompted us to check whether platinum complexes of natural polyphenols would exhibit synergic cytotoxic activity.

Phosphane ligands with hydrophobic character have been shown to increase in some cases the cytotoxicity of their platinum complexes, possibly by enhancing the cellular membrane transfer process [4]. In this framework, we started a project aiming at preparing new platinum complexes containing triphenylphosphane as carrier ligand and flavonolates or natural polyphenolates as leaving groups. Herein, we report on the synthesis, characterization, cytotoxicity and DFT studies of *cis*-[Pt(PPh₃)₂(que)] (**1**, que = dianion of quercetin), *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-Hfl)]Cl (**2**, 3-Hfl = monoanion of 3-hydroxyflavone), and *cis*-[Pt(PPh₃)₂(etga)] (**3**, etga = dianion of ethyl gallate).

Material and methods

Synthesis of **1**, and **3**.

A solution of KOH (2.90 mmol, 162.7 mg) in ethanol (7.0 mL) kept at 40°C was added dropwise to a clear yellow solution of *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂] (1.45 mmol, 1.149 g) and quercetin or ethyl gallate (1.45 mmol) in CH₂Cl₂ (80 mL) at room temperature under stirring. After overnight stirring at room temperature, the resulting dark orange reaction mixture was filtered (in order to remove KCl) and dried under reduced pressure. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL) and added of n-hexane (30 mL), which caused the formation of a red-orange (**1**) or a yellow (**3**) precipitate. This solid was filtered after overnight cooling at 4°C, washed with n-hexane (3 x 10 mL) and dried under vacuum.

Synthesis of **2**.

A solution of KOH (0.64 mmol, 35.9 mg) in ethanol (4.5 mL) kept at 40 °C was added dropwise to a clear yellow solution of *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂] (0.64 mmol, 506.0 mg) and 3-hydroxyflavone (0.64 mmol, 152.5 mg) in CH₂Cl₂ (40 mL) at room temperature under stirring. After overnight stirring at room temperature, the reaction mixture was filtered to remove KCl and the resulting orange solution was concentrated to 2 mL under reduced pressure and added of ethanol (10 mL). Addition of pentane (30 mL) caused the precipitation of an orange solid from the solution. The solid was washed with n-pentane (3 x 10 mL) and dried under vacuum. Yield: 0.403 g, 63.5 %. Anal. Calcd. for **2**, C₅₁H₃₉O₃P₂PtCl: C, 61.68; H, 3.93. Found: C, 61.09; H, 4.18. Mp=219.1°C (dec)..

Results and discussion

The coordination modes of deprotonated quercetin, 3-hydroxyflavone and ethylgallate to platinum(II) were determined in solution by NMR spectroscopy and in the solid state by X-ray diffraction (Figure 1). Biological assays carried out on complexes **2** and **3** indicate that these compounds did not show higher cytotoxicity compared to cisplatin for the considered cell lines (U87 and MCF-7). Theoretical calculations confirm that the studied complexes easily release their biologically active ligand in solution (Figure 2), thus suggesting a possible origin of the fact that their cytotoxicity is at least similar to that of their natural leaving groups.

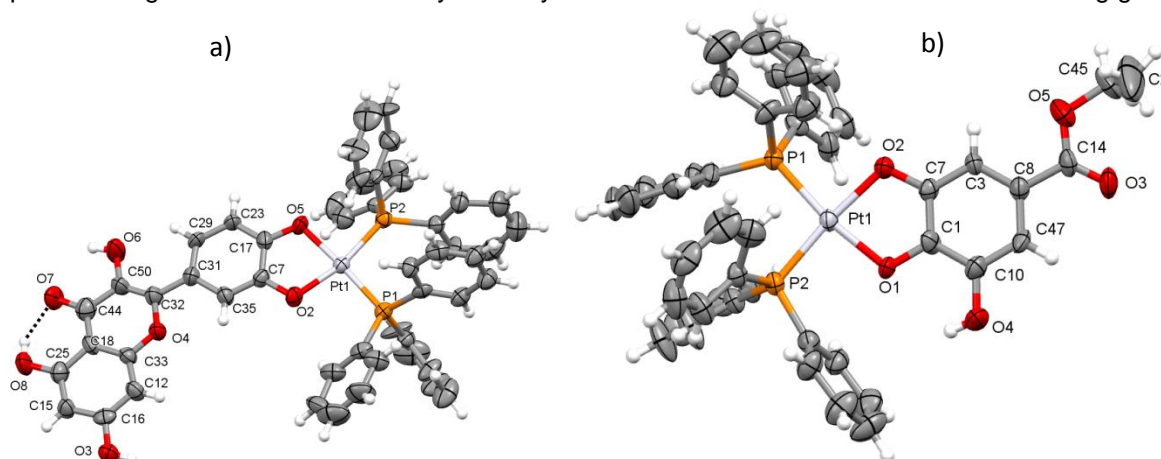


Figure 1. ORTEP drawing of a) **1** and b) **3**, by using ellipsoids at 50% probability level.

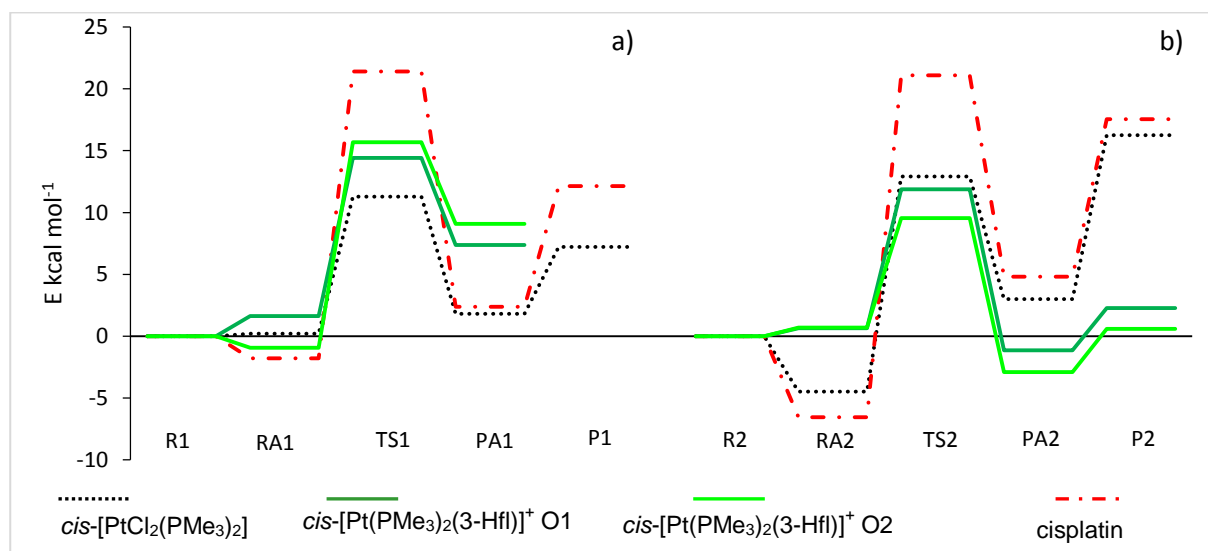


Figure 2. Activation energy profiles of: a) the first and b) the second step of the hydrolysis reaction of $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(3\text{-Hfl})]^+$ (both O1 and O2 paths), $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ and cisplatin in PCM water.

References

- [1] B. Rosenberg, L. Van Camp, T. Crigas, *Nature* 205, 698-699 (1965).
- [2] J.B. Harborne and C.A. Williams, *Phytochemistry* 55, 481-504 (2000).
- [3] R.F.V. de Souza, W.F. De Giovanni, *Redox Rep.* 9, 97-104 (2004).
- [4] A. Medrano, S. M. Dennis, A. Alvarez-Valdés, J. Perles, T. McGregor Mason, A. G. Quiroga, *Dalton Trans.* 44, 3557–3562 (2015).

Studio teorico della reattività di complessi antitumorali di Pt(II)

Andrea Melchior,¹ Daniele Veclani,¹ Marilena Tolazzi,¹
 Maria Michela Dell'Anna,² Piero Mastroilli²

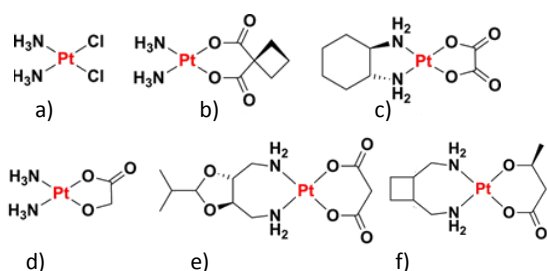
¹ Dipartimento Politecnico di Ingegneria e Architettura, Laboratori di Tecnologie Chimiche
 Università di Udine, via del Cottonificio 108, I-33100 Udine, Italy
²DICATECh, Politecnico di Bari, via Orabona, 4 I-70125, Bari, Italy

andrea.melchior@uniud.it

Keywords: platino(II), cisplatin, calcoli teorici

Introduzione

Il cisplatin (Schema 1-a) viene utilizzato da oltre 30 anni per il trattamento di vari tipi di tumori. Nonostante l'efficacia in vari trattamenti, il cisplatin ha presentato numerosi e gravi effetti collaterali oltre che resistenza intrinseca o acquisita del tumore al trattamento. Per superare questi ostacoli, una numerosi complessi di Pt(II) sono stati sintetizzati e testati, tuttavia solo alcuni hanno raggiunto l'approvazione come farmaci (Schema 1) [1]. Con buona certezza si ritiene, specie per il cisplatin, che il meccanismo d'azione sia costituito da: a) internalizzazione del farmaco per diffusione attraverso la membrana citoplasmatica e tramite trasporto attivo; b) attivazione intracellulare mediante idrolisi del legante uscente (es. Cl⁻ per cisplatin) per formare il monoacqua o diacqua-derivati; c) coordinazione di queste ultime specie (in particolare il monoacqua complesso) al DNA per formare il mono-addotti, d) formazione di crosslink nel DNA che portano a una distorsione della sua struttura e successivamente alla morte della cellula.



Schema 1. Complessi di Pt(II) attualmente approvati come chemioterapici:

a) cisplatin, b) carboplatin, c) oxaliplatin, d) nedaplatin, e) heptaplatin, f) lobaplatin [1]

L'attivazione per idrolisi (b) è un stadio particolarmente importante dato che è stato dimostrato che è il processo più lento [2] e quindi determinante la cinetica del processo complessivo.

Negli ultimi anni numerosi studi teorici sono stati condotti per caratterizzare la cinetica di reazione di cisplatin e altri derivati al fine di ottenere utili correlazioni struttura-proprietà e guidare la progettazione di nuovi farmaci [3] (e riferimenti ivi contenuti). In tutti questi lavori, metodi quantomeccanici (in particolare la teoria del funzionale della densità, DFT) sono stati applicati per la caratterizzazione di reagenti, prodotti e stati di transizione di complessi di Pt(II) [3]. Alcuni lavori si sono focalizzati sulla capacità predittiva dei parametri di attivazione e sull'effetto dei leganti non labili sulla velocità di idrolisi [4]. Altri studi ancora hanno applicato metodi dinamici per lo studio dell'idratazione cisplatin [5] dato che questo fattore è importante per una corretta modellizzazione delle reazioni in soluzione.

In questo contributo vengono introdotti alcuni recenti risultati sul tema [3,5] e presentata una recente applicazione allo studio di complessi fosfinici Pt(II) in cui il legante uscente è un polifenolo naturale (3-idrossiflavone ed etil gallato). Tali composti naturali sono noti per l'azione antiossidante e hanno anche dimostrato azione antiproliferativa [6]. Quindi la loro combinazione in un complesso di Pt(II) può quindi potenzialmente dare origine a un farmaco con azione sinergica [7].

Metodi computazionali

L'idrolisi di cis-[Pt(PMe₃)₂(etga)], cis-[Pt(PMe₃)₂(3-Hfl)]⁺ è stata studiata mediante calcoli DFT con protocollo analogo a quanto impiegato in rif. [3]. I gruppi fenilici sono stati sostituiti da metili per convenienza computazionale. L'effetto del solvente è stato introdotto come continuo polarizzabile (PCM) [57]. Le energie di attivazione ottenute sono state comparate con quanto ottenuto per cis-[PtCl₂(PMe₃)₂] (composto privo di attività citotossica) e cisplatin.

Risultati

Sono state ottenute le geometrie dei complessi studiati, degli stati di transizione e dei prodotti. A titolo d'esempio, in Figura 1 si riportano i cammini per la prima idrolisi di $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(3\text{-Hfl})]^+$. I dati strutturali calcolati sono in ottimo accordo con quelli disponibili dagli esperimenti (vd. OC6). I principali risultati sono: i) per $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{etga})]$ l'idrolisi produce un idrosso-complesso che reagisce rapidamente per dare il di-idrosso derivato. Questi composti sono poco reattivi per la coordinazione al DNA, quindi limitano l'efficacia del farmaco [4c]; ii) l'energia di attivazione della seconda idrolisi di $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{etga})]$ è minore della prima (e \ll cisplatin), quindi il complesso è soggetto a rapida conversione nel prodotto poco reattivo; iii) per $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(3\text{-Hfl})]^+$, nella prima idrolisi si può formare sia il mono-acqua- che l'idrosso-derivato a seconda dell'apertura; iv) la seconda idrolisi di $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(3\text{-Hfl})]^+$ ha un'energia di attivazione minore della prima quindi, anche in questo caso, una rapida degradazione del farmaco e la formazione del poco reattivo prodotto finale monoacquo-monoidrosso può essere favorita.

Sulla base dei dati ottenuti, si può prevedere un'assenza di effetto sinergico di questi candidati farmaci, che effettivamente non è stato osservato nei test in vitro (vd. OC6). Inoltre, il confronto con i risultati per cisplatin, $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ e in letteratura [3], suggerisce che la sostituzione della fosfina con un N-donatore potrebbe favorire un accumulo maggiore efficacia.

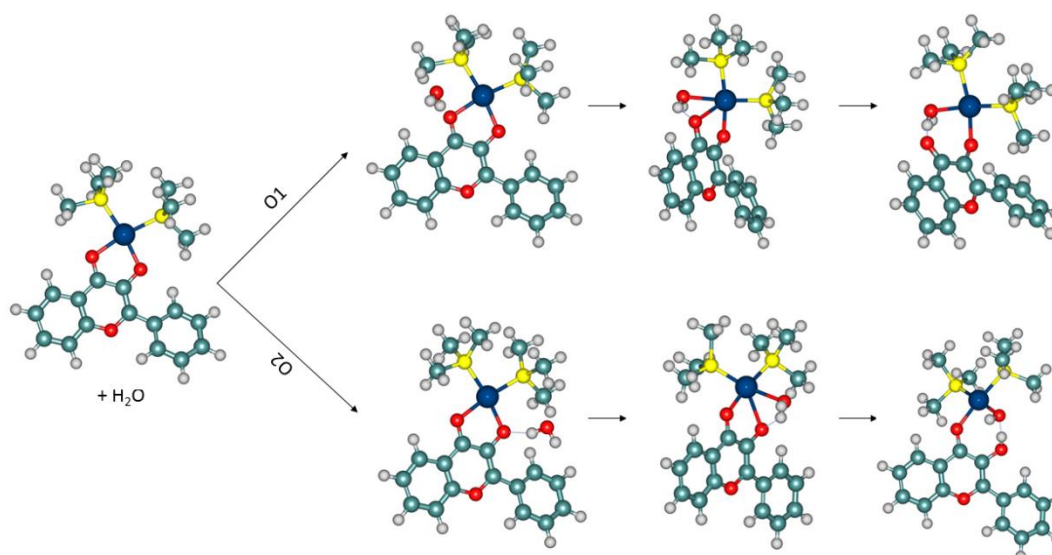


Figura 1 Prima idrolisi di $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(3\text{-Hfl})]^+$.

Bibliografia

- [1] T.C. Johnstone, K. Suntharalingam, S.J. Lippard, Chem. Rev. 116, 3436–3486, (2016)
- [2] E. R. Jamieson, S. J. Lippard, Chem. Rev., 99 (9), 2467-2498 (1999)
- [3] A. Melchior, E. S. Marcos, R. R. Pappalardo, J. M. Martínez Theor. Chem. Acc. 128, 627–638 (2011)
- [4] Zimmermann, T.; Leszczynski, J.; Burda, J. V. J. Mol. Model. 17, 2385–2393 (2011), b) M.F.A. Lucas, M. Pavelka, M. E. Alberto, N. Russo, J. Phys. Chem. B 113, 831–838, (2009); b) J. Phys. Chem. B 2009, 113, 14473–14479 (e riferimenti contenuti); c) M. E. Alberto, V. Butera, N. Russo Inorg. Chem. 50, 6965–6971 (2011).
- [5] a) A. Melchior, J.M. Martínez, R. R. Pappalardo, E. S. Marcos, J. Chem. Theory Comput. 9, 62–4573 (2013); b) A. Melchior, M. Tolazzi, J.M. Martínez, R. R. Pappalardo, E. S. Marcos, J. Chem. Theory Comput. 2 11, 1735–1744 (2015); c) J. K. C. Lau, B. Ensing, B. Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 10348–10355 (2010).
- [6] R.F.V. de Souza, W.F. De Giovanni, Redox Rep. 9 97-104, (2004)
- [7] K. Mitra, S. Gautam, P. Kondaiah, A.R. Chakravarty, Angew Chem Int Ed. 54(47), 13989-93, (2015)

OC8

Analisi spettroscopica *in-vitro* degli effetti indotti da farmaci chemioterapici su colture cellulari primarie

Simona Sabbatini¹, Romina Rocchetti,² Lisa Vaccari,³ Elisa Mitri,³
Carla Conti,¹ Elisabetta Giorgini²

¹ Dipartimento SIMAU, ²DiSVA Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche,
60131 Ancona, Italia

³Elettra-Sincrotrone Trieste, Strada Statale 14, Km163.5, 34149 Basovizza Trieste Italia
s.sabbatini@univpm.it

Keywords microspettroscopia FTIR, carcinoma squamocellulare, stress termico e ossidativo.

Introduzione

I tumori maligni che colpiscono il cavo orale rappresentano circa il 10% di tutte le neoplasie del corpo umano; nella maggior parte dei casi originano dall'epitelio di rivestimento, ma possono provenire anche da altre zone come gli epiteli ghiandolari o le ossa della mandibola e del palato duro. Fra le forme tumorali che colpiscono l'epitelio di rivestimento del cavo orale, il carcinoma squamocellulare (Oral Squamous Cells Carcinoma, OSCC), è il più diffuso ed aggressivo. La ricerca, è da tempo orientata nello sviluppo di nuove terapie, che abbiano pochi effetti collaterali e che consentano di ridurre la massa tumorale, distruggendo selettivamente le cellule neoplastiche. In tale contesto, la chemioterapia riveste un ruolo fondamentale, in quanto determina effetti citotossici sulle cellule tumorali, inducendone sia l'inibizione della crescita che la morte [1].

La microspettroscopia FTIR viene utilizzata con successo per studiare cellule e tessuti tumorali; dall'analisi dei profili spettrali, e di specifici rapporti di banda, infatti, è possibile rilevare interessanti modifiche riconducibili al metabolismo lipidico, alle diverse conformazioni del DNA, al contenuto e al folding proteico. Recentemente, inoltre, lo sviluppo di speciali celle microfluidiche, biocompatibili e trasparenti alla radiazione infrarossa, ha consentito di ampliare il campo di applicazione di questa tecnica spettroscopica allo studio di colture cellulari *in vitro*, mantenute in soluzione fisiologica durante l'analisi e non sottoposte a nessun tipo di trattamento o fissaggio [2,3].

In questo lavoro, la microspettroscopia FTIR viene utilizzata, per la prima volta, per l'analisi *in vitro* di una coltura cellulare primaria di carcinoma squamocellulare umano di grado 3 (OSCC_G3) trattata con due distinti chemioterapici (Cisplatino e 5-Fluorouracile) a diverse concentrazioni e a differenti tempi di esposizione, per valutare gli effetti citotossici indotti dalla chemioterapia e i relativi processi biologici.

Materiali e metodi

La coltura primaria utilizzata per lo studio è stata ottenuta dalla biopsia di un carcinoma squamocellulare di grado 3 (OSCC_G3) prelevato dalla lingua di un paziente maschio di 50 anni. Tale coltura è stata fatta aderire in una fiasca (T-25), in DMEM F-12 e FBS (siero bovino fetale) al 10%, addizionati di 50 µg/ml di gentamicina, e mantenuta in coltura a 37°C in incubatore con atmosfera umidificata al 5% di CO₂.

Per determinare la vitalità cellulare, è stato impiegato un test colorimetrico in grado di stimare la quantità di cellule vitali in una popolazione cellulare, mentre, per valutare il grado di apoptosi delle cellule trattate con i chemioterapici e la loro concentrazione è stato utilizzato il Kit con l'Annexina V. La coltura primaria è stata impiegata per generare tre gruppi sperimentali: il primo trattato con il Cisplatino (CIS_OSCC_G3), il secondo con il 5-Fluorouracile (5-FU_OSCC_G3), e il terzo non trattato, utilizzato come gruppo di controllo (CTRL_OSCC_G3). Per l'analisi FTIR, condotta presso la beamline SISSI di Elettra-Sincrotrone di Trieste, da ciascun campione sono stati prelevati 5 µl di sospensione cellulare e caricati in un dispositivo microfluidico X-ARP 3100/10 in CaF₂, appositamente costruito in sede (microscopio Hyperion 3000 Vis-IR-HgCdTe, interferometro Vertex 70) [4].

Gli spettri IR sono stati acquisiti in trasmissione, nel range spettrale 4000 - 800 cm⁻¹ (256 scansioni, risoluzione spettrale di 4 cm⁻¹).

Risultati e discussione

Al fine di valutare la variazione dei cicli metabolici delle macromolecole in seguito al trattamento con chemioterapici, per ogni gruppo sperimentale, sono stati calcolati i seguenti rapporti di banda: Lipidi/Cell Mass; Proteine/Cell Mass; PhI/Cell Mass; PhII/Cell Mass, e DNA/Cell Mass. In particolare, in seguito al trattamento con il Cisplatino, sono stati osservati un aumento della componente lipidica e del contenuto proteico ed una netta riduzione sia dei fosfati che degli acidi nucleici; con il 5-Fluorouracile sono stati riscontrati andamenti analoghi, ma in tempi più lunghi.

L'analisi condotta sugli spettri medi in derivata seconda di ogni campione sperimentale, ha evidenziato modifiche significative soprattutto nell'intervallo $1350-920\text{ cm}^{-1}$, che include le principali vibrazioni dei gruppi fosfato degli acidi nucleici (stretching asimmetrico, PhI, e simmetrico, PhII, dei gruppi PO_2^-) e le bande relative alle loro modifiche strutturali [5]. Nei suddetti spettri in derivata seconda, infatti, sono state facilmente individuate le bande a 1206 , 1222 , 1020 , 935 e 914 cm^{-1} , tutte riconducibili al processo di apoptosi conseguente al trattamento chemioterapico (Fig.1).

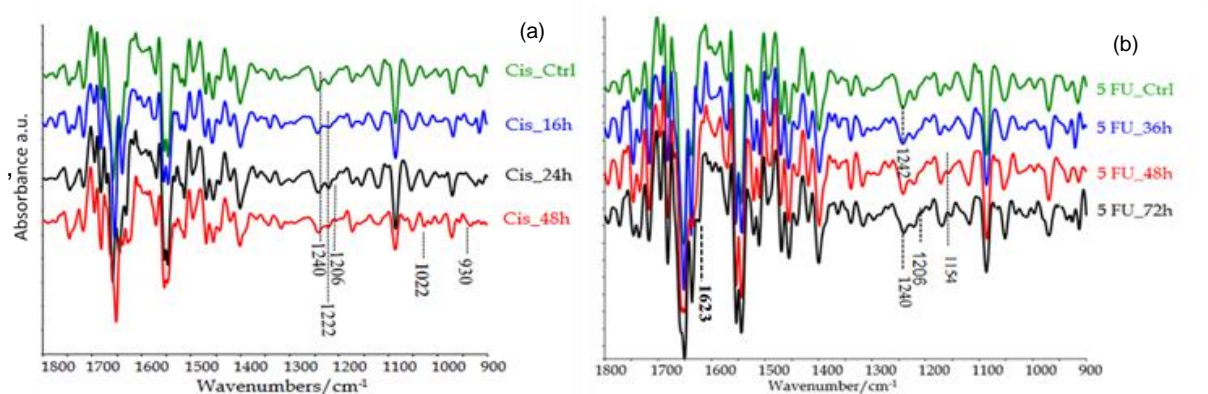


Figura 1. Spettri medi in derivata seconda di OSCC_G3 trattati con cisplatino (a) e 5-fluorouracile (b).

Le informazioni relative alla struttura secondaria delle proteine sono state ricavate dalle bande dell'Amide I e II (rispettivamente a ~ 1650 e $\sim 1555\text{ cm}^{-1}$) e l'andamento spettrale si è mostrato simile per entrambi i chemioterapici. Inoltre, le bande a 1044 , 1020 e 935 cm^{-1} , relative all'aumento della forma metilata del DNA (Z-DNA) insieme alla banda a 914 cm^{-1} , indice di una ridotta attività cellulare, hanno confermato quanto riportato in letteratura circa la riduzione del contenuto di DNA, in seguito alla sua frammentazione, come uno degli effetti più importanti del trattamento con chemioterapici [6].

Bibliografia

- [1] B.B. Wu, Y.P. Gong, X.H. Wu, Y.Y. Chen, F.F. Chen, L.T. Jin, B.R. Cheng, F. Hu, B. Xiong, *Journal of Translational Medicine*, 13, 1-8, (2015)
- [2] E. Giorgini, P. Balercia, C. Conti, P.Ferraris, S. Sabbatini, C. Rubini, G. Tosi, *Journal of Molecular Structures*, 1051, 226-232, (2013)
- [3] L. Vaccari, G. Birarda, L. Businaro, S. Pacor, G. Greci, *Anal. Chem.* 84, 4768-4775 (2012)
- [4] G. Birarda, G. Greci, L. Businaro, B. Marmioli, S. Pacor, F. Piccirilli, L. Vaccari, *Vibrational Spectroscopy*, 53, 6-11 (2010)
- [5] E. Giorgini, S. Sabbatini, C. Conti, C. Rubini, R. Rocchetti, M. Re, L. Vaccari, E. Mitri, V. Librando, *Journal of Biomedical Optics*, 20,12, 125003-1(2012)
- [6] A.L.M. Batista de Carvalho, M. Pilling, P. Gardner, J. Doherty, G Cinque, K. Wehbe, C. Kelley, L.A. E. Batista de Carvalho, M.P.M. Marques, *Faraday Discussion*, 9298, 1-26 (2016).

OC9

Solid state investigation and characterization of a Nepadutant precursor: polymorphic and pseudopolymorphic forms of MEN11282

Patrizia Rossi¹, Paola Paoli¹, Laura Chelazzi²,
Maria Altamura³, Valentina Fedi³, Danilo Giannotti⁴

¹Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Firenze, Via S. Marta 3, 50139 Firenze Italy

²Centro di Cristallografia Strutturale (CRIST), Università di Firenze, via della Lastruccia 3, 50019 Sesto. F.no, Firenze, Italy

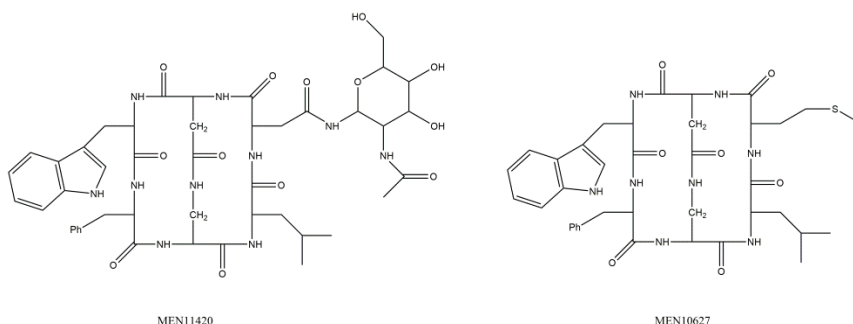
³Menarini Ricerche S.p.A., via Sette Santi 3, 50131 Firenze, Italy

⁴Menarini Ricerche S.p.A., Via Livornese 897, 56122 Pisa, Italy

Keywords: Nepadutant precursor, solid state investigation, polymorph and pseudopolymorph.

Nepadutant (MEN11420, [Asn(β -D-GlcNAc)-Asp-Trp-Phe-Dap-Leu]cyclo(2 β -5 β)) is a fully synthetic bicyclic glyco-hexapeptide, developed in Menarini, currently in phase II clinical trials in infants with colics. It acts as a potent and selective antagonist at the human tachykinin NK-2 receptor (hNK-2), being the latter a target for important chronic diseases at respiratory, gastrointestinal and genitourinary level.¹

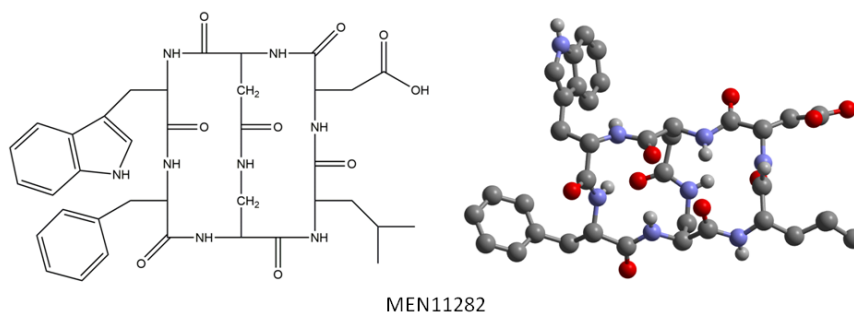
MEN11420, which is the glycosylated analogue of MEN10627 [cyclo(Met-Asp-Trp-Phe-Dap-Leu)cyclo-(2 β -5 β)] (one of the most potent antagonist at the tachykinin NK-2 receptor), was synthesized to circumvent the low bioavailability of the latter due to its extremely poor water solubility.



The structures of MEN10627ⁱⁱ and MEN11420ⁱⁱⁱ were determined by NMR spectroscopy in CD₃CN and DMSO-d₆ solution, respectively, and show, in agreement with the hypothesis behind the rational design of these conformationally constrained bicyclic hexapeptides, that in both cases the cyclic polypeptide adopts a single backbone conformation which contains a double β -turn arrangement, a key feature for binding the hNK-2 receptor.^{iv} In addition, MEN10627 shows an almost identical conformation in the solid state as provided by single crystal X-ray diffraction (SCXRD).²

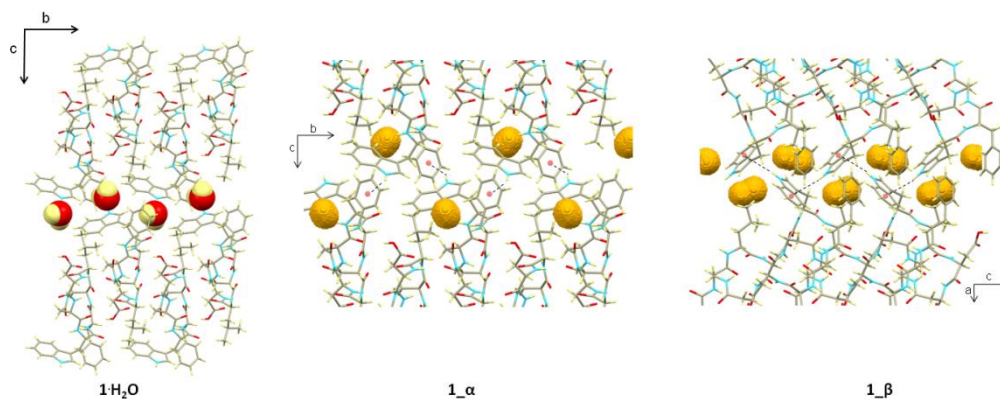
As for the side chains departing from the hexapeptide backbone, special attention deserves those of the Trp-Phe sequence in view of the major role played by this dipeptide in the binding interactions with the NK-2 receptor.⁴ MD refinement of the NMR data (DMSO solution) suggests in MEN11420 the formation of a hydrophobic pocket with the indolyl and phenyl rings belonging to the Trp-Phe active sequence. As for MEN10627, in the solid state the two aromatic rings are perpendicular to each other, with the Trp³ side chain showing an eclipsed conformation, compared to the *trans* one observed in solution (NMR data). This different behavior is not surprising giving that side chains have in general a larger conformational freedom with respect to a cyclic backbone. In addition, their conformations can be biased by intermolecular interactions, as suggested by the authors for MEN10627, where, in the solid state, the Trp³ ϵ NH atom is involved in H-bonds with a symmetry related molecule.

In this context it appears interesting to gain further structural evidences about MEN11420-related molecules, such as MEN12282 (1 hereafter), a reaction intermediate of the former, bearing an Asp residue instead of the Asn(β -D-GlcNAc) moiety.



During the solid state investigation of **1** a monohydrate (**1**·H₂O) and two different anhydrous forms, namely **1**_α and **1**_β, were identified and characterized by single crystal (**1**·H₂O) and powder (**1**_α and **1**_β) X-ray diffraction (XRPD). The molecular and crystal structure of all the crystalline forms have been discussed and compared to the literature data above cited. In particular the 3D arrangement of the Trp-Phe active sequence has been examined with respect to the intermolecular contacts found in **1**·H₂O, **1**_α and **1**_β which can provide indirect hints about its ability to form intermolecular contacts. Additional information on the conformational space available to the Trp-Phe dipeptide were obtained from molecular dynamics simulations and quantum mechanical methods.

Furthermore the existence of different crystalline forms of **1** appears very important giving that in most cases pharmaceutical molecules are handled as solids during the manufacturing process and their physical or chemical properties usually depend significantly on the solid form.^v In this context, the occurrence of polymorphs and pseudo-polymorphs of **1** prompted us to investigate the environmental changes that promote solid-solid transformations between these different solid forms. Hence phase stability and transitions between the different polymorphs (**1**_α and **1**_β) and pseudopolymorphs (**1**·H₂O versus **1**_α and **1**_β) were studied by coupling XRPD experiments and differential scanning calorimetry (DSC). A mechanism of the dehydration-hydration process leading from **1**·H₂O to **1**_α and backwards has been proposed on the basis of the corresponding crystal lattices. At the same time, the packing motive of the anhydrous phase **1**_β offers hints to account for the observed stability of this form towards hydration.



References

- ¹ Maggi, C.A.; Patacchini, R.; Rovero, P.; Giachetti, A. *J. Auton. Pharmacol.* **1993**, *13*, 23-93.
- ² Pavone, V.; Lombardi, A.; Nastri, F.; Saviano, M.; Maglio, O.; D'Auria, G.; Quartara, L.; Maggi, C.A.; Pedone, C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 987-994.
- ³ Weißhoff, H.; Nagel, T.; Hänsicke, A.; Zschunke, A.; Mügge, C. *FEBS Letters* **2001**, *491*, 299-304.
- ⁴ Giolitti, A.; Cucchi, P.; Renzetti, A. R.; Rotondaro, L.; Zappitelli, S.; Maggi, C. A. *Neuropharmacol.* **2000**, *39*, 1422-1429.
- ⁵ a) Rossi, P.; Macedi, E.; Paoli, P.; Bernazzani, L.; Carignani, E.; Borsacchi, S.; Geppi, M. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 2441-2452; b) Paoli, P.; Rossi, P.; Macedi, E.; Ienco, A.; Chelazzi, Bartolucci, G.L.; Bruni, B. *Cryst. Growth Des.*, **2016**, *16*, 789-799.

OC10

Studio di dinamica molecolare dell'adsorbimento di proteine su differenti facce cristallografiche di TiO₂ anatasio

Giuseppina Raffaini, Fabio Ganazzoli

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica 'G. Natta', Politecnico di Milano, Italia

giuseppina.raffaini@polimi.it

Keywords: Dinamica molecolare; adsorbimento di proteine; TiO₂ anatasio

Introduzione

I biomateriali di *terza*-generazione sono materiali designati a stimolare specifiche risposte a livello molecolare. Il successo di un impianto nel corpo umano è condizionato dall'interazione biomateriale-proteine e successivamente dall'interazione cellule-proteine adsorbite. È importante studiare sia l'entità dell'interazione dell'adsorbimento di proteine sia i possibili cambi conformazionali, che possono avere luogo dopo adsorbimento indotti dalla superficie del biomateriale, perché questi possono influenzare la funzionalità delle proteine adsorbite, quindi la risposta cellulare. È importante descrivere a livello atomico [1] tramite metodi di Meccanica Molecolare (MM) e Dinamica Molecolare (MD) sia la superficie del biomateriale sia la proteina che interagisce con esso, seguendo tramite simulazioni MD la cinetica del processo di adsorbimento. A livello nanometrico è anche importante descrivere la rugosità e la topografia del biomateriale [2]. Una proteina biologicamente importante è l'albumina [1]; un biomateriale ampiamente utilizzato importante per il processo di osteointegrazione è l'anatasio [3,4].

Metodologia di simulazione

Come riportato in precedenti articoli [1-3], è già stato oggetto di studio l'adsorbimento dello stesso frammento di albumina su superfici idrofobiche (grafite, grafene, SWNT a diversa curvatura), su una superficie idrofilica amorfa di polivinilalcol, ed infine su superfici di polimorfi di TiO₂ (rutilo, anatasio e brookite). Usando lo stesso protocollo di simulazioni proposto [1,4] basato su metodi MM e MD, è stato studiato l'adsorbimento del frammento di albumina, riportato in Figura 1, su differenti facce cristallografiche dell'anatasio, in particolare la faccia (0 0 1), che espone gruppi idrossilici in superficie, la faccia (0 0 -1) che espone atomi di Titanio in superficie, la faccia (1 0 0) che espone atomi di ossigeno a ponte tra atomi di Titanio [4], ed infine la faccia (1 0 1), quella termodinamicamente più stabile e più comune, che espone sia gruppi idrossilici, sia atomi di Titanio, sia atomi di ossigeno a ponte tra atomi di Titanio (vedi Figura 1).

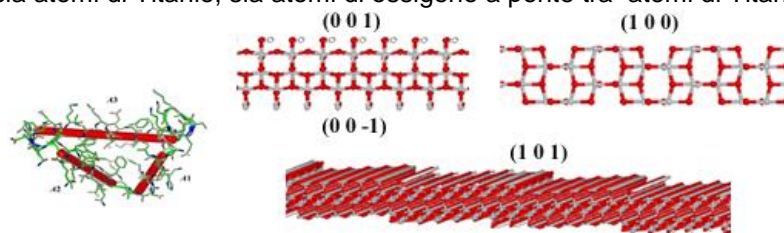


Figura 1 Struttura nativa del frammento di albumina considerato, e le diverse facce cristallografiche dell'anatasio studiate.

Risultati e discussione

1. Adsorbimento iniziale

Nello stadio d'interazione iniziale, seguendo il protocollo di simulazioni proposto [1-4], sono state considerate diverse geometrie d'interazione iniziali: Per tutte queste geometrie ottimizzate è stata calcolata l'energia d'interazione [1], qui definita come il costo energetico per staccare la proteina adsorbita, e l'energia di deformazione, qui definita come il costo energetico cui deve andare incontro il frammento proteico per rompere i legami a ponte di idrogeno intramolecolari, presenti nella struttura nativa, per massimizzare la

favorevole energia d'interazione. Come riportato in Figura 2 nello stadio di adsorbimento iniziale ancora [1-4] calcoliamo una dipendenza lineare tra energia d'interazione ed il numero di aminoacidi a contatto con la superficie. Risulta quindi meno favorito l'adsorbimento sulla faccia cristallografica (0 0 1), quella più idrofilica che espone gruppi idrossilici in superficie.

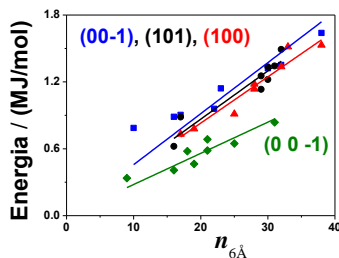


Figure 2. Andamento dell'energia d'interazione per lo stadio iniziale dell'adsorbimento.

1. Adsorbimento finale

È stato poi studiato lo stadio di adsorbimento finale dopo simulazioni MD a temperatura ambiente ed ottimizzazione della geometria assunta dalla proteina adsorbita quando lo stato di equilibrio è stato raggiunto. In Figura 3 è riportata la vista laterale e dall'alto dello stadio finale, a sinistra nel caso della superficie (0 0 1) e a destra nel caso della superficie (1 0 0).

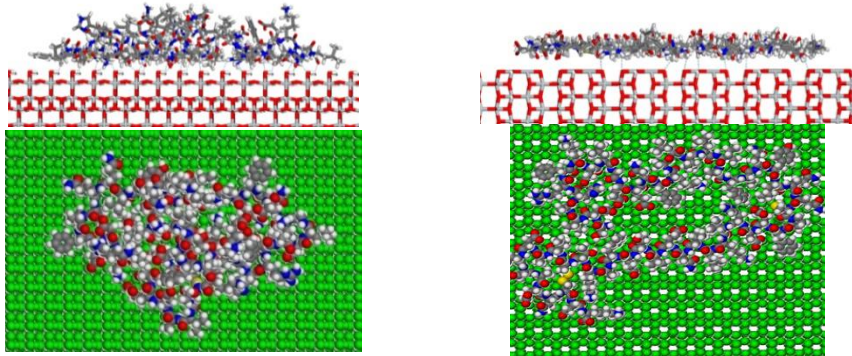


Figure 3 Stadio di adsorbimento finale sulla faccia ((0 0 1) e (1 0 0) di anatasio.

Anche nello stadio di adsorbimento finale si calcola una più favorevole energia d'interazione e maggior *spreading* superficiale sulle superfici più idrofobiche, la (0 0 -1), (1 0 0) e (1 0 1); minore energia d'interazione e minor *spreading* con maggior possibilità di formare legami a ponte di idrogeno con la superficie (0 0 1) più idrofilica. Le simulazioni MM e MD sono un utile strumento per capire fenomeni di adsorbimento superficiale [5-6], ed anche per descrivere l'effetto conformazionale sulle proteine adsorbite. Interessante osservare nello stadio di adsorbimento finale la disposizione ordinata tra parti di backbone paralleli per questa proteina *soft*, indotto dalla superficie cristallografica ordinata sottostante, come già osservato su grafite, teoricamente [1] e sperimentalmente [5].

Bibliografia

- [1] G. Raffaini, F. Ganazzoli Simulation Study of the Interaction of Some Albumin Subdomains with a Flat Graphite Surface, *Langmuir*, 19, 3403-3412 (2003).
- [2] G. Raffaini, F. Ganazzoli, Surface Topography Effects in Protein Adsorption on Nanostructured Carbon Allotropes, *Langmuir*, 29, 4883-4893 (2013).
- [3] G. Raffaini, F. Ganazzoli, Molecular modelling of protein adsorption on the surface of titanium dioxide polymorphs, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 370, 1444-1462 (2012).
- [4] G. Raffaini, L. Melone, C. Punta, Understanding the topography effects on competitive adsorption on a nanosized anatase crystal: A molecular dynamics study, *Chem. Commun.* 49 7581-7583 (2013).
- [5] T. Svaldo-Lanero, A. Penco, M. Prato, M. Canepa, R. Rolandi, O. Cavalleri, Nanopatterning by protein unfolding, *Soft Matter* 4, 965-67 (2008).

OC11

Il ruolo dei dicazioni molecolari nelle atmosfere planetarie

Stefano Falcinelli¹, Marzio Rosi¹, Fernando Pirani², Franco Vecchiocattivi¹

¹Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale, Università di Perugia, Via G.Duranti 93, 06125 Perugia, Italy

²Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy

stefano.falcinelli@unipg.it

Keywords: dicazioni, fotoionizzazione, radiazione di sincrotrone, atmosfere planetarie

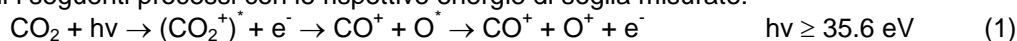
Introduzione

In generale, la chimica delle atmosfere planetarie è condizionata dal fatto che le molecole possono interagire con onde elettromagnetiche ad alta energia, quali radiazioni γ , X e fotoni ultravioletti (UV). Quando questo accade si può generare sia singola che doppia ionizzazione con formazione di specie ioniche che, nel caso dell'espulsione di due elettroni, vengono comunemente denominate dicazioni molecolari. Una volta formate, tali specie possono risultare instabili rispetto alla dissociazione in due frammenti carichi positivamente, producendo in generale ioni con singola carica dotati di elevata energia cinetica. Tale elevata energia traslazionale è dovuta all'intensa repulsione Coulombiana con cui i due frammenti elettricamente carichi si respingono dando luogo ad un processo dissociativo che va sotto il nome di "esplosione Coulombiana" [1]. Quando questo tipo di reazioni avvengono nelle alte atmosfere planetarie, gli ioni prodotti, essendo dotati di elevata energia cinetica dell'ordine di diversi elettronvolt, sono in grado di fuggire dalle rispettive atmosfere dato che posseggono un contenuto in energia traslazionale che supera il loro valore limite caratteristico di velocità di fuga. Per tale motivo, lo studio dei processi di doppia fotoionizzazione dissociativa di molecole di interesse atmosferico e astrochimico è di grande interesse per comprendere ciò che accade nelle ionosfere di vari pianeti del Sistema Solare come Marte, Venere e Titano (il più grande satellite di Saturno).

Metodo sperimentale e risultati

I processi di doppia fotoionizzazione d'interesse astrochimico, possono essere facilmente studiati in laboratorio utilizzando apparati a fasci molecolari incrociati (permettono di investigare processi reattivi in condizione di collisione singola) e una fonte di radiazione monocromatica molto intensa di cui si varia con facilità la lunghezza d'onda a piacimento che è la radiazione di sincrotrone. L'esperienza qui presentata, che riguarda la doppia fotoionizzazione di molecole di anidride carbonica mediante fotoni UV nell'intervallo energetico 34-50 eV, è condotta presso i laboratori della Sincrotrone Elettra di Basovizza (Trieste – Italy), utilizzando la stazione sperimentale ARPES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) presso la GasPhase Beamline. In questo tipo di esperimenti, si rivelano in coincidenza gli elettroni e le coppie di frammenti ionici che provengono dalla ionizzazione del precursore neutro, utilizzando la cosiddetta "electron-ion-ion coincidence technique". Dettagli riguardo all'apparato sperimentale e alla tecnica utilizzata sono ampiamente descritti in precedenti lavori [2]. In sintesi, l'esperimento prevede la formazione di specie doppiamente cariche tramite l'incrocio di due fasci a 90°, uno di molecole di CO₂ e l'altro di luce di sincrotrone. Gli elettroni provenienti dal precursore neutro sottoposto a fotoionizzazione, sono rivelati da un "micro-channel-plate" (MCP) detector in coincidenza con i due ioni frammento prodotti per esplosione Coulombiana del dicazione molecolare CO₂²⁺. Questi ultimi sono selezionati in massa tramite uno spettrometro di massa a tempo di volo posizionato al di sopra della zona di incrocio dei due fasci e poi sono rivelati mediante un rivelatore specifico sensibile alla posizione: si tratta di un altro MCP detector appositamente concepito al fine di determinare le componenti del vettore quantità di moto dei due frammenti ionici prodotti [2].

Quando l'anidride carbonica viene fotoionizzata utilizzando luce di sincrotrone nell'intervallo 34-50 eV, sono possibili i seguenti processi con le rispettive energie di soglia misurate:



Analizzando gli spettri in coincidenza ottenuti, di cui si riporta un esempio in Fig. 1 (vedi pannello a sinistra) ottenuto utilizzando fotoni a 44 eV, si sono determinate le distribuzioni in energia cinetica, dette "Kinetic Energy Released distributions" (KER), dei singoli ioni prodotto in funzione dell'energia fotonica indagata (vedi Fig. 1 – pannello centrale).

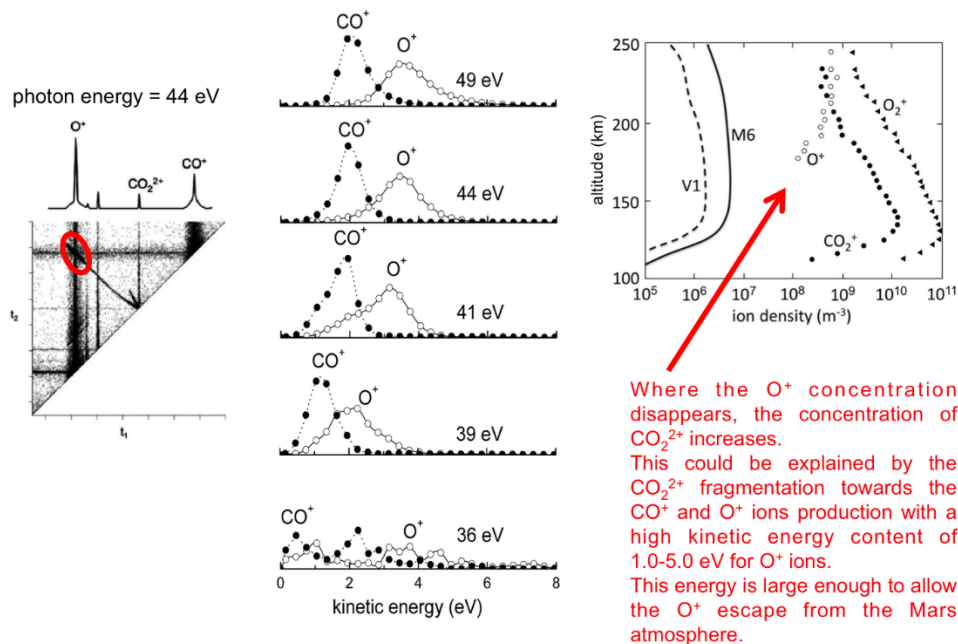


Figura 1. Distribuzioni in energia cinetica dei singoli ioni prodotto in funzione dell'energia fotonica indagata in esperimenti di doppia fotoionizzazione di CO₂ con radiazione di sincrotrone (34-50 eV)

Le KER ottenute nel caso di O⁺, che variano tra 1,0 e 5,0 eV, permettono a questo ione di lasciare l'atmosfera sia di Marte che di Titano, una volta che esso si è formato per fotoionizzazione di CO₂ (si noti che CO₂ è il principale componente dell'atmosfera marziana ed è presente in piccole quantità anche su Titano [3]), dato che la sua caratteristica energia di fuga è di 2,0 e 0,37 eV nel caso di Marte e Titano, rispettivamente (vedi Tabella 1 sottostante). Per quanto riguarda CO⁺, esso si può formare con un'energia traslazionale compresa tra 0,4 e 3,0 eV, valori che consentono la sua possibile fuga dalla ionosfera di Titano (energia di fuga caratteristica pari a 0,65 eV) ma non da quella di Marte (energia di fuga caratteristica pari a 3,5 eV), come evidenziato in Tabella 1.

Tabella 1. Valori di KER misurati per O⁺ and CO⁺ e paragonati con le loro tipiche energie di fuga dalle atmosfere di Terra, Venere, Marte e Titano, calcolate al livello dell'esobase [3].

Ioni	KER misurate (eV)	Tipiche energie di fuga (eV) per alcune atmosfere planetarie			
		Terra	Venere	Marte	Titano
O ⁺	1.0÷5.0	9.8	8.6	2.0	0.37
CO ⁺	0.4÷3.0	17.3	14.9	3.5	0.65

Le nostre osservazioni sperimentali permettono di spiegare la questione, ad oggi irrisolta, dei profili di concentrazione ottenuti dalla sonda Viking 1 per gli ioni O⁺ e CO₂²⁺ (vedi Fig. 1 – parte destra) [3].

Bibliografia

- [1] S. Falcinelli, F. Fernandez-Alonso, K. Kalogerakis, R. N. Zare, *Mol. Phys.* 88, 663-672, (1996).
- [2] S. Falcinelli, M. Rosi, P. Candori, J. M. Farrar, et al., *Planet. Space Sci.* 99, 149-157, (2014).
- [3] R. Thissen, O. Witasse, O. Dutuit, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 18264-18287, (2011).

OC12

Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) e chemiometria per lo studio olistico delle matrici alimentari: il caso studio del vino

Francesco Savorani¹

¹ Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino - Italia

francesco.savorani@polito.it

Keywords: HR ¹H-NMR, vino, chemiometria, data preprocessing, monitoraggio di processo, autenticità

Introduzione

Il "Food Fingerprinting" (la ricerca di "impronte digitali" chimiche negli alimenti) mediante l'utilizzo combinato della risonanza magnetica nucleare al protone (¹H NMR) e dell'analisi chemiometrica rappresenta un metodo potente ed efficace per l'approccio olistico allo studio degli alimenti e dei processi di produzione-trasformazione alimentari. Questo lavoro descrive l'utilizzo del metodo applicato all'analisi del vino in generale [1] e in particolare alla produzione di vino in uno specifico contesto geografico (*terroir*) rappresentato dalla regione della Rioja [2]. La Rioja è una piccola area vinicola situata nella Spagna centro settentrionale che a sua volta viene geograficamente suddivisa in tre sotto aree: Rioja Alta, Rioja Baja e Rioja Alavesa.

Materiali e metodi

La produzione di vino dal mosto, attraverso la fermentazione alcolica e malolattica, è stata monitorata mediante campionamenti nelle diverse fasi produttive di nove aziende selezionate nelle tre sotto aree (*terroirs*) e i campioni sono stati successivamente analizzati tramite spettroscopia NMR. Un totale di 111 campioni, rappresentativi di 3 annate di vinificazione, 9 aziende vinicole distribuite su 3 *terroirs* e, dove possibile, di 5 tempi diversi del processo di fermentazione, sono stati preparati per l'analisi. Uno spettrometro NMR Bruker Advance, operante a 600 MHz ed equipaggiato con cryoprobe, è stato utilizzato per l'analisi. I dati ottenuti, dopo opportuno pretrattamento finalizzato alla rimozione delle sorgenti non volute di varianza e dei cosiddetti "outliers", sono stati investigati tramite tecniche chemiometriche di esplorazione (Principal Component Analysis - PCA) ma anche di classificazione e biomarker profiling (interval Extended Canonical Variate Analysis - iECVA). Tutte le elaborazioni sono state effettuate con script e funzioni scritte ad-hoc su Matlab (Mathworks, Inc.).

Risultati e discussione

L'approccio olistico ha permesso non solo di seguire lo sviluppo del mosto attraverso l'intero processo di fermentazione (Figura 1), ma anche di poter distinguere i vini risultanti in base alla zona di produzione e all'anno di produzione (*vintage*) tramite PCA. L'applicazione del metodo di classificazione multivariato iECVA ha permesso inoltre una discriminazione tra le diverse aziende considerate, anche nei casi di prossimità geografica nello stesso *terroir*, e ha fornito informazioni sui principali metaboliti coinvolti. Isopentanol e isobutanol sono risultati essere composti chiave (biomarkers) per la distinzione dei vini prodotti dalle diverse aziende della Rioja [2].

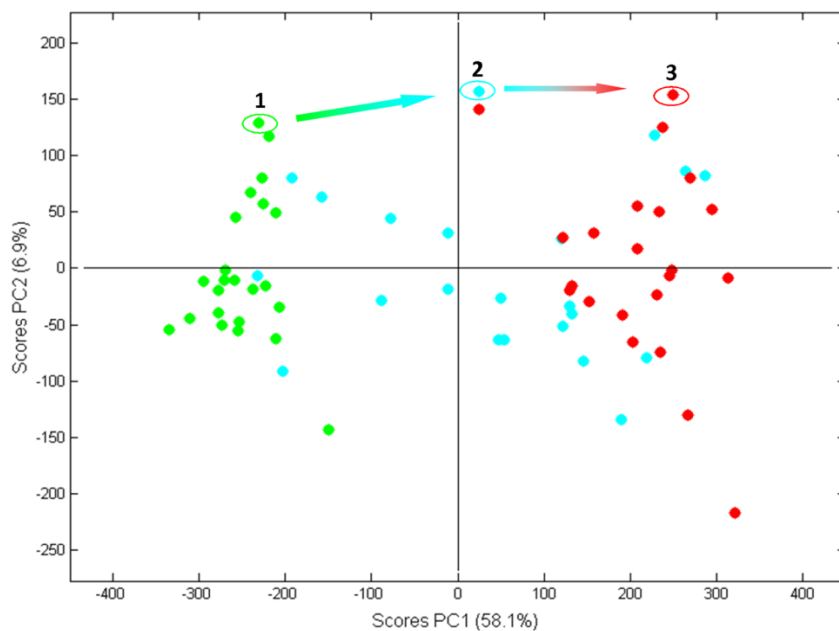


Figura 1. Fermentazione malolattica rappresentata dal plot dei PCA scores della regione NMR dominata dagli acidi organici (1.3-3.2 ppm) di campioni di vino prelevati dopo fermentazione alcolica (67 campioni). I punti verdi (a Sx) corrispondono alla fine della fermentazione alcolica; quelli azzurri (nel centro) al punto centrale della fermentazione malolattica e quelli rossi (a Dx) corrispondono al termine della fermentazione maloloattica. La traiettoria temporale di un processo fermentativo rappresentativo è evidenziato attraverso le frecce.

Bibliografia

- [1] F.H. Larsen, F. van den Berg, S. B. Engelsen, *Journal of Chemometrics* 20, 198-208 (2006)
- [2] E. López-Rituerto, F. Savorani, A. Avenoza, J.H. Busto, J.M. Peregrina, S.B. Engelsen, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 3452-3461 (2012)
- [3] L. Nørgaard, R. Bro, F. Westad, S. Engelsen, *Journal of Chemometrics*, 20, 425-435 (2006)

OC13

Coloranti organici per DSSC: sintesi, caratterizzazione e prestazioni fotovoltaiche.

Giuseppina Anna Corrente^{1,2,3}, Agostina Lina Capodilupo³, Luisa De Marco², e Giuseppe Ciccarella^{3,4}

¹Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento, Via Monteroni, 73100-Lecce, Italy

²Center for Biomolecular Nanotechnologies (CBN) Fondazione Istituto Italiano di Tecnologia (IIT), Via Barsanti 1, 73010-Arnesano, Italy

³CNR Nanotec, Istituto di Nanotecnologia, Polo di Nanotecnologie c/o Campus Ecotekne, Via Monteroni, 73100-Lecce, Italy

⁴Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche e Ambientali, Università del Salento & UdR INSTM di Lecce, Campus Universitario, via Monteroni, 73100-Lecce, Italy

giuseppinaanna.corrente@unisalento.it

Keywords: Coloranti organici, dibenzofulvene, sistemi push-pull, DSSC

Introduzione

Nell'ambito del fotovoltaico, le ricerche dell'ultimo ventennio si sono orientate verso la realizzazione di celle solari a basso costo e ad alta efficienza che possano sostituire le tradizionali celle solari basate sul silicio. In quest'ottica, le celle solari sensibilizzate con colorante (DSSC) proposte da Grätzel si pongono come uno dei prodotti a più alto potenziale. Questi dispositivi sono in grado di convertire l'energia solare in energia elettrica. I primi coloranti utilizzati come sensibilizzatori in DSSC sono stati complessi metallo-organici, in particolare complessi bipyridinici trinucleari di rutenio (II), con efficienze di conversione del 7,1-7,9%[1], fino ad arrivare ad efficienze del 10,4%[2], con un complesso mononucleare di rutenio (II) con un legante tripiridilico e leganti tiocianati, il Black Dye (N749). Sfortunatamente, il rutenio è un elemento estremamente raro e costoso e i dyes basati sul rutenio sono difficili da purificare e piuttosto costosi da produrre. Queste limitazioni hanno promosso la ricerca nel campo di sensibilizzatori completamente organici, metal free. Diversi coloranti organici metal free sono stati sintetizzati e testati con buone performance, tra cui: cumarine, indoli, cianine, merocianine, perilene, squaraine[3], raggiungendo performance anche del 10%. I derivati del fluorene sono stati intensamente studiati come materiali organici per le loro ottime proprietà ottiche ed elettroniche, tuttavia, non sono stati finora studiati adeguatamente nella loro forma fulvenica come sensibilizzatori organici per applicazioni in DSSC[4]. Nel presente lavoro è stata effettuata la sintesi e la caratterizzazione di tre nuovi sensibilizzatori organici metal free a base dibenzofulvenica di tipo 2D- π -A, dove le due unità elettrone-donatrici sono costituite da arilammine diversamente funzionalizzate e il gruppo elettrone-accettore è il gruppo cianoacrilico.

Materiali e metodi

Nella progettazione molecolare particolare attenzione è stata rivolta a metodologie di sintesi innovative, al fine di migliorare i processi esistenti e renderli più semplici e meno dispendiosi. Le reazioni sono state realizzate a partire dal 3,6-dibromo-9H-fluorene-9-one, il quale dopo essere stato ridotto viene fatto reagire con il 5'-(5,5-dimetil-1,3-diossolan-2-il)-3'-etil-2,2'-bitiofene-5-carbaldeide con una reazione agli ultrasuoni in 20 minuti. Successivamente si ha la reazione di amminazione di Buchwald, alle microonde in 50 min., tramite la quale si aggiungono i due gruppi donatori. La reazione finale è la condensazione di Knoevenagel con l'acido cianoacetico, reazione che va a conversione in tre ore. Le sintesi alle microonde sono state eseguite con un reattore CEM Discover Labmate. Gli spettri ¹H e ¹³C-NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker 400 MHz. Gli spettri LC-MS sono stati acquisiti con un Agilent 6300 Series interfacciato con un Agilent 1200 HPLC. Gli spettri di assorbimento sono stati registrati con uno spettrofotometro Varian-Cary 500. La caratterizzazione elettrochimica dei coloranti è stata effettuata mediante voltammetria ciclica (CV) con un potenziostato AutoLab (Metrohm).

Risultati e discussione

I tre nuovi coloranti organici sintetizzati con struttura 2D- π -A, **TK7**, **TK8** e **TK9** (Fig.1) presentano una diversa funzionalizzazione nell'unità donatrice, corrispondenti a due difenilammine per **TK7**, a due gruppi 4,4'-dimetossidifenilammina per **TK8** e due gruppi 4,4'-diottilissidifenilammina per **TK9**.

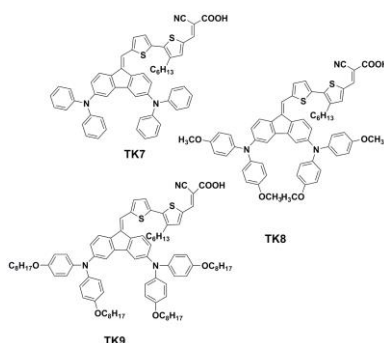


Figura 1. Strutture dei coloranti **TK7**, **TK8** and **TK9**

Gli spettri di assorbimento dei coloranti **TK7-9** in CH_2Cl_2 (Fig.2a) mostrano due distinte bande di assorbimento. La banda a lunghezza d'onda maggiore, nella regione 360-600 nm è attribuita al trasferimento di carica (CT) dal gruppo donatore al sistema cianoacrilico. La seconda banda, nella regione 270-350 nm, è originata dall'interazione fluorene-tiofene, e può essere attribuita alle transizioni π - π^* . Studi di voltammetria ciclica (CV) (Fig.2b) sono stati effettuati per valutare le proprietà elettrochimiche dei coloranti. I livelli HOMO dei coloranti **TK7-9** sono rispettivamente 0,98, 0,94, 0,93 V, risultando più positivi del potenziale della coppia redox I^-/I_3^- (0,4 V vs NHE). Tale risultato indica che i coloranti ossidati possono essere efficacemente rigenerati. I livelli di LUMO corrispondono a -1,04, -1,04, -1,07 V (vs NHE) e sono sufficientemente più negativi della banda di conduzione del TiO_2 (-0,5 vs NHE), tali da garantire una efficace iniezione di elettroni dal colorante eccitato alla superficie del TiO_2 .

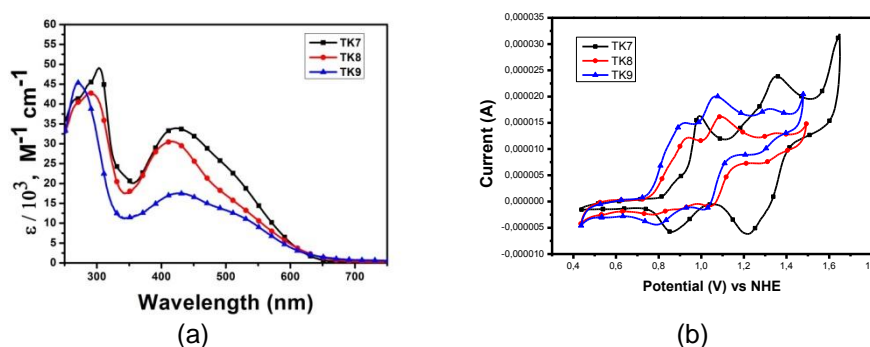


Figura 2 (a) Spettri di assorbimento in CH_2Cl_2 **(b)** Voltammetrie cicliche dei coloranti **TK7**, **TK8** e **TK9**

La migliore efficienza di fotoconversione è stata ottenuta per il colorante **TK7**, con un valore pari a 7.88% e una J_{sc} pari a 17.82 mA/cm^2 . Un rendimento del 6,35% è stato registrato per **TK8** e 6,14% per **TK9** con i parametri di cella J_{sc} di 14.33 mA/cm^2 e J_{sc} di 13.48 mA/cm^2 , rispettivamente. La maggiore efficienza di fotoconversione del dispositivo basato sul colorante **TK7** è attribuibile alla sua maggiore densità di fotocorrente.

Bibliografia

- [1] R. Amadelli, R. Argazzi, C.A., Bignozzi, F. Scandola, *Journal of American Chemical Society*, 112, 7099-7103 (1990)
- [2] M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Gratzel, *Chemical Communication*, 18, 1705-1706 (1997)
- [3] Y. Ooyama, Y. Harima, *European Journal Organic Chemistry*, 18, 2903-2934 (2009)
- [4] L. Macor, M. Gervaldo, F. Fungo, L. Otero, T. Dittrich, C.Y. Lin, L.C. Chi, F.C. Fang, S.W. Lii, K.T. Wong, C.H. Tsai, C.C. Wu, *RSC Advances*, 2, 4869-4878 (2012)

C14

Chemical nanotechnologies and strategies for sustainable protection from the Olive Quick Decline Syndrome

Giuseppe Ciccarella¹, Francesca Baldassarre¹, Cinzia Citti¹, Viviana Vergaro¹, Giuseppe Cannazza², Angelo De Stradis³, Maria Saponari³

¹ Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche e Ambientali, Università del Salento & UdR INSTM di Lecce, Campus Universitario, Via Monteroni 73100 Lecce, Italia.

² Dipartimento di Scienze Biomediche, Metaboliche e Neuroscienze, Università di Modena e Reggio Emilia, Via Campi 287, 41125 Modena, Italy

³ Istituto per la Protezione Sostenibile delle Piante, UOS Bari, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Bari, Italy
giuseppe.ciccarella@unisalento.it

Keywords: nano calcium carbonate, *Xylella fastidiosa*, early detection, metabolomics

Introduzione

The Olive Quick Decline Syndrome, denoted **CoDiRO**, is the Olive Trees disease observed in Salento (Apulia, southern Italy) that is associated to *Xylella fastidiosa* (*X.f*) infection [1,2].

The impact of infection by *X.f* is devastating for the local economy, especially considering the high value of the ancient monumental olive trees (trees older than 100 years). Although the traditional approach against bacterial diseases is the infected plants eradication but the economic value of each tree requires the research of alternative strategies. Our aim is the development of innovative remedies based on nano-carriers, i.e. very small particles, which are smaller than bacteria and comparable to viruses.

The technology of nano-carrier is the last frontier of drug discovery as it allows to amplify the drug effect both in effectiveness and in selectivity. All this translates in the administration of low drug doses directly into target site in the infected plant.

At the same time we are also developing an early detection methodology based on HPLC-HRMS analysis of olive leaves with the aim to put in evidence the difference between the metabolome of healthy and infected trees.

Materiali e metodi

Pure and thermodynamically stable calcium carbonate nanocrystals (NCs) were synthesized by a readily and feasible method, easily scalable, that allows the control of NCs shape and size without any surfactant use. Physical chemical properties of CaCO₃ NCs were extensively investigated by Transmission Electron Microscopy (TEM), Dynamic Light Scattering (DLS), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Brunauer–Emmett–Teller analysis (BET). To investigate more deeply their possible use as nanovectors for sustainable protection from CoDiRO disease, some experiments were performed to observe the interactions with plants and bacteria in liquid growth media to simulate the trees environment.

At the same time the ethyl acetate extracts of leaves from healthy and sick trees were analyzed by HPLC-HRMS and were elaborated using the statistical techniques of principal component analysis.

Risultati e discussione

Preliminary studies conducted in our laboratory have demonstrated the mobility of the nanocarriers in *xylem* vessels, without any effect on the plant tissues nor uptake by the plant cells. The nanoparticles mobility was observed in sections of *xylematic* vessels by confocal microscope as reported in figure1 (a).

The nanocarriers are therefore free to travel and selectively hit the bacteria as missiles, hopefully, with a controlled release of specific anti-*Xylella* substances during the period of about three months.

This innovative protection strategy is supported by a work of "intelligence", namely the development of early diagnosis methods for *X.f* infection. HPLC-HRMS analyses followed by principal component analyses

revealed a substantial different distribution where two well defined clusters of healthy and sick trees can be identified (figure1 (b)).

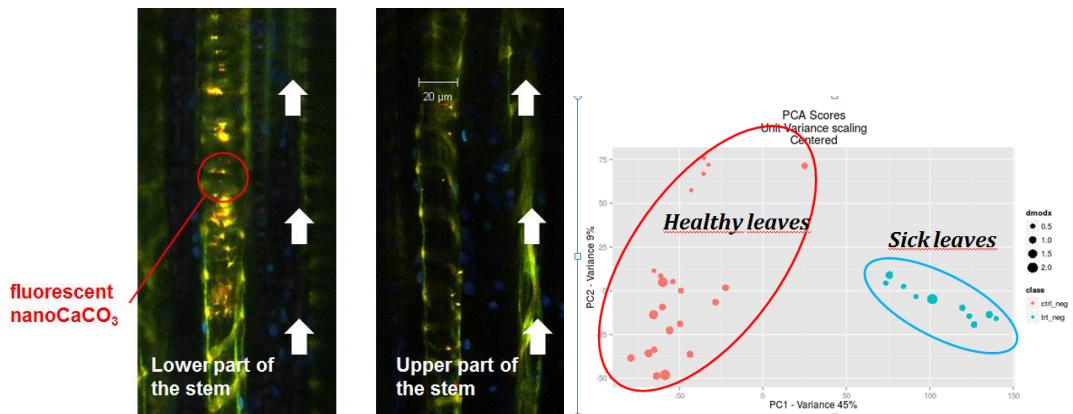


Figura 1. (a) Confocal Microscopy images of *xylematic* vessels in which we can observe the presence of nano-carriers as indicated by red arrows. The nano-carriers were suitably labeled with a fluorophore for the observation. **(b)** Principal component analyses of metabolites extracted from healthy and sick leaves, two defined clusters were individuated.

Bibliografia

- [1] Cariddi C., M. Saponari, D. Boscia, A. De Stradis, G. Loconsole, F. Nigro, F. Porcelli, O. Potere and G.P. Martelli, 2014. Isolation of a *Xylella fastidiosa* strain infecting olive and oleander in Apulia, Italy. *Journal of Plant Pathology* 96(3), 1–5.
- [2] Saponari M, D. Boscia, F. Nigro and G.P. Martelli, 2013. Identification of DNA sequences related to *Xylella fastidiosa* in oleander, almond and olive trees exhibiting leaf scorch symptoms in Apulia (Southern Italy). *Journal of Plant Pathology* 95, 668.

OC15

Attività catalitica e fotocatalitica di eteropoliacidi Wells-Dawson e Keggin per la disidratazione del 2-propanolo in regime gas-solido

Giuseppe Marci¹, Elisa I. García-López¹, Francesca R. Pomilla^{1,2},
Leonarda F. Liotta³ and Leonardo Palmisano¹

¹"Schiavello-Grillone" Photocatalysis Group. Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli Matematici (DEIM), Università di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy,

²Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio e Ingegneria Chimica, Università della Calabria via Pietro Bucci 87036 Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy

³Istituto per Lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, via Ugo La Malfa, 153, 90146 Palermo, Italy.

giuseppe.marci@unipa.it

Parole chiave: Keggin, Wells-Dawson, eteropoliacidi, disidratazione del 2-propanolo, fotocatalisi

Introduzione

Tra i più studiati polioossometallati (nanoagglomerati di ossigeno con metalli transizionali) [1], figurano gli eteropoliacidi (EPA) che sono degli acidi inorganici forti con ben definite strutture molecolari. In funzione della loro geometria, essi vengono classificati come Keggin e Wells-Dawson. Gli (EPA) sono usati in catalisi omogenea ed eterogenea [2] e funzionano anche come fotocatalizzatori, essenzialmente in sistemi omogenei [3]. Questi materiali sono, inoltre, economici e non tossici [4]. In Figura 1 sono riportate le tipiche strutture primarie di due esempi di EPA, Keggin e Wells-Dawson.

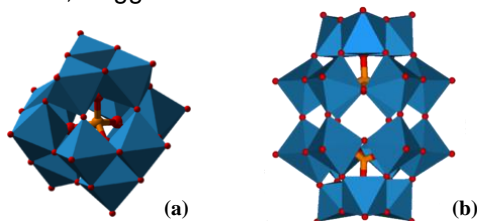


Figure 1. Struttura degli eteropoliacidi (a) Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ e (b) Wells-Dawson $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$.

Le strutture di Figura 1 (strutture primarie) si arrangiano in strutture secondarie e terziarie tridimensionali includendo contro-cationi e molecole di acqua. Il comportamento catalitico degli EPA è fortemente influenzato dalla quantità di acqua inglobata nelle strutture secondarie e terziarie [5] da cui dipende l'acidità di Brønsted. I siti acidi nelle strutture secondarie sono rappresentati dalle specie $H_5O_2^+$. Gli EPA possono assorbire luce dando luogo alla formazione di specie eccitate (EPA^*) che si trasformano facilmente in (EPA') a causa di un trasferimento elettronico [3]. Queste ultime specie sono chiamate "eteropoliblu" e, a loro volta, possono essere nuovamente ossidate a EPA.

Materiali e metodi

In questo lavoro sono state preparate due serie di catalizzatori usando i due tipi di eteropoliacido. Il Keggin, $H_3PW_{12}O_{40}$, (Aldrich 99.7%) è stato denominato PW_{12} e il Wells-Dawson (preparato nel nostro laboratorio), $H_6P_2W_{18}O_{60}$, è stato denominato P_2W_{18} . Entrambi PW_{12} and P_2W_{18} sono stati supportati, mediante impregnazione, su SiO_2 (fumed, Aldrich) o TiO_2 (Evonik P25). I catalizzatori risultanti sono stati denominati come: PW_{12}/SiO_2 e P_2W_{18}/SiO_2 o PW_{12}/TiO_2 e P_2W_{18}/TiO_2 . Essi sono stati, quindi, caratterizzati mediante: diffrazione dei raggi X, microscopia elettronica a scansione, spettroscopia Raman e misure di acidità attraverso il desorbimento a temperatura programmata di NH_3 . Gli esperimenti di reattività sono stati condotti in un reattore cilindrico in Pyrex a flusso continuo contenente 0,5 g di catalizzatore. La miscela gassosa di

alimentazione è consistita in un flusso di azoto contenente 2-propanolo ($C = 0,1 - 3,0 \text{ mM}$). La portata di alimentazione è stata di $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ per tutte le prove. Le prove di reattività sia catalitiche che fotocatalitiche sono state condotte a varie temperature nell'intervallo tra 60 e $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Nel caso delle prove fotocatalitiche, il reattore è stato anche illuminato dall'alto con uno o due LED UV (picco di emissione centrato a 365 nm). I campioni di fluido reagente sono stati analizzati mediante un gas-cromatografo.

Risultati e discussione

Dal momento che non è stata osservata alcuna reattività in presenza di TiO_2 o SiO_2 puri, la presenza dell'EPA è essenziale per la disidratazione (foto)catalitica del 2-propanolo. Prove preliminari hanno dimostrato che per non avere problemi di trasferimento di materia bisogna lavorare con un flusso di alimentazione di $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. In tutte le prove, sia catalitiche che fotocatalitiche, la velocità di formazione del propene aumenta all'aumentare della concentrazione di 2-propanolo, per poi diminuire. Ciò è dovuto alla peculiarità degli EPA di assorbire substrati polari dando luogo a reazioni in fase pseudo-liquida [4,5]. Dalla Figura 2 si evince che i catalizzatori a base di EPA Wells-Dawson sono più attivi di quelli a base di EPA Keggin, e questo si può spiegare con la presenza nei primi di un maggiore numero di siti acidi rispetto ai secondi, presenza evidenziata dalle misure di NH_3 -TPD. I campioni supportati su TiO_2 o SiO_2 sono più attivi dei rispettivi EPA puri e, inoltre, la presenza di luce fa aumentare ulteriormente la reattività.

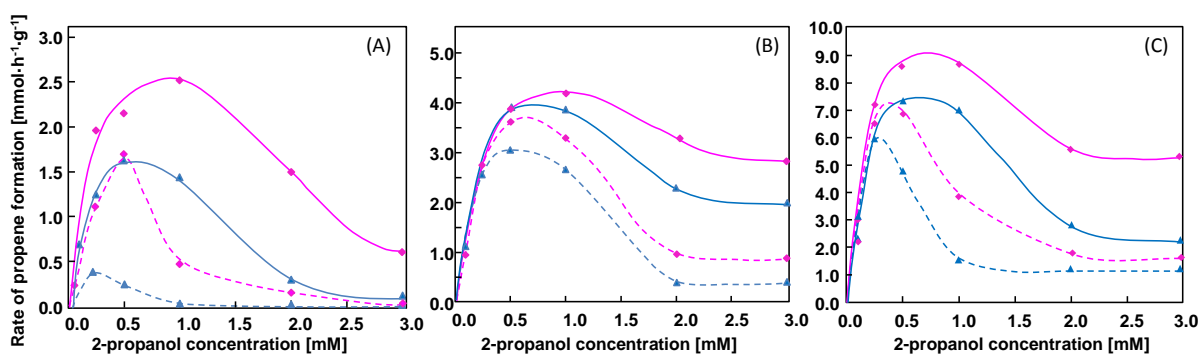


Figura 2. Velocità di formazione di propene contro la concentrazione di 2-propanolo per prove condotte in presenza di (A) PW_{12} (▲) e P_2W_{18} (◆); (B) $\text{PW}_{12}/\text{SiO}_2$ (▲) e $\text{P}_2\text{W}_{18}/\text{SiO}_2$ e (C) $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ (▲) e $\text{P}_2\text{W}_{18}/\text{TiO}_2$ (◆) come catalizzatori (linee tratteggiate) o come fotocatalizzatori (linee continue). Flusso di alimentazione uguale a $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Riepilogando, la presenza dell'EPA gioca un ruolo chiave sia per la reazione catalitica che per quella fotocatalitica indicando che l'acidità è il parametro fondamentale per l'attività catalitica (P_2W_{18} mostra una attività più elevata di PW_{12} a causa di una maggiore presenza di siti acidi). Per quanto riguarda l'incremento di reattività sotto irraggiamento, bisogna considerare, oltre all'acidità anche le proprietà ossidanti degli EPA. Inoltre, la presenza del TiO_2 come supporto fotocatalitico, è risultata benefica per un ulteriore incremento della reattività.

Bibliografia

- [1] M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 34-48 (1991)
- [2] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98, 171-198 (1998)
- [3] G. Marci, E. García-López, L. Palmisano, *Eur. J. Inorg. Chem.* 21-35 (2014)
- [4] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41, 113-252 (1996)
- [5] E. García-López, G. Marci, F.R. Pomilla, A. Micek-Ilnicka, A. Kirpsza, L. Palmisano, *Appl. Catal. B* 189, 252-265 (2016)
- [6] E. García-López, G. Marci, F.R. Pomilla, L.F. Liotta, L. Palmisano, *Appl. Catal. A*, submitted

OC16

Studio delle variazioni nel rilassamento Beta in compositi PEMA - Grafene tramite DMA Torsionale

Marco Coletti, Paolo Crespi

TA Instruments, Viale dell'Innovazione 3, 20126 Milano

mcoletti@tainstruments.com

Keywords: Grafene Ossido, PEMA, Rilassamento Beta, Reometro, Transizione vetrosa

Introduzione

Nei polimeri solidi, la mobilità delle catene principali e dei gruppi laterali è importante per determinare le proprietà meccaniche. La transizione β , ossia il primo rilassamento al di sotto della temperatura di transizione vetrosa, è molto importante. Essa correla moti molecolari specifici alla risposta visco-elastica. Per esempio, la transizione β è stata collegata al moto dei gruppi laterali del poli (n-alcil metacrilato) [1]. È anche stata collegata al moto cooperativo di alcune unità ripetute lungo le catene principali del policarbonato [2]. Il rilassamento β è importante per definire la rigidità [3] e la risposta non-lineare [4] di un materiale. La dispersione di nanoparticelle inorganiche di rinforzo in una matrice polimerica è una strategia ampiamente utilizzata per migliorare le proprietà dei materiali. Recentemente, l'attenzione della ricerca è stata attratta da nanofiller bi-dimensionali di grafite a singolo layer [5] come Grafene e Grafene Ossido [8]. Tuttavia, la maggior parte degli studi ha mostrato come il Grafene sia in grado di influenzare la transizione vetrosa di matrici polimeriche come il PMMA. L'influenza del Grafene sulla transizione β è stata invece poco investigata.

Materiali e metodi

Lo strumento utilizzato in questo lavoro è un reometro ARES-G2 prodotto da TA Instruments equipaggiato con geometria torsionale e forno a convezione (FCO) raffreddato con un flusso di vapori di azoto liquido.

La scelta di questa macchina e configurazione è legata alla notevole rigidità del materiale, soprattutto quando il campione è sotto la temperatura di transizione vetrosa [9].

Per esempio, utilizzando un piatto da 6mm, Shi et al. [10] hanno riportato un valore di modulo di 450 MPa per il glicerolo, ma una volta compensato per la cedevolezza dello strumento, il valore corretto è risultato di 3.5 GPa.

In questo lavoro abbiamo utilizzato una geometria torsionale con campioni di dimensione 1.3 (spessore) * 8.0 (larghezza) * 30 (lunghezza) mm³. Il campione di nanocomposito PEMA / Grafene Ossido allo 0.12% è stato analizzato in rampa di temperatura da -40°C a +60°C alla velocità di 1°C/min. È stata applicata un'oscillazione ad 1 Hz e con uno strain dello 0.02% (entro la Zona Visco-Elastica Lineare).

Il campione è stato preparato secondo [11] e stampato per stampaggio a compressione usando una pressa a caldo a 473K per 5 minuti.

Lo stesso campione è stato analizzato anche con un Calorimetro a Scansione Differenziale (DSC) modello DSC2500 di TA Instruments allo scopo di studiare la variazione di temperatura di transizione vetrosa del materiale.

Risultati

a temperatura di transizione β può essere individuata facilmente come picco del modulo G'' . È stato osservato che l'aggiunta di uno 0.12% di Grafene Ossido può aumentare la temperatura di transizione β di 6K, ma non ne modifica l'intensità o l'ampiezza del picco (Figura 1). Questo mostra che il meccanismo di rinforzo del PEMA non è analogo a quello degli anti plasticizzanti, che operano sopprimendo la transizione β .

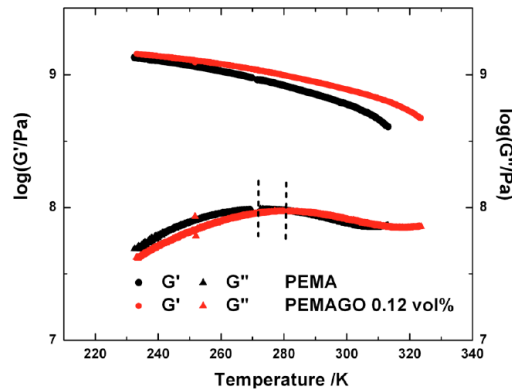


Figura 1. Dipendenza dei moduli G' e G'' dalla temperatura per un PEMA tal quale e il nanocomposito PEMA / GO 0.12% vol.

Lo studio condotto con la DSC2500 sulla temperatura di transizione vetrosa mostra invece una variazione di 15K del nanocomposito rispetto al PEMA tal quale (Figura 2). L'aggiunta di Grafene Ossido quindi separa la transizione vetrosa dalla transizione β , come già osservato ad esempio in nanocompositi epossidica / POSS [12].

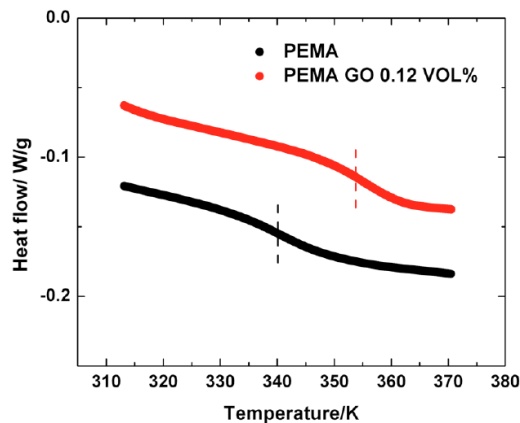


Figura 2. Transizione vetrosa misurata tramite DSC per PEMA tal quale e PEMA / GO 0.12% (esoterma in alto)

Risultati

Abbiamo utilizzato un reometro ARES-G2 con geometria torsionale per studiare le variazioni indotte alla transizione β del PEMA dall'aggiunta di uno 0.12% vol. di GO. È stato osservato un aumento della temperatura di transizione di 6K. L'analisi sulla transizione vetrosa condotta con una DSC2500 ha invece mostrato un aumento di 15K.

Bibliografia

1. J. Heijboer, Physics of Non-crystalline Solids; Prins, E. B.J. A., Ed.; Wiley: New York, 1965.
2. A.F. Yee and S.A. Smith, Macromolecules, 14, 54 (1981).
3. R. F. Boyer, Polymer Engineering & Science, 8, 161 (1968).
4. A. Flory and G. B. McKenna, Macromolecules, 38, 1760 (2005)
5. K. Geim and K.S. Novoselov, Nat. Mater, 6, 183 (2007)
6. T. Ramanathan, A.A Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I.A. Aksay, R.K. Prud'Homme and L.C. Brinson, Nature Nanotechnol, 3, 327 (2008).
7. S. A. Hutcheson and G. B. McKenna, J. Chem. Phys, 129, 074502 (2008)
8. X. Shi, A. Mandanici and G. B. McKenna, J. Chem. Phys, 123, 174507 (2005)
9. X. Li, and G.B. McKenna, ACS Macro Letters, 1, 388 (2012)
10. Q.Li, S.A. Hutcheson, G.B. McKenna and S.L. Simon, J Polym Sci Part B: Poly Phys, 46, 2719 (2008)

OC17

Il ruolo dominante della carbossilazione ai bordi di strati grafenici nella progettazione di nano compositi aeronautici epossido-grafene ad elevate prestazioni meccaniche ed elettriche

Marialuigia Raimondo, Vittoria Vittoria, Carlo Naddeo, Liberata Guadagno

Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Salerno, Via Giovanni Paolo II 132,
84084 Fisciano (SA)

mraimondo@unisa.it

Keywords: Nanoparticelle conduttive, grafite esfoliata, carbossilazione ai bordi di strati grafenici, proprietà elettriche, proprietà meccaniche, resine epossidiche

Introduzione

Le resine epossidiche con grafite e/o grafite esfoliata offrono uno straordinario potenziale per migliorare le proprietà dei materiali compositi avanzati. Un significativo interesse scientifico ed industriale è stato focalizzato sull'applicabilità di compositi polimero/grafite esfoliata, specialmente nel campo dei materiali leggeri conduttivi. Un notevole miglioramento della conducibilità elettrica è generalmente attribuito ad un'efficace esfoliazione della grafite [1] o a grafene dotato di speciali proprietà [2] oppure ad una funzionalizzazione polimerica o ad un appropriato innesto di polimeri su substrati grafenici [3]. In questo lavoro, viene mostrato che, per raggiungere soglie di percolazione molto basse ed elevate conducibilità elettriche, campioni di grafene completamente esfoliato (strati grafenici perfetti, senza difetti) originati da grafite totalmente esfoliata non sono necessari, specialmente per polimeri in "bulk", dal momento che essi tendono a riassemblarsi durante la preparazione dei nanocompositi a causa di fattori sterici ed energetici. La preparazione di grafene in forma di singolo strato da incorporare nella matrice polimerica richiede, infatti, che gli strati grafenici debbano essere funzionalizzati anche sulle superfici dei nanofogli (non solo ai loro bordi) al fine di impedire che le nanoparticelle possano riassemblarsi a causa dell'assenza dei gruppi funzionali sulla superficie degli strati di grafene. Il nostro studio evidenzia che la presenza dei bordi carbossilati di sottili blocchi grafenici determina la formazione all'interno della matrice epossidica di strutture auto-assemblate in grado di migliorare fortemente le prestazioni dei nanocompositi in termini di proprietà elettriche e meccaniche [4]. In particolare, per compositi epossidici contenenti due tipi di grafite parzialmente esfoliata differenti essenzialmente solo per il contenuto di gruppi carbossilici, la soglia di percolazione si riduce dal 3% fino allo 0,3% in peso quando il contenuto di gruppi carbossilici aumenta fino al 10% in peso.

Materiali e metodi

La matrice epossidica (TBD) è stata preparata mescolando la resina tetrafunzionale (TGMDA) con il diluente reattivo (BDE) ed usando come agente reticolante un'ammina primaria aromatica (DDS). Nanoparticelle di grafite parzialmente esfoliata (pEG), di grafite carbossilata parzialmente esfoliata (CpEG), differenti per il contenuto di gruppi carbossilici e per la percentuale di fase amorfa (56% per pEG e 60% per CpEG), ottenute mediante esfoliazione da grafite naturale, e nanoparticelle di grafene a singolo strato (SL) sono state omogeneamente disperse nella matrice mediante ultrasonificazione per 20 min [4]. Tutte le miscele sono state sottoposte ad un ciclo di cura a doppio stadio: un primo stadio isoterma a 125°C per 1h ed un secondo isoterma a 200°C per 3h. Le proprietà dinamico-meccaniche dei campioni sono state effettuate mediante un termo-analizzatore dinamico-meccanico (Tritec 2000 DMA -Triton Technology). La conducibilità elettrica dei campioni è stata valutata mediante un sistema di misura controllato a distanza dal software LABVIEW®. L'analisi morfologica è stata effettuata mediante un microscopio elettronico a scansione (SEM-JSM-6700F, JEOL) operante a 3kV.

Risultati e discussione

L'osservazione visiva (prima immagine a sinistra in Fig.1) delle nanoparticelle pEG, CpEG e SL, caratterizzate dalla stessa quantità in peso (0,026 grammi), mostra solo una leggera differenza in volume per i campioni pEG e CpEG, mentre si osserva un forte incremento della stessa nel caso del campione SL composto da grafite completamente esfoliata. Le micrografie SEM delle nanoparticelle (immagini a destra in Fig.1) mostrano per pEG strutture simili a veli di seta sulla superficie piana in alcune zone (in alto a destra), mentre in tutte le zone sono evidenti superfici simili a fiocchi appiattiti. L'immagine SEM del campione CpEG mostra una morfologia più soffice coerente con una maggiore percentuale di grafite esfoliata. Il campione SL presenta una morfologia molto rugosa, dove la morfologia simile a fiocchi appiattiti è completamente scomparsa.

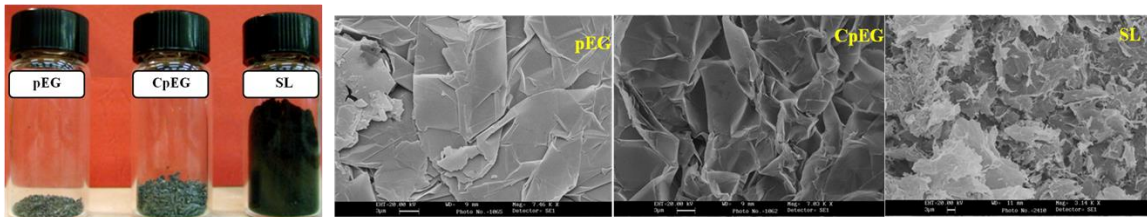


Figura 1. Osservazione visiva (prima immagine a sinistra) e micrografie SEM (immagini a destra) delle nanoparticelle pEG, CpEG e SL

La conducibilità elettrica (immagine a sinistra in Fig.2) mostrata dal campione TBD-CpEG 1,8% è di circa 0,096 S/m mentre è dell'ordine di pochi pS per il sistema a base di pEG per il quale si ottengono valori comparabili di conducibilità per concentrazioni di nanocarica alte più del doppio (circa il 4% in peso). In aggiunta, la considerevole variazione nel valore della soglia di percolazione elettrica può essere attribuita sia alla presenza dei gruppi carbossilici ai bordi degli strati grafenici sia alla variazione della percentuale del grado di esfoliazione tra i due campioni pEG e CpEG. La soglia di percolazione diminuisce passando dal sistema con pEG al sistema con CpEG (circa il 3% per pEG e nell'intervallo 0,025% – 0,1 % per CpEG) [4]. Il campione TBD-CpEG 1,8% mostra un forte incremento nel modulo elastico (immagine a destra in Fig.2) in un ampio intervallo di temperatura (-90 – 210°C) rispetto ai campioni TBD-pEG 2%, TBD-SL 0,5% e TBD.

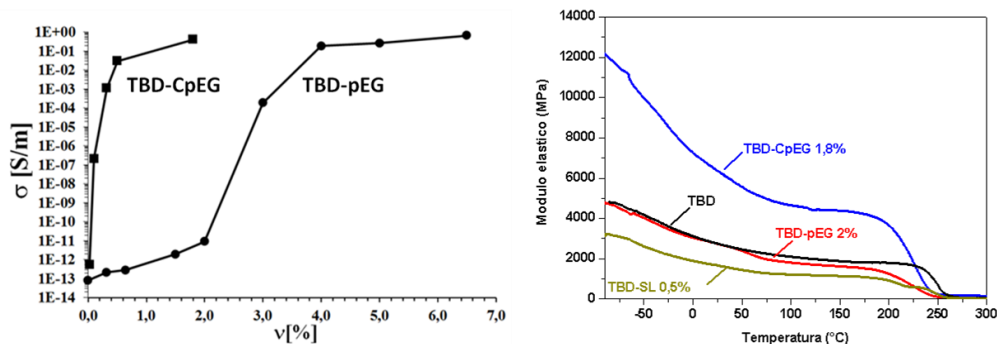


Figura 2. Conducibilità elettrica (a sinistra) e modulo elastico (a destra) delle formulazioni epossidiche

Bibliografia

- [1] Y. Zhan, M. Lavorgna, G. Buonocore, H. Xia, *J. Mater. Chem.*, 22(21), 10464-10468, (2012)
- [2] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommet, K.M. Kohlhaas, E.L. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, T.N. SonBinh, R.S. Ruoff, *Nature*, 442(7100), 282-286, (2006)
- [3] B. Wang, H. Li, L. Li, P. Chen, Z. Wang, Q. Gu, *Compos. Sci. Technol.*, 89(13), 180-185 (2013)
- [4] L. Guadagno, M. Raimondo, L. Vertuccio, M. Mauro, G. Guerra, K. Lafdi, B. De Vivo, P. Lamberti, G. Spinelli, V. Tucci, *RSC Advances*, 5(46), 36969-36978, (2015)

Preparazione e caratterizzazione di materiali ibridi basati su porfirine anfifile per il riconoscimento di sostanze chirali

Manuela Stefanelli¹, Donato Monti¹, Gabriele Magna², Mohammad Yusuf Mulla²,
Francesco Basoli³, Corrado Di Natale², Roberto Paolesse¹

¹Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Via della Ricerca Scientifica, 1, 00133 Roma

²Dipartimento di Ingegneria Elettronica, Università di Roma Tor Vergata, via del Politecnico, 00133, Roma

³Dipartimento di Ingegneria, Università Campus Bio-Medico di Roma, Via Álvaro del Portillo 21, 00128 Roma

manuela.stefanelli@uniroma2.it

Keywords: porfirine, self-assembly, chiralità, ossido di zinco, microbalance al quarzo, sensori chimici

Introduzione

La possibilità di distinguere tra diversi enantiomeri è estremamente importante in chimica analitica, visto il forte impatto in diversi ambiti, tra cui quello farmaceutico, nel quale l'attività biologica di un farmaco è strettamente correlata alla sua purezza enantiomerica. Le tradizionali tecniche analitiche, quali HPLC, GC o elettroforesi capillare, sebbene siano utili alla separazione e alla determinazione degli enantiomeri, non sono applicabili per analisi in tempo reale; lo sviluppo di sensori chirali, veloci e riproducibili per analisi in fase gassosa o liquida è pertanto un obiettivo di notevole interesse nell'ambito scientifico. Le porfirine sono ampiamente utilizzate come materiale sensibile in applicazioni sensoristiche, grazie alla loro versatilità chimica, nonché alle proprietà optoelettroniche che ne permettono l'accoppiamento con diversi tipi di trasduttori. Il nostro gruppo di ricerca ha già affrontato il tema del sensing chirale, riportando l'uso di una diade chirale di porfirina in sensori QCM in grado di distinguere gli enantiomeri del limonene. [1] Nel presente contributo, sono stati utilizzati derivati porfirinici chirali, recanti un residuo di (L)-prolina in una posizione *meso*-fenilica (**1-4**) (Figura 1) per sviluppare differenti tipi di sensori chimici il cui fine fosse la discriminazione di analiti chirali in fase liquida o gassosa.

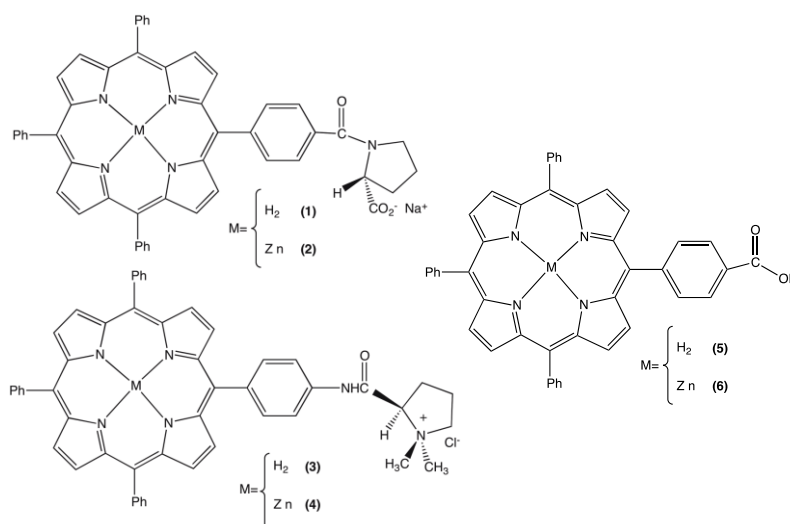


Figura 1. Strutture chimiche dei derivati porfirinici utilizzati in questo lavoro.

Per lo sviluppo dei sensori sono stati utilizzati due diversi approcci: per la realizzazione di sensori di gas, delle nanoparticelle di ZnO sono state funzionalizzate con le porfirine chirali anioniche (**1**) e (**2**) a dare un materiale ibrido. Nel secondo caso, sono stati formati in una prima fase gli aggregati porfirinici chirali H₂PL(+) e ZnPL(+) in soluzione, rispettivamente ottenuti dai corrispondenti derivati cationici (**3**) e (**4**) e,

successivamente, le suprastrutture ottenute sono state depositate su oro per realizzare sensori chimici basati su FET, adatti alla caratterizzazione di campioni liquidi.

Materiali e metodi

Le porfirine (**1-4**) sono state preparate facendo uso della chimica dei peptidi, utilizzando procedure già riportate dal nostro gruppo [2], mentre le nanoparticelle (**NP**) di ZnO sono state sintetizzate mediante procedura solvotermale. [3] Per valutare l'effettiva influenza della chiralità del materiale sensibile sulle proprietà dei sensori realizzati, sono stati fabbricati analoghi sensori basati sulle porfirine anioniche, achirali (**5**) e (**6**), da usare come controllo.

Sensori per gas: i derivati chirali anionici (**1**) e (**2**) e quelli di controllo (**5**) e (**6**) sono stati depositati su nanoparticelle di ZnO, i materiali ibridi ottenuti sono stati caratterizzati mediante microscopia TEM e successivamente impiegati per la realizzazione di sensori di gas. Le immagini ottenute tramite TEM rivelano la presenza di uno strato molto sottile sopra la superficie dell'ossido di zinco poiché le porfirine si legano alle nanoparticelle principalmente per mezzo del legame con il gruppo carbossilico.

Sensori per liquido: l'aggregazione dei derivati cationici (**3**) e (**4**) a dare gli assemblies chirali **H₂PL(+)** e **ZnPL(+)** è stata realizzata in una miscela EtOH/H₂O (25/75, v/v). Gli aggregati sono stati depositati mediante drop casting su substrati di oro e successivamente utilizzati nella realizzazione dei sensori FET. I derivati achirali (**5**) e (**6**) in forma monomeric, sono stati analogamente depositati su oro, formando un layer spesso privo di elementi chirali.

Risultati e discussione

Le due tipologie di sensori sono state caratterizzate mediante la misura di campioni sia in liquido sia in gas. Nel primo caso, i campioni sono stati ottenuti aggiungendo concentrazioni note di analita a una soluzione a pH neutro. Nel secondo caso, i sensori sono stati alloggiati in una camera di misura a tenuta stagna, a sua volta collegata a un sistema di mass flow controller. Quest'ultimo garantisce un flusso costante di aria sintetica all'interno della camera ed è in grado di regolare la concentrazione di vapore saturo mediante un sistema di bombole e gorgogliatori contenenti gli analiti allo stato liquido.

I campioni misurati comprendono alcol e ammine, sia chirali sia non chirali. Il confronto dei pattern di risposta ottenuti nel caso delle diverse specie chimiche dai sensori funzionalizzati sia con porfirine chirali (**1-4**) sia non chirali (**5**) e (**6**) e con gli aggregati, evidenzia come le differenze nell'orientamento e morfologia del layer sensibile influenzano la selettività e la sensibilità dei sensori risultanti. Questo risultato costituisce un punto di partenza per lo sviluppo di sensori mirati alla discriminazione di analiti chirali.

Bibliografia

- [1] R. Paolesse, D. Monti, L. La Monica, M. Venanzi, A. Froio, S. Nardis, C. Di Natale, E. Martinelli, A. D'Amico, *Chem. Eur. J.*, 8, 2476-2483, (2002).
- [2] D. Monti, M. De Rossi, A. Sorrenti, G. Laguzzi, E. Gatto, M. Stefanelli, M. Venanzi, L. Luvidi, G. Mancini, R. Paolesse, *Chem. Eur. J.*, 16, 860-870, (2010).
- [3] Z. Liu, J. Zhou, A. Wang, N. Wang, X. Yang, *J. Mater. Chem.*, 21, 4161-4167, (2011).

OC19

Conductivity and Relaxation Phenomena in Ion Conducting Materials by Broadband Electric Spectroscopy

K. Vezzù,^a G. Nawn,^a E. Negro,^{a,b} F. Bertasi,^{a,b,c} G. Pace,^c A. Bach Delpéuch,^a
G. Pagot,^c Y. Herve Bang,^a C. Sun,^c V. Di Noto^{a,b,c,*}

^a Section of Chemistry for Technology (ChemTec), Department of Industrial Engineering, University of Padua, Via F. Marzolo 1, in Department of Chemical Sciences, 35131 Padova.

^b *Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Materiali, INSTM, Italy*
^c *CNR-ICMAE, Via Marzolo 1, I-35131 Padova (PD), Italy.*

*vito.dinoto@unipd.it

Ionically conducting materials (ICM) are of great importance for the fabrication of portable batteries for electronic devices such as computers, tools, video and still cameras, and for the development of fuel cell and battery-powered electric vehicles, dye-sensitized solar cells, supercapacitors and sensors.¹

It has been suggested that conductivity in ICMs occurs via a number of different processes. The predominant conductivity processes are attributed to: a) the charge migration of ions between coordination sites in the host materials;²⁻⁵ and b) the increase of conductivity due to relaxation phenomena involving the dynamics of the host materials.²⁻⁵ Ions “hopping” to new chemical environments can lead to successful charge migration only if ion-occupying domains relax via reorganizational processes,²⁻⁵ which generally are coupled with relaxation events associated with the host matrix.

Here, it will be described in a concise fashion, the instruments used to comprehensively study the electric response of ionic conductors. To provide the reader with the basic tools necessary for understanding broadband electric spectroscopy,⁶⁻⁸ the first part will review the general phenomena and basic theory behind each type of electric response that materials may exhibit when they are subjected to static or dynamic electric fields. This will be achieved by focusing on the practical use of equations, while referring to specialized literatures for detailed explanations of the equations. The second part of this presentation will describe in detail the strategies of data analysis, which is accomplished using specific empirical or theoretical models (Fig. 1). The third part will detail the methodologies for accurate data collection.

Keywords: Ion conducting materials, broadband electric spectroscopy, transport phenomena

Acknowledgements

The authors thank the Strategic Project “From materials for Membrane electrode Assemblies to electric Energy conversion and SToRAge devices” (MAESTRA) of the University of Padova for funding this activity.

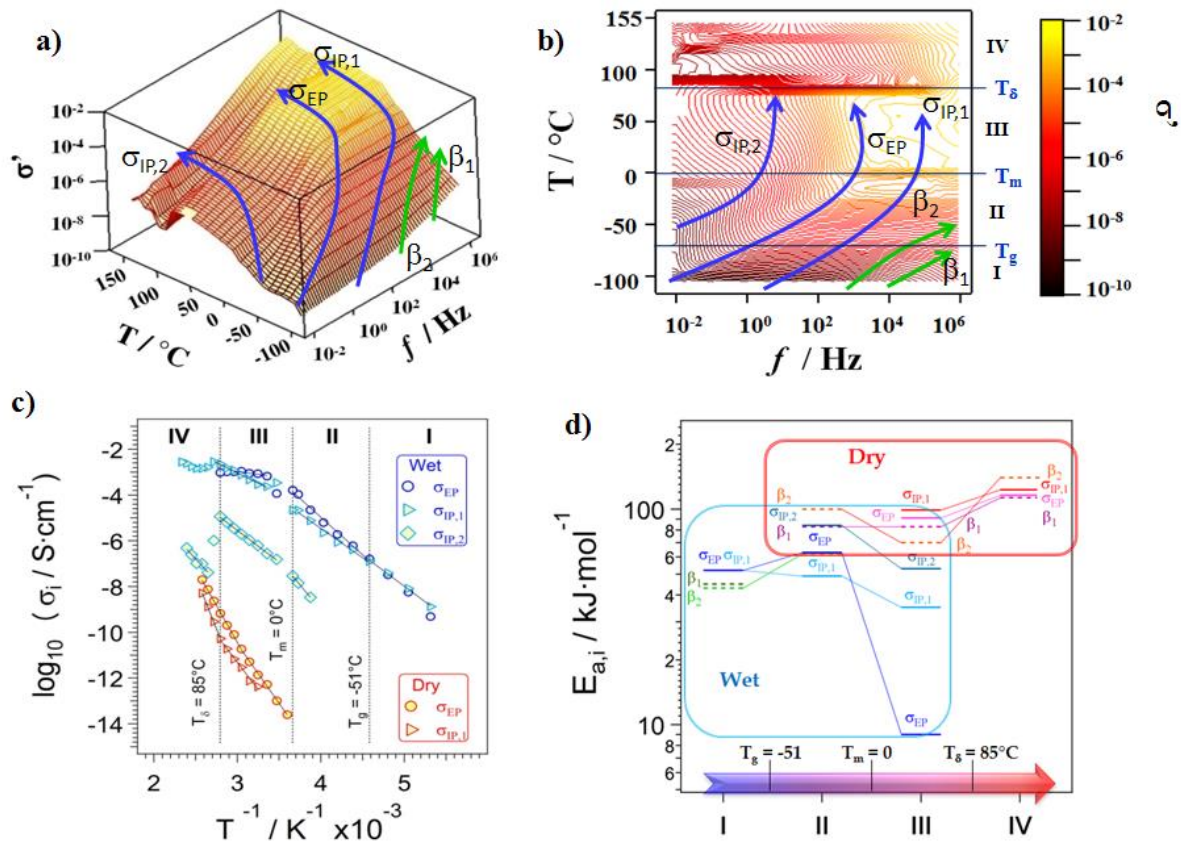


Figure 1. Three-dimensional σ' surface (a) and contour plot (b) of $\sigma'(\omega)$ profiles of an anionic membrane⁹. Dependence of conductivity σ_i ($\sigma_i = \sigma_{EP}$, $\sigma_{IP,1}$ and $\sigma_{IP,2}$) on the inverse of temperature ($1/T$) (c). σ_i values are determined by fitting simultaneously the profiles of $\sigma^*(\omega)$, $\varepsilon^*(\omega)$ and $\tan\delta(\omega)$ with Eq. 1. σ_i vs $1/T$ curves of dry and wet samples in I, II, III and IV regions, delimited by thermal transitions T_g , T_m and T_δ , are fitted by Arrhenius-like behaviours (c). Activation Energies ($E_{a,i}$) of σ_i ($\sigma_i = \sigma_{EP}$, $\sigma_{IP,1}$ and $\sigma_{IP,2}$) and f_i dielectric modes ($i = \beta_1$ and β_2) in regions I, II, III and IV.

Bibliografia

- [1]. *Polymer Electrolytes: Fundamentals and Applications*; Sequeira, C.; Santos, D., Eds.; Woodhead Publishing Limited: Oxford, **2010**.
- [2]. Di Noto, V. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10116.
- [3]. Di Noto, V.; Vittadello, M.; Lavina, S.; Fauri, M.; Biscazzo, S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4584.
- [4]. Di Noto, V. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11139.
- [5]. Di Noto, V.; Vittadello, M.; Greenbaum, S. G.; Suarez, S.; Kano, K.; Furukawa, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18832.
- [6]. Di Noto, V.; Giffin, G. A.; Vezzù, K.; Piga, M.; Lavina S. Broadband Dielectric Spectroscopy: A Powerful Tool for the Determination of Charge Transfer Mechanisms in Ion Conductors, in *Solid State Proton Conductors: Properties and Applications in Fuel Cells*, P. Knauth, M. L. Di Vona, Eds., John Wiley & Sons Weinheim, Germany, **2012**.
- [7]. Runt, J. P.; Fitzgerald, J. J. *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials: Fundamentals and Applications*; American Chemical Society: Washington, D.C., **1997**.
- [8]. Schoenhals, A.; Kremer, F. *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin, **2003**.
- [9]. Di Noto, V.; Guinevere, G.A.; Vezzù, K.; Nawn, G.; Bertasi, F.; Tsai, T.-H.; Maes, A.; Seifert, S.; Coughlin, B.; Herring, A. Interplay between solid state transitions, conductivity mechanism, and electrical relaxations in a [PVBtMA][Br]-b-PMB diblock copolymer membrane for electrochemical applications. *Phys Chem Chem Phys* **2015**, *17*, 31125-31139.

OC20

Membrane composite a base di NAFION e Poli-eter-eter-chetone solfonato per batterie redox al Vanadio

M. Branchi¹, D. De Porcellinis¹, B. Mecheri¹, A. D'Epifanio¹, M. Gigli¹, S. Licocchia¹

¹ Department of Chemical Science and Technology, University of Rome "Tor Vergata", Italy

mario.branchi@uniroma2.it

Parole chiave: accumulo di energia, batterie redox a flusso, membrane polimeriche a scambio ionico

Introduzione

Le batterie redox a flusso a base di vanadio (VRFB) sono dispositivi elettrochimici in grado di immagazzinare energia utilizzando le specie vanadio disciolte in soluzione che fungono da elettroliti. Tra le batterie a flusso, le VRFB sono una delle più promettenti tecnologie per lo storage dell' energia. Tali dispositivi prevedono l'utilizzo di una membrana polimerica come separatore fra il compartimento anodico e il compartimento catodico dove sono presenti le coppie V^{+2}/V^{+3} e V^{+4}/V^{+5} . Oltre alla ricerca di nuovi elettroliti, lo sviluppo delle RFB è legato allo sviluppo di nuove membrane polimeriche [1]. Queste devono possedere diverse caratteristiche quali: una bassa permeabilità alle specie vanadio, adeguata conducibilità protonica e stabilità chimica nell'ambiente di reazione. I polimeri perfluorosolfonici come il Nafion sono comunemente usati in molte applicazioni elettrochimiche grazie all'elevata conducibilità protonica e alla buona stabilità chimica e termica, ma di contro presentano elevati costi di produzione ed una alta permeabilità alle specie vanadio. L'approccio qui presentato è volto alla riduzione dei costi ed ad un aumento dell'efficienza della batteria, si basa sull'utilizzo di membrane composite sia a base di polietereterchetone solfonato (SPEEK) che di Nafion a cui vengono aggiunte particelle nanometriche di TiO_2 funzionalizzate in superficie [2].

Materiali e metodi

Il polimero utilizzato per la preparazione delle membrane è lo SPEEK con un grado di solfonazione pari a 0.5 [3] e il Nafion commerciale (Aldrich Nafion perfluorinated resin solution). L'additivo ceramico a base di ossido di titanio è stato sintetizzato tramite sintesi sol-gel a partire dall'alcoossido del metallo ed è stato successivamente funzionalizzato in superficie. [2]

Le membrane sono state ottenute per casting e sono state caratterizzate con differenti tecniche per valutarne le proprietà chimico-fisiche (analisi termogravimetrica e calorimetria differenziale a scansione, capacità di scambio ionico, assorbimento d'acqua).

Misure di permeabilità agli ioni vanadio V^{+4}

Il coefficiente di permeabilità delle membrane agli ioni vanadio V^{+4} è stata valutato utilizzando una cella di permeabilità contenente una soluzione 1M di $VOSO_4$ in 1 M di H_2SO_4 . La concentrazione degli ioni vanadio è stata ricavata da misure UV-Vis.

Test elettrochimici

La cella elettrochimica VRFB è stata assemblata utilizzando soluzioni 0.5 M $VOSO_4$ e 1 M $VOSO_4$ in ambiente acido 4M di H_2SO_4 , rispettivamente nel compartimento catodico e anodico.

I test elettrochimici sono stati effettuati con l'ausilio di un potenziostato VMP3 PT-STAT acquisendo curve di polarizzazione e potenza e ciclazioni galvanostatiche. La capacità in scarica è stata misurata conducendo esperimenti per oltre 100 cicli con una intensità di corrente di 100 mA/cm^2 . La conducibilità specifica delle membrane è stata valutata tramite spettroscopia elettrochimica di impedenza *in situ*.

Risultati e discussione

I risultati principali di questo studio sono riassunti nelle figure 1 e 2. La Figura 1 mostra che le curve di polarizzazione per le VRFB assemblate con le diverse membrane sia a base di SPEEK che a base di Nafion tali e quali e composite sono molto simili, quindi l'aggiunta delle nanoparticelle non ha effetti significativi sulla generazione di elettricità..

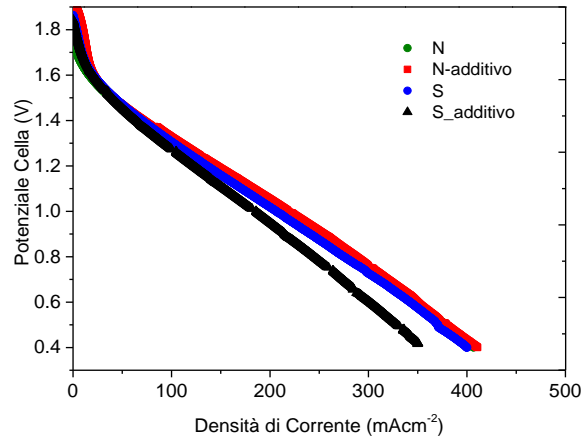


Fig 1. Curve di polarizzazione e potenza delle VRFB assemblate con membrana di SPEEK tal quale (S) e con l'aggiunta del 5% di additivo (S-additivo), Nafion tal quale (N) e con l'aggiunta del 5% di additivo (N-additivo)

In Figura 2 è riportato il confronto tra la perdita di capacità coulombica dopo 50 cicli e il coefficiente di permeabilità per le VRFB assemblate rispettivamente con membrane a base di SPEEK, (S e S-additivo e di Nafion (N e N-additivo)). Le membrane a base di SPEEK mostrano una permeabilità inferiore rispetto alla membrana di Nafion; inoltre, la presenza dell'additivo contribuisce a ridurre ulteriormente la permeabilità. Ciò si traduce in una migliore efficienza nel tempo della batteria.

L'insieme dei risultati dimostra che le membrane polimeriche composite a base di SPEEK sono degli ottimi candidati per sostituire il Nafion in dispositivi VRFB.

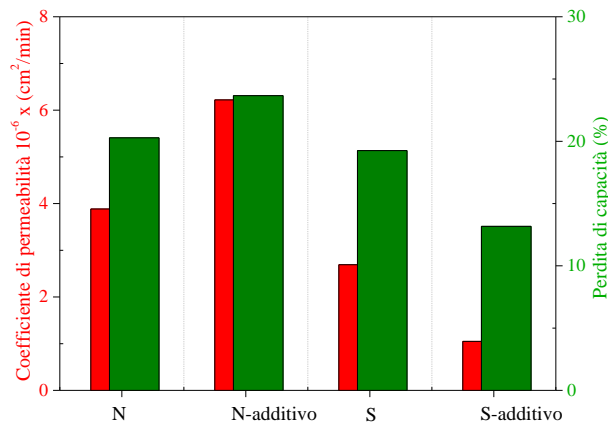


Fig. 2 Coefficiente di permeabilità (rosso) e perdita di capacità tra il 1° e il 50° ciclo (verde).

Bibliografia

- [1] Aishwarya Parasuramana, Tuti Mariana Lima, Chris Menictasc, Maria Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta*, 101, 2013, 27-40
- [2] D. Cozzi, C. de Bonis, A. D'Epifanio, B. Mecheri, A. C. Tavares, S. Licoccia *Journal of Power Sources* 248, 2014, 1127-1132.
- [3] de Bonis C, D'Epifanio A, Di Vona M.L, Mecheri B, Traversa E, Trombetta M, Licoccia S, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 48, 2010, 178–186.

OC21

Effetto di nanotubi di carbonio sulle proprietà di memoria di forma di elastomeri liquido-cristallini

V. Ambrogi^{1,2}, G. C. Lama^{1,2}, P. Cerruti¹, M. Lavorogna³, G. Gentile¹, C. Carfagna^{1,2}

¹Institute for Polymers, Composites and Biomaterials, National Council of Research of Italy, Via Campi Flegrei, 34, 80078 Pozzuoli (NA) (Italy)

²Department of Chemical, Materials and Production Engineering, University of Naples "Federico II," Piazzale Tecchio, 80, 80125 Napoli (Italy)

³Institute for Polymers, Composites and Biomaterials, National Council of Research of Italy, National Council of Research of Italy, P.le Enrico Fermi, 1, 80055 Portici (NA) (Italy)

ambrogi@unina.it

Keywords: elastomeri liquido-cristallini, memoria di forma, termoattuazione, nanocompositi, nanotubi di carbonio

Introduzione

I polimeri a memoria di forma (SMPs) sono materiali polimerici capaci di cambiare forma modificando la propria struttura tridimensionale in risposta ad opportuni stimoli esterni. In particolare, i polimeri a memoria di forma termo-attivabili consistono in due fasi polimeriche distinte: una fase responsabile della forma permanente, caratterizzata da una più alta temperatura di transizione (temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione, etc.) ed una fase a più bassa temperatura di transizione, utilizzabile come "interruttore" per variare la forma temporanea. Materiali polimerici con queste caratteristiche microstrutturali, una volta prodotti in una configurazione predefinita possono essere deformati e fissati in una forma temporanea e, per applicazione di un'opportuna quantità di calore, successivamente ritornare all'aspetto originale. Una delle classi di materiali polimerici più promettenti per le loro proprietà di memoria di forma sono gli elastomeri liquido-cristallini (LCEs), sistemi a bassa densità di reticolazione caratterizzati dalla presenza di segmenti rigidi potenzialmente mesogeni lungo la catena principale. In questo caso la struttura permanente è imposta dalle reticolazioni chimiche dell'elastomero, mentre la fase agente da interruttore è costituita dalla fase liquido-cristallina che in maniera reversibile è in grado di indurre il ripristino della forma iniziale. In questo lavoro è stato preparato un elastomero liquido-cristallino a base epossidica (DOMSA), utilizzando p-bis(2,3-epossipropossi)- α -metilstilbene (DOMS) come monomero epossidico e un ammontare stechiometrico di acido sebacico (SA) come agente reticolante. Allo scopo di migliorare la termoattuazione, al campione elastomerico sono state aggiunte percentuali variabili di nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT). Una prima parte del lavoro è stata dedicata alla messa a punto di una strategia di compatibilizzazione capace di migliorare l'adesione tra matrice e filler carboniosi, al fine di ottenere una dispersione omogenea delle nanocariche all'interno della matrice polimerica. La seconda parte del lavoro ha previsto la preparazione e caratterizzazione dei film nanocompositi LC, con particolare riferimento all'effetto delle nanocariche sul comportamento di fase della resina e, di conseguenza, sulle proprietà di termoattuazione. È stato dimostrato che i nanotubi di carbonio sono in grado di migliorare la risposta termomeccanica degli elastomeri LC, rendendoli ottimi candidati per la realizzazione di materiali polimerici a memoria di forma.

Materiali e metodi

Preparazione e caratterizzazione dei film nanocompositi LC

Per la preparazione dei campioni si è proceduto inizialmente alla realizzazione di addotti compatibilizzati attraverso la funzionalizzazione chimica dei nanotubi di carbonio con il monomero epossidico. Il monomero (DOMS) e i nanotubi sono stati sonicati in presenza del catalizzatore (cloruro di tricaprilmetilammonio, TCAC, 2 mol% rispetto al totale) a 150°C per 120 minuti. In seguito alla sonicazione al campione fuso ottenuto è stato aggiunto l'opportuno ammontare di acido sebacico. La miscela così ottenuta è stata versata

tra due lastre di vetro opportunamente trattate e la resina curata a $T=185^{\circ}\text{C}$ per 2 ore. I campioni realizzati sono stati indicati con DS_xCNTs, con $x = 0.15\text{-}3.0$ % in peso.

Gli addotti sono stati caratterizzati mediante microscopia elettronica in trasmissione (TEM), termogravimetria (TGA), Spettroscopia infrarossa (FT-IR) e utilizzando test di dispersione in solvente. I film nanocompositi sono stati studiati nelle proprietà termiche, morfologiche e meccaniche. Le proprietà di memoria di forma sono state determinate valutando la risposta termomeccanica al

Risultati e discussione

Allo scopo di realizzare film nanocompositi omogenei è stato necessario ottimizzare una procedura di funzionalizzazione dei nanotubi che consentisse una dispersione efficiente dell nanocarica nella resina epossidica costituente la matrice. Nei test di dispersione in solvente i nanotubi compatibilizzati sono risultati stabilmente dispersi in cloroformio per tempi prolungati (oltre 36 ore), diversamente dai nanotubi non modificati che dopo meno di due ore precipitavano. La avvenuta funzionalizzazione è stata confermata attraverso la spettroscopia infrarossa e mediante analisi TEM che ha evidenziato la formazione di uno strato organico attorno alla superficie dei nanotubi. Attraverso analisi TGA, inoltre è stata fatta una determinazione quantitativa dell'ammontare di monomero aggraffato ai nanotubi che è risultato equivalere al 15% in peso. I film nanocompositi sono stati caratterizzati nelle proprietà termiche, meccaniche e morfologiche. I Figura 1 sono mostrati i risultati ottenuti.

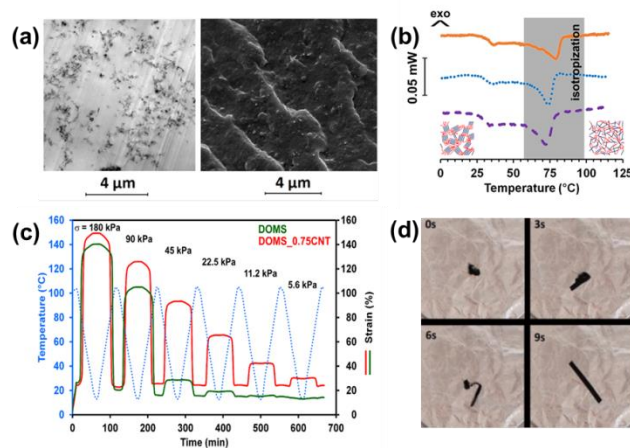


Figura 1. (a) analisi morfologica attraverso TEM (sin) e SEM (dx) degli elastomeri nanocompositi; (b) curve DSC del DOMSA e di uno dei nanocompositi che mostra la transizione LC-isotropo nei film ottenuti; (c) termoattuazione ciclica dei materiali a diversi valori di carico costante; (d) effetto di memoria di forma del film con la temperatura

La Figura 1a mostra che la omogenea dispersione dei nanotubi all'interno della matrice epossidica. Il comportamento di fase non risulta alterato dalla presenza di quantità variabili di nanotubi, come evidenziato dal picco endotermico relativo alla isotropizzazione che risulta essere presente anche nei nanocompositi (Figura 1b). La caratterizzazione termomeccanica ha messo in evidenza che l'utilizzo dei nanotubi favorisce la attuazione meccanica indotta dalla temperatura (Figura 1c): i film nanocompositi risultano, infatti, essere sensibili anche a carichi molto bassi. I risultati ottenuti hanno dimostrato che i nanocompositi realizzati hanno la potenzialità per essere utilizzati come materiali a memoria di forma, come evidenziato dalla Figura 1d in cui il film opportunamente deformato riesce ad riacquistare la sua forma iniziale se riscaldato a temperature superiori alla temperatura di isotropizzazione.

Bibliografia

- [1] A. Lendlein, S. Kelch, *Angew. Chem. Int.*, 41, 2034 (2002)
- [2] H. Qin, P.T. Mather, *Macromolecules*, 42, 273 (2009)
- [3] Z. Pei, Y. Yang, Q. Chen, E.M. Terentjev, Y. Wei, Y. Ji, *Nat. Mater.*, 13, 36 (2014)

OC22

Lo stabilimento SNIA di Torviscosa: una bioraffineria ante litteram

Pietro Delogu

Serichim S.r.l., P.le Marinotti 1, 33050 Torviscosa (UD)

Nato sulla spinta delle restrizioni alle importazioni dalle sanzioni economiche imposte all'Italia dalla Società delle Nazioni nel 1936, lo stabilimento SNIA di Torviscosa fu strutturato coerentemente ai moderni principi che definiscono oggi una bioraffineria, cioè come un complesso che, partendo da materie prime di origine vegetale di produzione locale, la canna Arundo Donax, produce sostanze chimiche utili, in questo caso, alla manifattura di tessuti semisintetici. Lo stabilimento soddisfaceva le sue esigenze energetiche in un primo tempo sfruttando i residui di lavorazione del legno, quindi ricorrendo all'energia idroelettrica, la nuova centrale di Meduno, e quindi sempre ad un tipo di energia rinnovabile.

A fronte del prepotente ingresso nell'uso dei filati sintetici, lo stabilimento sviluppò in seguito la prima produzione italiana di caprolattame, tramite un processo innovativo, il processo SNIA per caprolattame, che partiva da Toluene invece che da benzene, come gli altri processi allora in uso. Il toluene era a quei tempi un componente della frazione aromatica del cracking nafta di scarso utilizzo, mentre il benzene risultava "corto". Pur essendo finalizzato alla produzione del solo caprolattame come prodotto principale, pure il processo SNIA implicava le sintesi di una serie di intermedi e reagenti, tutte incluse nel processo integrato: dall'ossidazione dello zolfo per fare oleum, a quella dell'ammoniaca per ottenere ossidi di azoto e, per reazione con l'oleum, acido nitrosilsolforico, dall'ossidazione del toluene ad acido benzoico all'idrogenazione di quest'ultimo per fare acido cicloesancarbossilico. Anche in questo caso il principio ispiratore di base fu l'integrazione delle produzioni, a dimostrazione del fatto che la chimica è un'industria di sistema, che non è possibile smembrare senza far venir meno l'economicità e la sostenibilità delle produzioni.

Nanocompositi a matrice elastomerica con oligosilsesquiossani preparati mediante processo ISWP/sol-gel

Sandra Dirè^{1,2}, Evgeny Borovin^{1,2}, Emanuela Callone^{1,2}, Massimiliano D'Arienzo³, Barbara Di Credico³, Alessandro Pegoretti¹, Matteo Redaelli³, Roberto Scotti³

¹ Department of Industrial Engineering (DII), University of Trento, via Sommarive 9, 38123 Trento, Italy

² "K. Müller" NMR Laboratory, DII, University of Trento, via Sommarive 9, 38123 Trento, Italy

³ Department of Materials Science, University of Milano Bicocca, Via R. Cozzi 55, 20125 Milano, Italy

sandra.dire@unitn.it

Keywords: MAS NMR, sol-gel, oligosilsesquiossani, polibutadiene, relazioni struttura-proprietà.

Introduzione

I nanofiller a base di silice sono comunemente impiegati per migliorare le proprietà meccaniche delle gomme. La possibilità di variare dimensioni, forma e funzionalità superficiali dei nanofiller consente di sviluppare percorsi continui ed omogenei di percolazione nella matrice con effetti sulle interazioni filler-gomma e sull'efficacia del rinforzo meccanico.

In questo contesto, l'aggiunta agli elastomeri di piccole quantità di silsesquiossani funzionalizzati con gruppi reattivi e caratterizzati da architetture variabili dai "ladders" alle "cages" (Fig. 1) consente di modificare le proprietà meccaniche sulla base dell'effetto del carico ma anche della variabile strutturale.

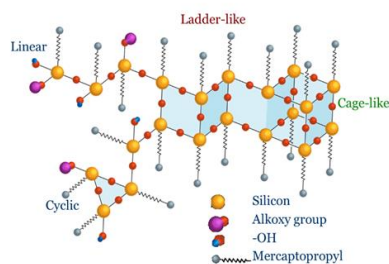


Figura 1. Struttura dei silsesquiossani funzionalizzati con gruppi -SH.

Al fine di sintetizzare oligomeri silsesquiossanicici via sol-gel controllandone la struttura è necessario impiegare condizioni di idrolisi-condensazione controllate come quelle assicurate dal processo di produzione di acqua in situ (ISWP) [1, 2]. In questo lavoro, le condizioni di sintesi sono state ottimizzate per la preparazione di NanoBuildingBlocks (NBB) da mercaptopropil-trimetossisilano al fine di ottenere rapporti ladders/cages variabili. I NBB così ottenuti [3] sono stati addizionati come filler reattivi a gomma polibutadienica (PBD), impiegata come matrice modello in sostituzione di gomma naturale (NR) o stirene-butadiene (SBR) per lo studio di risonanza magnetica nucleare allo stato solido, con l'obiettivo di evidenziare le interazioni filler-matrice e le correlazioni tra struttura e proprietà.

Materiali e metodi

Sintesi dei nanocompositi NBB-PDB

La sintesi degli oligosilsesquiossani, descritta in dettaglio in [3], è stata condotta in atmosfera controllata con tecniche Schlenk sfruttando le reazioni di idrolisi-condensazione di mercaptopropil-trimetossisilano (MPTMS) con produzione di acqua in situ (ISWP), grazie alla reazione di esterificazione tra acido cloroacetico e propanolo condotta a 100°C. La policondensazione è stata catalizzata da dibutildilauril stagno (DBTL) e condotta per tempi diversi al fine di favorire la formazione delle diverse strutture silsesquiossaniche. Le soluzioni di NBB prodotti sono state quindi addizionate a polibutadiene (PBD) mediante swelling in toluene, per produrre i nanocompositi. I campioni sono stati depositati in forma di film spesso su substrati di teflon, essiccati, tagliati e distaccati dal supporto per la caratterizzazione.

Caratterizzazione NMR

Le analisi NMR allo stato solido sono state condotte nel Laboratorio NMR "Klaus Müller" dell'Università di Trento con uno strumento Bruker 400WB (frequenza del protone: 400.13 MHz). Gli spettri MAS NMR sono stati acquisiti con sequenze di impulso SP e CP anche con tempi di contatto variabili (VCT), impiegando rotori in zirconia da 4 mm con velocità di rotazione di 7 kHz.

Risultati e discussione

Mediante analisi ^1H e ^{29}Si NMR in soluzione [3], è stato possibile correlare la cinetica di produzione in situ dell'acqua necessaria al processo di idrolisi-condensazione dell'organosilano con il grado di condensazione degli oligosilsesquiossani ottenuti (Fig. 2a) e definire i tempi di reazione necessari per massimizzare la resa in oligomeri con struttura "cage" rispetto ai "ladders" (Fig. 2b). In tal modo si sono ottenute miscele di silsesquiossani caratterizzati da forma e anisotropia variabile: i prodotti della reazione condotta per 20-30 ore presentano strutture prevalentemente ladder-like, mentre dopo 80 ore di reazione la quantità di oligomeri poliedrici è massima (in Fig 2b segnale a -66.7 ppm, T^3_8).

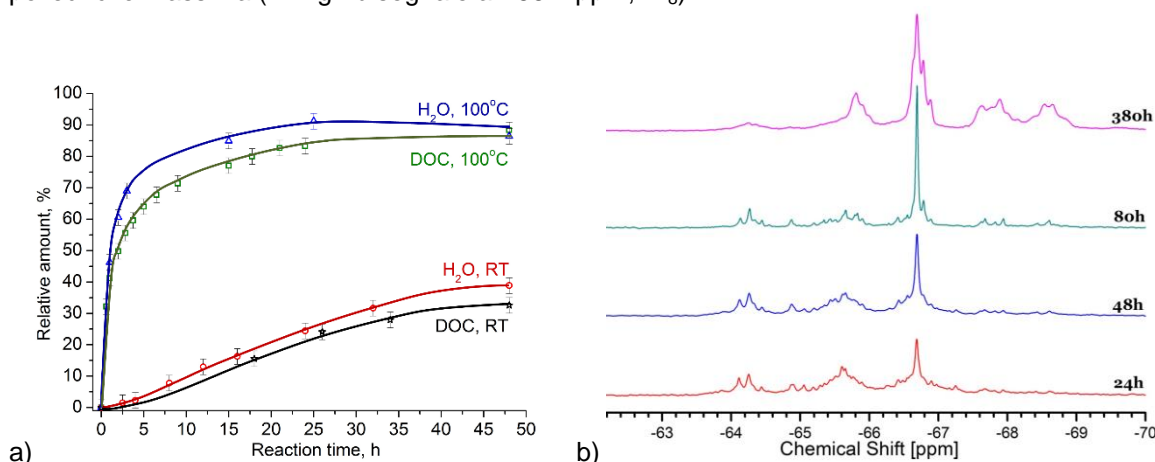


Figura 2. a) correlazione tra t_{reazione} , H_2O prodotta in situ e grado di crosslinking (DOC) dei silsesquiossani; b) spettri ^{29}Si NMR: evoluzione delle specie T^3 in funzione del tempo di reazione.

Per la preparazione dei nanocompositi a base di PBD sono stati impiegati contenuti di NBB variabili fra 0 e 10% in peso, ottenuti sia dopo 30 ore che dopo 80 ore di reazione. Mediante analisi ^{13}C NMR, è stato evidenziato l'effetto dell'interazione con i NBB sulla conformazione del polimero, che all'aumentare del contenuto di filler mostra una progressiva trasformazione da cis a trans PBD. Inoltre l'analisi degli esperimenti a tempo di contatto variabile (VCT) ha evidenziato l'omogeneità nella dispersione del filler nella matrice e l'effetto dei NBB sulla mobilità delle catene polimeriche. Oltre agli effetti indotti dalla quantità di filler addizionato, gli spettri del protone hanno evidenziato anche effetti dipendenti dalla struttura dei NBB con variazioni piccole ma evidenti nella posizione e forma dei segnali attribuiti alle risonanze dei protoni delle catene polimeriche. I risultati dello studio strutturale con NMR a stato solido si correlano con comportamenti macroscopici ben evidenti: i) mediante esperimenti di swelling, applicando l'equazione di Flory-Renher si ricava che la densità di cross-linking nei nanocompositi aumenta con il contenuto di NBB ed è massima impiegando i NBB prodotti dopo 80 ore di reazione, quando le strutture poliedriche sono prevalenti; ii) le analisi dinamomeccaniche dimostrano che anche quantità piccole di NBB (<4%) producono un significativo rinforzo, dando così indicazioni positive sull'efficacia dei filler a base di oligosilsesquiossani nel migliorare le proprietà meccaniche, nell'ottica della potenziale riduzione dell'uso di particelle di silice nelle tecnologie di compounding delle gomme.

Bibliografia

- [1] V. Tagliazucca, E. Callone, S. Dirè, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 60, 236-245 (2011).
- [2] E. Borovin, E. Callone, B. Papendorf, G. Guella, S. Dirè, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16, 3030–3038, (2016)
- [3] E. Borovin, E. Callone, F. Ribot, S. Dirè, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 2166-2174 (2016).

Polimeri sostenibili da biomassa o da riciclo: recenti sviluppi

Annamaria Celli, Laura Sisti, Martino Colonna, Paola Marchese, Micaela Vannini, Grazia Totaro, Maria Barbara Banella, Claudio Gioia

Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali, Università of Bologna, Via Terracini 28, 40131 Bologna, Italia

annamaria.celli@unibo.it

Keywords: bio-poliesteri, proprietà antibatteriche, proprietà barriera, riciclo, vernici, imballaggio

Introduzione

La tematica dei polimeri da risorse rinnovabili (bio-based) e biodegradabili e/o riciclabili è sicuramente di grande attualità, non solo per problematiche di impatto ambientale ma anche per questioni relative alla diminuzione di disponibilità di materie prime non rinnovabili (petrolio) in tempi relativamente brevi.

Tra le strategie utilizzate per sostituire polimeri tradizionali con polimeri bio-based, è possibile citare:

- 1) Sintesi di polimeri tradizionali, derivati dal petrolio, partendo da monomeri ottenuti da biomassa;
- 2) Utilizzo di nuovi monomeri derivanti da biomassa per produrre nuove strutture polimeriche.

Alcuni di questi polimeri bio-based possono essere biodegradabili, in particolare i polimeri alifatici. I polimeri aromatici non hanno questa caratteristica. Quindi, a sostegno del principio della sostenibilità, una terza strategia consiste nello:

- 3) Produzione di nuovi polimeri da riciclo di polimeri non biodegradabili.

Questa presentazione si prefigge di descrivere i più significativi e recenti risultati ottenuti sviluppando queste strategie.

Materiali e metodi

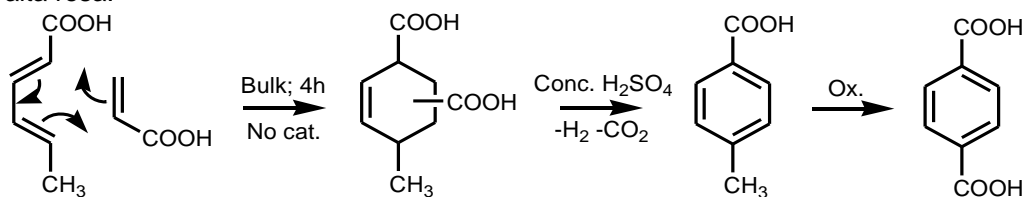
I monomeri utilizzati, quali acidi acrilico e sorbico, ricinoleico, 2,5-furandicarbossilico, vanillico, sono ottenibili da risorse rinnovabili.

In generale, per la maggior parte dei processi sviluppati, le polimerizzazioni sono tradizionali policondensazioni a due stadi.

Risultati e discussione

Strategia 1

L'acido tereftalico (TPA), caratterizzato da una produzione di circa 40Mt all'anno, è il monomero aromatico maggiormente usato: per esempio, è utilizzato nella produzione di PET. Notevolissimi sono gli sforzi per cercare di produrre il TPA partendo da molecole ottenute da fonti rinnovabili. Il nostro gruppo ha proposto una procedura sintetica per la preparazione del precursore del TPA, l'acido p-toluico, partendo da molecole rinnovabili, gli acidi sorbico ed acrilico [1]. Il processo consiste in due stadi: una reazione di Diels Alder seguita da una reazione di deidrogenazione/decarbossilazione, secondo lo schema 1. L'acido p-toluico è ottenuto in alta resa.



Schema 1: sintesi del precursore del TPA, acido p-toluico, e successiva reazione per la produzione di bio-TPA.

Strategia 2

L'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), ottenibile da glucosio, può essere considerato un bio-sostituto del TPA. E' stata ottimizzata la sintesi del polimero ottenuto da FDCA e 1,3 propandiolo (PPF), che è risultato caratterizzato da eccezionali proprietà barriera sia all'ossigeno che al vapore acqueo, soprattutto se la cristallinità viene indotta con processi di ricottura. Nel PPFsemicristallino la permeabilità all'ossigeno diminuisce del 99,2% rispetto al PET e del 99,8% rispetto al PLA; la permeabilità al vapore acqueo diminuisce del 85,7 % rispetto al PET e del 84,8 % rispetto al PLA (Figura 1) [2].

Altro polimero di particolare interesse è quello ottenuto dall'acido ricinoleico, che si trova in natura nell'olio di ricino. L'acido ricinoleico può dare origini a policondensazioni per produrre poliesteri (PRA) caratterizzati da bassa Tg e scarse proprietà meccaniche. L'acido ricinoleico può essere utilizzato per nuovi copolimeri o per produrre miscele polimeriche. E' risultato particolarmente interessante osservare che il PRA, il PRA chimicamente modificato, i copolimeri PRA/Poli(butilene succinato) (PBS) e le miscele PRA/PBS sono caratterizzate da elevate proprietà antibatteriche. In particolare, dopo 24 ore la mortalità dello *Staphylococcus aureus* è del 100% e quella dell' *Escherichia coli* raggiunge il 95% nel PRA modificato con un sale di imidazolio (VIB) (Figura 2) [3,4].

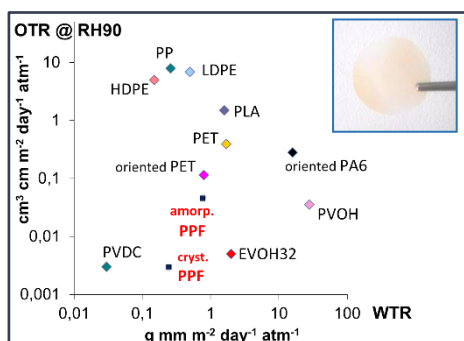


Figura 1. Permeabilità all'ossigeno in funzione della permeabilità al vapore acqueo per i più importanti polimeri utilizzati per il packaging.

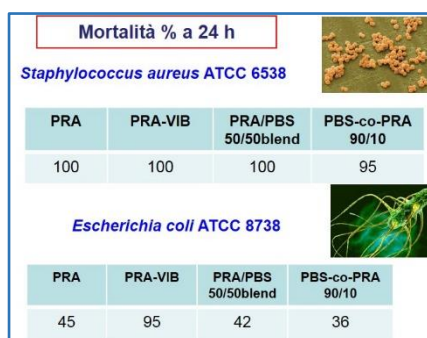


Figura 2. Mortalità percentuale di *Staphylococcus aureus* ed *Escherichia coli* a contatto di polimeri a base di poliricinoleico

Strategia 3

Sono state sviluppate alcune strategie di riciclo di polimeri tradizionali quali PET e PC. Le procedure sintetiche prevedono la depolimerizzazione del PET e PC e una successiva polimerizzazione, utilizzando esclusivamente reagenti sostenibili, come l'isosorbide e l'acido succinico. I polimeri ottenuti hanno caratteristiche (basso peso molecolare, terminali acidi, alta Tg, stato amorfo) tali da avere applicazioni come vernici in polvere. In particolare, il polimero ottenuto dal riciclo del PET ha mostrato proprietà migliori dei tradizionali polimeri utilizzati come vernici.

Bibliografia

- [1] M.B. Banella, C. Gioia, M. Vannini, M. Colonna, A. Celli, A. Gandini, *ChemSusChem*, 9, 942-945 (2016)
- [2] M. Vannini, P. Marchese, A. Celli, C. Lorenzetti, *Green Chem.*, 17, 4162-4166 (2015)
- [3] G. Totaro, L. Cruciani, M. Vannini, G. Mazzola, D. Di Gioia, A. Celli, L. Sisti, *Europ. Polym. J.*, 56, 174-184 (2014)
- [4] G. Totaro, L. Paltrineri, G. Mazzola, M. Vannini, L. Sisti et. al., *Macromol Mater & Engineer*, 300, 1085-1095 (2015)
- [5] C. Gioia, M. Vannini, P. Marchese, A. Minesso, R. Cavalieri, M. Colonna, A. Celli, *Green Chem.*, 16, 1807-1815 (2014)
- [6] C. Gioia, M. Vannini, A. Celli, M. Colonna, A. Minesso, *RSC Adv.*, 6, 31462-31469 (2016)

Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi a base di copolimeri statistici poli(butilene/trietilenglicole succinato) e nanocristalli di cellulosa

Ilaria Armentano¹, Matteo Gigli², Elena Fortunati¹, Franco Dominici¹, Francesca Luzi¹, Nadia Lotti³, Massimo Gazzano⁴, Andrea Munari³, Luigi Torre¹

¹Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Università di Perugia, UdR INSTM, Strada di Pentima 4, 05100 Terni

²Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Roma "Tor Vergata", Via della Ricerca Scientifica 1, 00133 Roma (indirizzo attuale, attività sperimentale svolta presso indirizzo 3)

³Dipartimento di Ing. Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali, Università di Bologna, Via Terracini 28, 40131 Bologna

⁴Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, CNR, Via Selmi 2, 40126 Bologna

matteo.gigli@uniroma2.it

Keywords: nanocompositi, poliesteri alifatici, nanocristalli di cellulosa, compostabilità

Introduzione

Le sempre più pressanti problematiche di inquinamento ambientale legate all'impiego di materiali plastici non biodegradabili, hanno fatto sì che la ricerca su materiali ecosostenibili sia diventata negli ultimi anni uno dei campi di maggior interesse per la ricerca accademica ed industriale.¹ Tali materiali devono essere degradati al termine della loro vita utile nell'ambiente in cui vengono smaltiti come rifiuti, grazie all'azione coordinata di agenti atmosferici e soprattutto microorganismi, capaci di impiegarli come fonte di carbonio, trasformandoli in biomassa, CO₂ e acqua. Tra i polimeri biodegradabili maggiormente studiati spiccano i poliesteri alifatici, grazie alle buone proprietà termo/meccaniche e ai bassi costi di produzione.² Tra questi, il poli(butilene succinato) (PBS) è sicuramente uno dei più importanti: è infatti presente sul mercato sotto il nome di BionolleTM e GS PlaTM.³ Vale inoltre la pena ricordare che i monomeri impiegati nella sintesi del PBS possono essere interamente ottenuti da fonti rinnovabili.³ Nonostante queste interessanti caratteristiche, le proprietà del PBS non sono ottimizzate per una sua applicazione nel campo degli imballaggi alimentari dove, tra le varie proprietà, risultano di cruciale importanza il controllo della permeabilità ai gas e il contenimento dei processi di migrazione di additivi e sostanze a basso peso.¹ Al fine di migliorare le caratteristiche del PBS nell'ottica di un impiego nell'industria degli imballaggi alimentari, nello studio qui presentato si è scelto di operare su due fronti: la modifica chimica del PBS tramite inserimento sulla catena principale di una unità comonomerica contenente legami eteri (TES) e la realizzazione di nanocompositi per mezzo dell'aggiunta di nanocristalli di cellulosa (CNC).

Materiali e metodi

I copolimeri poli(butilene/trietilenglicole succinato) (PBS_xPTES, con x pari alla %molare di unità TES) sono stati sintetizzati attraverso policondensazione in massa a due stadi con l'impiego di titanio tetrabutoossido come catalizzatore. I CNC sono stati ottenuti attraverso idrolisi con acido solforico di cellulosa microcristallina e modificati con il surfattante Beycostat per favorirne la dispersione nei polimeri. Film nanocompositi contenenti diverse percentuali di CNC (1-5% in peso) sono stati preparati attraverso estrusione e filmatura (T = 105-145°C, 100 rpm, 4 min).

I campioni sintetizzati sono stati caratterizzati dal punto di vista molecolare (NMR, GPC), termico (DSC, TGA), meccanico (prove di trazione), strutturale (WAXD e WCA) e morfologico (SEM).

Sono state inoltre effettuate prove di trasparenza e lucentezza, in accordo con la norma ASTM D523 e prove di migrazione (miscela etanolo/acqua al 10% v/v e isoottano), secondo le norme europee vigenti in materia (N. 10/2011). Studi di degradazione sono stati effettuati attraverso prove di compostaggio. Per gli esperimenti, condotti a 58°C, è stato utilizzato un compost maturo fornito da HerAmbiente S.p.A. Le perdite di peso sono state misurate gravimetricamente sui film polimerici prelevati dal compost ad intervalli regolari.

Risultati e discussione

I polimeri sintetizzati presentano un peso molecolare elevato e una composizione effettiva coerente con quella di alimentazione, indice di un buon controllo sul processo di polimerizzazione (Figura 1). La buona dispersione dei CNC è stata invece confermata dall'analisi SEM delle superfici di frattura. L'analisi termogravimetrica ha escluso fenomeni degradativi legati al processo di estrusione.

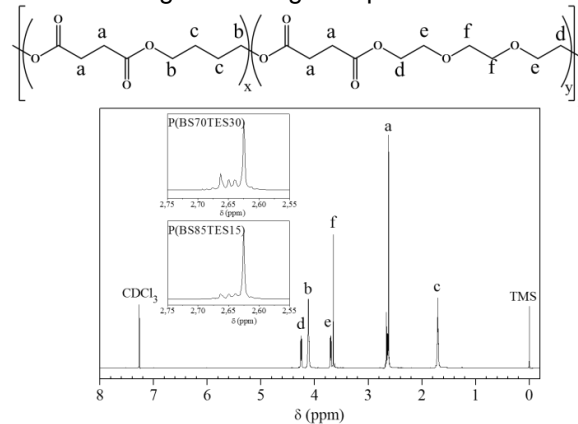


Figura 1. Spettro 1H-NMR del campione PBS_30PTES.

Le varie caratterizzazioni effettuate hanno permesso di evidenziare il ruolo del contenuto di unità TES e di CNC sulle proprietà termo/meccaniche e strutturali dei film polimerici. All'aumentare del quantitativo di co-unità TES, si è assistito ad una progressiva diminuzione del grado di cristallinità e ad un aumento dell'idrofilicità superficiale. La presenza di CNC non ha influenzato significativamente le proprietà termiche, mentre ha contribuito ad un ulteriore aumento della bagnabilità superficiale. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, CNC e %molare di TES hanno causato due effetti diametralmente opposti: un aumento del modulo elastico e ad una diminuzione dell'allungamento a rottura i primi, il contrario invece le co-unità TES. Tutti i campioni hanno mostrato valori di migrazione in etanolo e isoottano ben al di sotto dei limiti imposti.

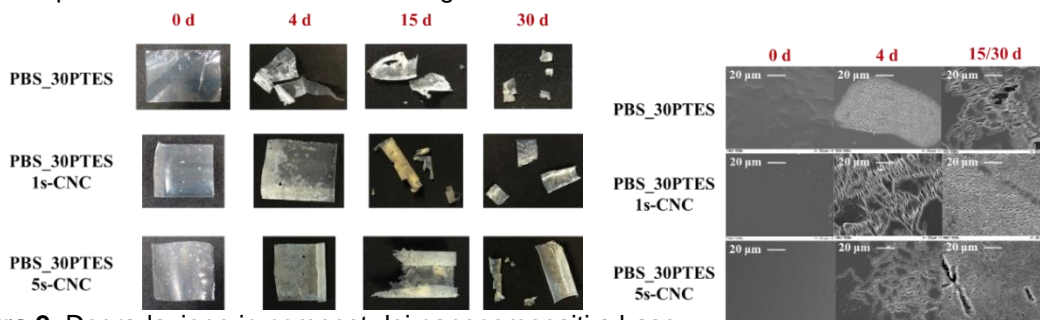


Figura 2. Degradazione in compost dei nanocompositi a base PBS_30PTES. Fotografie (sin) e micrografie SEM (dx) dei campioni a diverso tempo di incubazione.

Gli studi di degradazione in compost hanno evidenziato una diminuzione della velocità di degradazione all'aumentare del contenuto di CNC. Questo comportamento è stato spiegato sulla base di un minor assorbimento di acqua e una maggiore resistenza alla sua diffusione legato alla presenza del *filler*. Già dopo 15 giorni di incubazione si è assistito ad una progressiva frammentazione dei film dovuta al processo degradativo (Figura 2). Le micrografie SEM mostrano infatti l'insorgere di fratture e la formazione di canali sulla superficie dei campioni, che si trasformano in veri e propri buchi all'aumentare del tempo di incubazione (Figura 2).

Bibliografia

- [1] E. Fortunati, M. Peltzer, I. Armentano, L. Torre, A. Jiménez, J.M. Kenny, *Carbohydr. Polym.*, 90, 948-956 (2012).
- [2] B.D. Ulery, L.S. Nair, C.T. Laurencin, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 49, 832-864 (2011).
- [3] M. Gigli, M. Fabbri, N. Lotti, R. Gamberini, B. Rimini, A. Munari, *Eur. Polym. J.*, 75, 431-460 (2016).

Poly(ethylene furanoate)-based nanocomposites prepared *in situ*: synthesis and characterization

Nadia Lotti¹, Dimitris G. Papageorgiou² Matteo Gigli³, Massimo Gazzano⁴, Dimitrios Bikiaris⁵, Andrea Munari¹

¹Department of Civil, Chemical, Environmental and Materials Engineering, Via Terracini, 28 - 40131 Bologna, Italy.

²Department. of Materials Science and Engineering University of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece.

³Department of science and Chemical Technologies, University of Roma "Tor Vergata", Via della Ricerca Scientifica 1, 00133 Roma, Italy.

⁴Institute of Organic Synthesis and Photoreactivity, CNR, Via Selmi 2, 40126 Bologna, Italy.

⁵Department of Chemistry 54124, Aristotle University Of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece
nadia.lotti@unibo.it

Keywords: 2,5-furandicarboxylic acid, polyesters, nanocomposites, multi wall carbon nanotubes; graphene oxide.

Introduction

Chemicals from vegetable feedstocks have been proposed as monomers for polymer production. 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) is an important member of the furan family that can be formed by oxidative dehydration of glucose and by oxidation of 5-hydroxymethylfurfural sources [1,2]. It can be considered an interesting substitute of terephthalic acid, a widely used monomer of various polyesters, such as poly(ethylene terephthalate) (PET). In particular, the furan-based counterpart, i.e. poly(ethylene furanoate) (PEF) is the most studied and important polyester from FDCA, since exhibits significantly improved barrier properties compared to PET. In specific, amorphous PEF is characterized by a 11X reduction in oxygen permeability, a 19X reduction in carbon dioxide permeability, and a 2.1X reduction in water permeability as compared to amorphous PET [3].

Polymer nanocomposites based on carbon black, carbon nanotubes (CNTs), and layered silicates usually exhibit improved mechanical, thermal, electrical, and gas barrier properties with respect the neat polymers [4]. To the best of our knowledge, the effect of nanofillers on PEF performances have not been yet deeply investigated.

On this ground, in this work PEF nanocomposites were *in situ* prepared, by using MWCNTs, with or without functionalization, as well as Graphene Oxide (GO). Their crystallization and melting behavior and thermal stability were investigated, together with an accurate diffractometric analysis by WAXS technique.

Materials and Methods

Neat multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) process and were supplied by Timesnano Chengdu Organic Chemicals Co. (China). Their diameter was 10–20 nm and their length was about 10 μm . Carboxyl groups functionalized MWCNTs (MWCNTs-COOH) were prepared after oxidation of neat MWCNTs in concentrated nitric and sulfuric acid. Amino functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-NH₂) were kindly offered from GLONATECH S.A (Athens Greece, ONEX-MW 1004C2). The nanotubes have 5% -NH₂ content, average diameter of 15-35 nm, length > 5 μm and bulk density 0.2 g/cm³. The GO was produced through a modified Staudenmaier's method [5].

PEF-based nanocomposites containing 2.5 wt% of MWCNTs, MWCNTs-COOH, MWCNTs-NH₂ and GO were *in situ* prepared using the two stage melt polycondensation method as described previously for the synthesis of PEF [6]. Nanofillers were added into ethylene glycol and the dispersion was subjected to sonication for 15 min to obtain a uniform dispersion. Afterwards, the dispersion was added to the reaction tube simultaneously with DMFD and TBT catalyst. A molecular (NMR and dilute solution viscosity measurement), thermal (TGA and DSC) and diffractometric characterization was carried out on the PEF-nanocomposites. Pure PEF was also taken into consideration for sake of comparison.

Results and discussion

As shown in Figure 1, the nanocomposite with MWCNTs showed the fastest crystallization rate and the highest melting temperature among the tested materials. On the other hand, the composite with MWCNT-NH₂ showed the lowest thermal performance, including crystallization ability and thermal stability. All used nanofillers acted as nucleating agents for the PEF crystallization, but to a different extent.

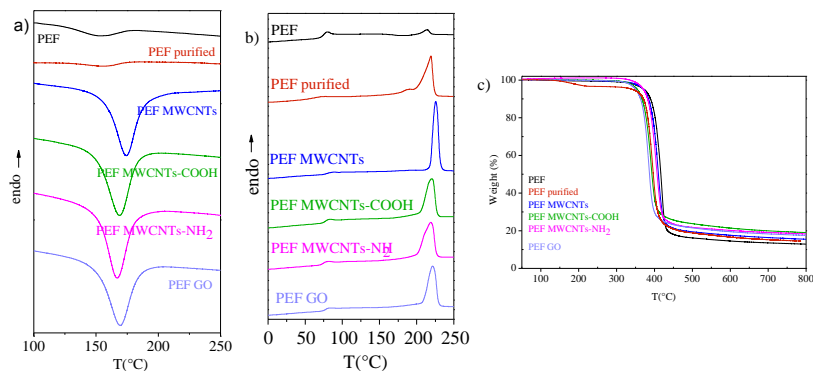


Figure 1. PEF and PEF-based nanocomposites: a) DSC cooling scans at 5°C/min from the melt; b) DSC 1st scan; c) TGA curves under N₂ atmosphere (10°C/min).

The solid structure of the materials was studied by performing real time WAXD measurements. In the pristine material β -crystals were observed after purification while α -crystals were formed on cooling from the melt or cold-crystallization. The nanocomposites showed only α -crystal reflections in the WAXD patterns, irrespectively the thermal treatment they suffered.

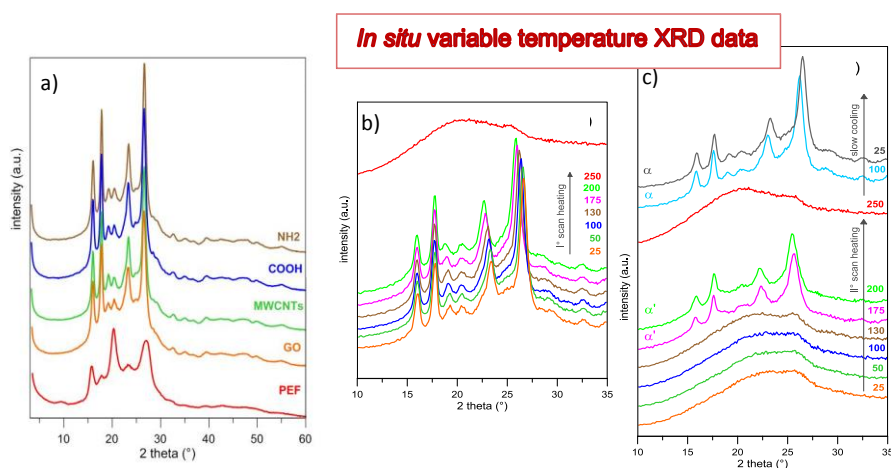


Figure 2. a) XRD patterns of the PEF nanocomposites; b) 1st heating scan; c) 2nd scan after melt quenching and subsequent slow cooling for the PEF-MWCNT nanocomposite. The temperature is in °C.

Bibliography

- [1] <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>. Accessed April 5, 2005.
- [2] T. Pan, J. Deng, Q. Xu, Y. Zuo, Q.-X. Guo, Y. Fu, , *ChemSusChem* 6(1), 47-50, (2013).
- [3] B S. Kurgess, R. M. Kriegel, W. J. Koros, *Macromolecules* 48(7), 2184-2193, (2015).
- [4] H. Kim, Ahmed A. Abdala, C. W. Macosko, *Macromolecules* 43, 6515–6530 (2010).
- [5] D.V. Stergiou, E.K. Diamanti, D. Gournis, M.I. Prodromidis *Electrochem. Commun.* 12, 1307–1309, (2010).
- [6] R.J.I, Knoop, W. Vogelzang, J. van Haveren, D.S. van Es. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 51(19), 4191-4199, (2013).

Sintesi di nanogeli per la veicolazione di insulina al cervello: una strategia per il trattamento della malattia di Alzheimer.

Clelia Dispenza¹, Maria Antonietta Sabatino¹, Lorena Anna Ditta¹, Giuseppe Spadaro¹, Valeria Militello³, Pier Luigi San Biagio⁴, Daniela Giacomazza⁴, Pasquale Picone⁵, Laura Cristaldi⁵, Domenico Nuzzo⁵, Marta Di Carlo⁵

1. Dipartimento di Ingegneria Chimica, Gestionale, Informatica, Meccanica, Università di Palermo, Viale delle Scienze 6, 90128 Palermo, Italy.
2. Dipartimento di Fisica e Chimica, Università di Palermo, Viale delle Scienze 18, 90128 Palermo, Italy.
3. Istituto di BioFisica (IBF), Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via U. La Malfa, 153, 90146 Palermo, Italy
4. Istituto di Biomedicina e Immunologia Molecolare "A. Monroy" (IBIM), Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via U. La Malfa, 153, 90146 Palermo, Italy

clelia.dispenza@unipa.it

Keywords: Nanomedicina, nanogeli, chimica delle radiazioni, veicolazione di farmaci.

Introduzione

I nanogeli sono nanoparticelle polimeriche reticolate idrofile. La struttura polimerica del nanogelo permette la coniugazione di molecole che possano esplicare azioni terapeutiche, diagnostiche e di indirizzamento attivo su siti bersaglio. Le caratteristiche di flessibilità e conformabilità del nanogelo, e delle sue maglie, ne favoriscono l'attraversamento delle barriere biologiche, l'interazione di eventuali ligandi esposti sulla superficie con i recettori target, un'azione protettiva nei confronti del principio attivo incorporato. L'irraggiamento con radiazioni ionizzanti di soluzioni acquose di polimeri è una metodologia sintetica interamente "water-based", che garantisce rese elevate e che può conferire sterilità al prodotto. [1] Lo studio presentato illustra la possibilità di produrre nanogeli a base di polivinilpirrolidone con le caratteristiche desiderate in termini di dimensioni e con gruppi funzionali disponibili per reazioni di coniugazione con l'insulina. L'obiettivo è quello di realizzare un nanovettore in grado di veicolare l'insulina al cervello attraverso la mucosa nasale. Studi recenti hanno dimostrato che l'insulina è in grado di ridurre la tossicità del peptide beta amiloide (A β), coinvolto nella patogenesi della malattia di Alzheimer (MA), e di esplicare una funzione neuroprotettiva. [2, 3] Sono state studiate le caratteristiche dimensionali del nanosistema, la biocompatibilità e la funzione di protezione dalla tossicità indotta da A β nei confronti di cellule di neuroblastoma.

Materiali e metodi

Nanogeli di polivinilpirrolidone (PVP) sono stati preparati mediante irraggiamento con fasci pulsati di elettroni accelerati alla dose di 40 kGy (400 Hz; 13 Gy/pulse) di soluzioni di polimero a diversa concentrazione (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 %) con e senza l'aggiunta di piccole quantità di acido acrilico. Le soluzioni sono state preventivamente deareate con N₂ e saturate con N₂O. La purificazione del prodotto è stata condotta mediante dialisi. Sono stati sviluppati protocolli di coniugazione di insulina al nanogelo, con formazione di un legame peptidico [4]. Le dimensioni del nanogelo sono state determinate mediante analisi DLS e confermate da microscopia TEM. Cellule di neuroblastoma umano, LAN5, sono state incubate con il peptide A β da solo o con il nanogelo coniugato con l'insulina o con l'insulina da sola per 24 ore. Dopo tale tempo le cellule sono state osservate al microscopio ottico e poi utilizzate per il saggio di citotossicità MTS.

Risultati e discussione

L'irraggiamento con radiazioni ionizzanti di soluzioni acquose genera *in situ* radicali ossidrilici e idrogeno atomico dalla radiolisi dell'acqua. Queste specie reagiscono con il polimero formando radicali polimerici. Possono anche ricombinarsi formando H₂ e H₂O₂. Da H₂O₂, per irraggiamento, si produce O₂. I radicali polimerici evolvono attraverso reazioni di combinazione (*crosslinking*), disproporzionamento, frammentazione (*chain scission*), e possono reagire con l'ossigeno eventualmente generato nel sistema. La combinazione può essere intramolecolare e intermolecolare. Se nel sistema sono presenti monomeri insaturi

a bassa concentrazione, questi possono reagire con i radicali primari mediante reazioni di addizione, e poi di combinazione con il polimero (*grafting*). La prevalenza delle reazioni di combinazione intramolecolare dei macroradicali sulle altre reazioni è alla base della formazione del nanogelo. Il *grafting* di monomeri e l'addizione di ossigeno porta all'ottenimento di nanogeli funzionalizzati. Come mostrato in figura 1A, le dimensioni idrodinamiche medie dei nanogeli di PVP variano da 20 nm a 150 nm (PDI<0.3). Alle basse concentrazioni (0.2 e 0.3 %) si assiste ad una riduzione delle dimensioni rispetto a quelle del *random coil* del PVP non irradiato, come conseguenza del *crosslinking* intramolecolare. Aumentando la concentrazione di polimero, le dimensioni crescono per effetto del concorrente *crosslinking* intermolecolare. Gruppi funzionali carbossilici e amminici primari, a concentrazione variabile all'interno di un ampio intervallo di valori ($10^{-2} \div 10^{-3}$ moli per mole di unità ripetitiva del PVP) sono stati prodotti rispettivamente dalle reazioni di scissione ossidativa del backbone e dell'anello pirrolidone [5]. L'aggiunta di acido acrilico (AA) innesta nella struttura del nanogelo di PVP gruppi carbossilici più accessibili per le reazioni di coniugazione con l'insulina, perché più distanti dal backbone del polimero reticolato. Le dimensioni idrodinamiche dei sistemi PVP (0.5)-co-AA si riducono rispetto a quelle di solo PVP(0.5) del 50% circa. Per valutare l'attività biologica del nanogelo coniugato con l'insulina abbiamo simulato un modello *in vitro* di MA. Cellule neuronali LAN5 sono state trattate con il peptide A β , che induce neurodegenerazione, e con A β in presenza del nanogelo coniugato con l'insulina o l'insulina da sola. Dopo 24 ore d'incubazione le cellule sono state osservate al microscopio (Fig. 2A) e l'effetto citotossico è stato valutato tramite saggio MTS (Fig. 2B). Le cellule trattate con A β presentano una morfologia alterata ed una mortalità di circa il 55% rispetto al controllo, mentre quelle trattate sia con nanogelo coniugato con l'insulina o l'insulina da sola presentano un recupero della vitalità che risulta leggermente superiore per il nanogelo coniugato con l'insulina. Questi dati indicano che l'insulina coniugata con il nanogelo mantiene e potenzia il suo ruolo neuroprotettivo. Dati qui non mostrati dimostrano che il nanogelo protegge l'ormone dall'azione di degradazione enzimatica delle proteasi.

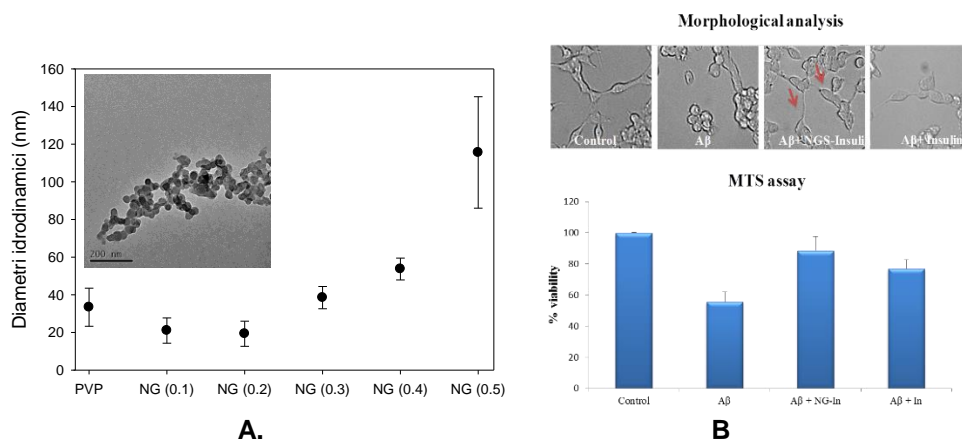


Figura 1. A. Dimensioni idrodinamiche dei nanogeli di PVP (inset: analisi TEM di NG(0.5)-co-AA); **B.** Saggio di citotossicità MTS e analisi morfologica di cellule incubate con A β da solo, in presenza di NG-In e di sola insulina.

Bibliografia

- [1] C. Dispenza, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2015, 15 (5), 3445-3467.
- [2] M. Di Carlo et al., *J. Biomed. Biotechnol.* 2010, #147835.
- [3] P. Picone et al., *Aging Cell* 2011, 10, 832.
- [4] P. Picone et al., *Biomaterials* 2016, 80, 179.
- [5] C. Dispenza et. al. *RSC Advances* 2016, 6 (4), 2582-2591.

Functional and bioinspired materials from cellulose and other plant polysaccharides

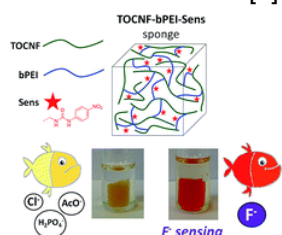
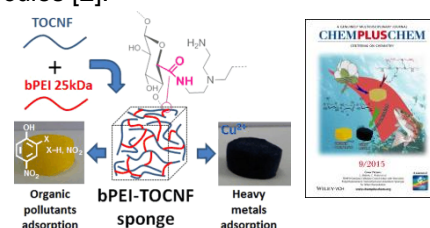
Lucio Melone, Carlo Punta, Massimo Cametti

Dipartimento di Chimica, Materiali, Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano, P.zza Leonardo da Vinci, 20133, Milano, Italy

lucio.melone@polimi.it

Cellulose is a natural biopolymer and an almost inexhaustible raw source. It has a hierarchically order supramolecular structure that can be advantageously exploited as model or building block for the preparation of a large class of functional materials. Cellulose nanofibers (CNF) can be obtained by cleaving the structure of native cellulose using different techniques. Among all of them, the regioselective oxidation of the C6 primary hydroxyls of the anhydroglucose units of cellulose to the corresponding carboxylate groups catalyzed by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO) in presence of NaBr/NaClO system allows to prepare CNF few nanometers wide and few microns long (TOCNF). This approach is of particular interest due to its mild operative conditions, simplicity, and efficiency [1]. TOCNF were proposed by our group as template for the preparation of ceramic (TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) porous materials possessing enhanced adsorption and photocatalytic properties with regard to different model molecules [2].

A new class of all-organic cellular solids with macro and micro porosity has been recently synthesized by combining TOCNF and branched polyethyleneimine (bPEI), via formation of amide-bonds (bPEI-TOCNF copolymer). The sponge-like materials obtained in this way have chelating amino groups as basic sites in the nano-porous structure, and show high performances in removing heavy metal ions and phenolic pollutants from contaminated water [3].

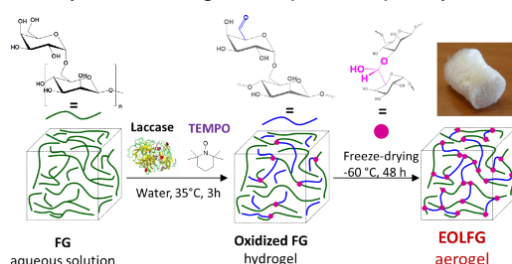


The same synthetic protocol has been also extended to generate a novel polymeric conjugate material from TOCNF and bPEI functionalized with pNO_2 -phenyl urea units, which can be successfully used for the heterogeneous and selective sensing of fluoride anions in DMSO solution [4].

Bioinspired aerogel functionalization by surface modification and coating is in high demand for biomedical and technological applications. Surface coating of TOCNF aerogels with a eumelanin thin film by ammonia-induced solid state polymerization (AISSP) of 5,6-dihydroxyindole (DHI) or 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid (DHICA) offers an innovative way for the preparation of original all-natural multifunctional biomaterials having potent antioxidant activity and strong adsorption capacity toward organic dyes [5].



Other than cellulose, polysaccharides from leguminous plants are also interesting to be investigated for the preparation of functional biomaterials. An aerogel obtained from laccase-oxidized galactomannans derived from fenugreek (FG, *Trigonella foenum-graecum*) has been recently proposed as versatile, biocompatible "delivery system" of active principles in food and non-food products [6].



Other than cellulose, polysaccharides from leguminous plants are also interesting to be investigated for the preparation of functional biomaterials. An aerogel obtained from laccase-oxidized galactomannans derived from fenugreek (FG, *Trigonella foenum-graecum*) has been recently proposed as versatile, biocompatible "delivery system" of active principles in food and non-food products [6].

Bibliography

- [1] A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*, *Nanoscale*, **2011**, 3, 71–85.
- [2] L. Melone, et al., *Ceramic aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibre templates: Synthesis, characterization, and photocatalytic properties*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2013**, 261, 53– 60.
- [3] L. Melone et al., *TEMPO-Oxidized cellulose cross-linked with branched polyethyleneimine: nanostructured adsorbent sponges for water- remediation*, *ChemPlusChem* **2015**, 80(9), 1408-1415.
- [4] L. Melone et al., *Dip in colorimetric fluoride sensing by a chemically engineered polymeric cellulose/ bPEI conjugate in the solid state*, *RSC Advances* **2015**, 5(101), 83197-83205.
- [5] L. Panzella, L. Melone et al., *Surface-functionalization of nanostructured cellulose aerogels by solid state eumelanin coating*, *Biomacromolecules* **2016**, 17(2), 564-571.
- [6] B. Rossi et al., *An aerogel obtained from chemo-enzymatically oxidized fenugreek galactomannans as a versatile delivery system*, *Carbohydrate Polymers* **2016**, in press, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.02.007.

Tecniche microfluidiche: applicazioni biomediche

Alberto Rainer

Università Campus Bio-Medico di Roma, via Alvaro del Portillo 21, 00128, Roma, Italia

a.rainer@unicampus.it

Keywords: Microfluidica, biomateriali, *scaffold*, *bioprinting*, ingegneria tissutale

Introduzione

Le tecniche microfluidiche trovano sempre maggiori applicazioni nel campo biomedico. Oltre al crescente impiego in ambito sensoristico e diagnostico (*lab-on-a-chip*), le piattaforme microfluidiche trovano applicazione per il confinamento di sistemi biologici in vitro con elevato controllo delle condizioni sperimentali (*cell/organ-on-a-chip*) [1]. Nel campo dell'ingegneria tissutale, si è registrato un accesso alle tecniche microfluidiche per la fabbricazione di costrutti ingegnerizzati. In particolare, le tecniche di schiumatura/emulsificazione basate su microfluidica hanno consentito l'ottenimento di strutture porose (*scaffold*) con elevato controllo sulle caratteristiche micro-architetture [2]. Anche la tecnica emergente del *bioprinting* (tecnica di manifattura additiva che consente di realizzare costrutti ingegnerizzati incorporando cellule in matrici di idrogel 3D) ha beneficiato dell'implementazione di tecniche microfluidiche, che hanno consentito una riduzione dei volumi morti, una maggiore risoluzione in fase di dispensazione del materiale e l'ottenimento di gradienti composizionali nel materiale stampato, anche a livello della singola fibra (*strutture janus*) [3].

Materiali e metodi

Tecniche di fabbricazione

I dispositivi microfluidici possono essere fabbricati mediante due differenti approcci. Per geometrie semplici, con *feature* di dimensione maggiore di 50 μm , può essere impiegata la tecnica di micromilling CNC (utilizzando microfresse a candela) su lastre di policarbonato.

Per risoluzioni più spinte o geometrie complesse, i dispositivi vengono invece ottenuti mediante tecniche soft-litografiche quali la replica in polidimetilsilossano (PDMS, Silgard 184, Dow Corning) a partire da master litografici in fotoresist SU-8 (Microchem) su wafer di silicio. Le repliche in PDMS sono poi fatte aderire a un substrato di vetro mediante attivazione al plasma di ossigeno completando il packaging del dispositivo.

Schiume/emulsioni per la fabbricazione di scaffold

I dispositivi microfluidici per la produzione di sistemi bifasici (es. gas in acqua o olio in acqua) possono venire impiegati per la produzione di materiali a struttura cellulare caratterizzati da elevata porosità, con pori altamente monodispersi ed elevato controllo sulle dimensioni delle interconnessioni.

I dispositivi sfruttano sistemi di tipo *t-junction* o *flow-focusing* per ottenere la generazione di bolle/droplet. La fase esterna (costituita da una soluzione acquosa di un biopolimero) e la fase interna (costituita da un liquido non miscibile con la fase esterna) vengono dispensate mediante sistemi di siringhe programmabili (neMESYS, Cetoni GmbH), che garantiscono elevata ripetibilità e dispensazione *pulse-free*; nel caso dell'utilizzo di gas come fase interna, l'alimentazione avviene attraverso controllori di pressione programmabili (Elveflow OB1, ElveSys).

Bioprinting assistito da microfluidica

Il cuore del sistema di *microfluidic assisted bioprinting* è rappresentato dalla testina microfluidica, che presenta un sistema *multi-inlet* che convoglia le fasi liquide a un sistema di aghi coassiali.

Il processo di stampa sfrutta la gelazione istantanea del sodio alginato in presenza di ioni Ca^{2+} . Un tipico *bioink* è una soluzione a base acquosa contenente, oltre ad alginato come agente gelificante, derivati metacrilati di altri biopolimeri naturali (gelatina, chitosano, acido ialuronico, condroitin solfato, ecc.) e un fotocatalizzatore.

Il *bioink*, eventualmente caricato con cellule, viene convogliato nel meato interno del sistema di aghi coassiali, mentre all'esterno è dispensata una soluzione di calcio cloruro. All'uscita dalla testina, si assiste alla gelificazione istantanea del *bioink*, che viene depositato sotto forma di fibra continua.

Al termine della stampa, si esegue una seconda fase di reticolazione mediante esposizione a radiazione UV (365 nm), che stabilizza la struttura del costrutto.

Risultati e discussione

Scaffold ottenuti mediante emulsificazione/schiumatura microfluidica

I materiali porosi ottenuti mediante tecnica microfluidica presentano elevatissima regolarità in termini di distribuzione dimensionale dei pori e elevato ordine a lungo raggio, come dimostrato dalle analisi su ricostruzioni microtomografiche. La caratterizzazione biologica di questi materiali ha dimostrato migliorate capacità in termini di *seeding efficiency* (% di cellule trattenuta nello scaffold in seguito a semina) e omogeneità di distribuzione delle cellule all'interno dello scaffold, garantite dalla più omogenea struttura dei pori [2].

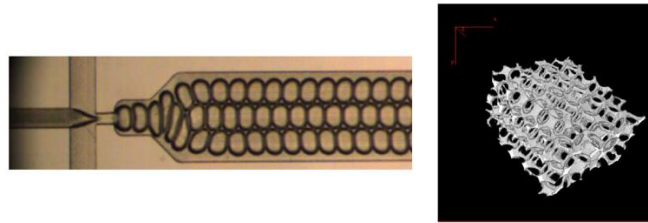


Figura 1. Dettaglio del processo di produzione di emulsioni microfluidiche (sinistra) e ricostruzione microtomografica delle strutture ottenute (destra).

Costrutti ottenuti mediante microfluidic assisted bioprinting

Le strutture ottenute sono caratterizzate da elevata risoluzione, potendo ottenere fibre di diametro inferiore a 100 μm .

Esperimenti preliminari in combinazione con cellule progenitrici muscolari hanno dimostrato che l'elevato grado di allineamento delle fibre ottenuto mediante l'impiego della testina microfluidica si riflette in una migliorata fusione cellulare, con la formazione di miotubi altamente allineati.

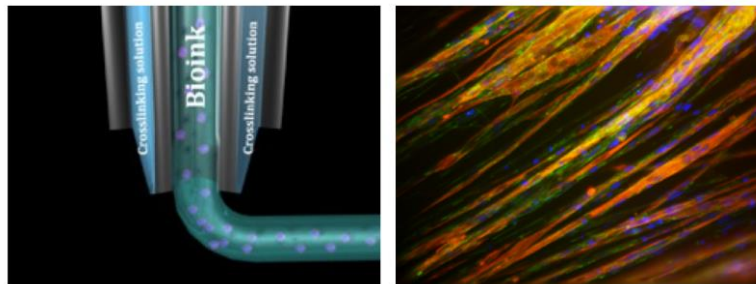


Figura 2. Schema del processo di stampa assistito da microfluidica (sinistra) e micrografia di un costrutto di muscolo ingegnerizzato con formazione miotubi altamente allineati (destra).

Bibliografia

- [1] A.R.Perestrelo, A.C.Águas, A.Rainer, G.Forte, *Sensors*, 15, 31142-70, (2015).
- [2] M.Costantini, C.Colosi, P.Mozetic, J.Jaroszewicz, A.Tosato, A.Rainer, et al. *Mater Science and Eng C*, 62, 668-77, (2016).
- [3] C.Colosi, SR.Shin, V.Manoharan, S.Massa, M.Costantini, A.Barbetta, et al. *Adv. Materials*, 28, 677-684, (2016).

Riduzione del rilascio di metalli da impianti biomedicali attraverso deposizioni ALD di film sottili biocompatibili

[Laura Borgese](#)¹, [Fabjola Bilo](#)¹, [Annalisa Zacco](#)¹, [Elza Bontempi](#)¹ and [Laura E. Depero](#)¹

¹ INSTM e Laboratorio di Chimica per le Tecnologie – Università degli Studi di Brescia, Via Branze 38 25123 Brescia

laura.borgese@unibs.it

Keywords: ALD, impianti biomedicali, rilascio di metalli, corrosione

Introduzione

L'interesse riguardo i rivestimenti per applicazioni biomedicali è in continua crescita. In letteratura, esistono numerosi studi riguardo la modifica delle proprietà di superficie di impianti e protesi attraverso l'utilizzo di rivestimenti per migliorarne la biocompatibilità. L'adesione tra la superficie del substrato ed il rivestimento, e l'uniformità di ricoprimento, sono le proprietà maggiormente richieste. Un'importante problematica che si può presentare in impianti e protesi è il rilascio di specie potenzialmente tossiche nel tessuto ove sono integrate. In particolare, il rilascio di metalli da dispositivi metallici, può essere molto pericoloso, e creare reazioni negative nel tessuto circostante, come infiammazione, fibrosi, trombosi, infezione ed un fenomeno simile all'avvelenamento, chiamato metallosi. Casi clinici di questa patologia sono già stati osservati nel caso di utilizzo di impianti realizzati con leghe CoCrMo, che hanno caratteristiche di resistenza meccanica che le rendono particolarmente adatte per le protesi ossee di carico.

Recentemente sono stati presi in considerazione anche i rivestimenti basati su nanomateriali. L'Atomic Layer Deposition (ALD) è una tecnica che permette la sintesi di nanomateriali e che, grazie alle sue uniche proprietà, sta suscitando un certo interesse nel campo delle applicazioni biomedicali. Mediante l'ALD è possibile ottenere rivestimenti conformali al substrato, di spessori nanometrici ben definiti che possiedono una elevata adesione [1]. L'ALD permette di depositare, tra gli altri materiali, numerosi ossidi, anche a basse temperature, nettamente inferiori ai 100 °C. Tra i vari ossidi, il TiO₂ è quello che presenta le caratteristiche funzionali più adatte per le applicazioni biomedicali. Infatti presenta una buona resistenza alla corrosione e una buona biocompatibilità. Il TiO₂ infatti è già stato utilizzato come ricoprimento per leghe e impianti biomedicali per migliorare l'adesione e la crescita cellulare, a breve e a lungo termine [2].

In questo lavoro viene studiata l'influenza di un ricoprimento di TiO₂ depositato mediante ALD sul rilascio dei metalli nel tessuto osseo da parte di una lega di CoCrMo comunemente utilizzata per produrre impianti ossei [3].

Materiali e metodi

Gli impianti, realizzati in lega di CoCrMo, avente composizione nominale Co 64.7 %, Cr 28.5 % and Mo 5.4 %, sono stati rivestiti con TiO₂ avente spessori variabili tra 20 e 200 nm, mediante la strumentazione per ALD Savannah 100 (Ultratech Cambridge nanotech). I campioni sono stati realizzati inserendo gli impianti rivestiti in un frammento di osso di maiale. Per confronto, il test è stato effettuato anche con un campione non rivestito.

Una strumentazione hand-made per micro-fluorescenza dei Raggi-X è stata utilizzata per mappare la distribuzione dei metalli nell'area dell'osso circostante l'impianto, rispettivamente 1 e 2 mesi dopo l'inserimento. Una descrizione più dettagliata del setup sperimentale è riportata in letteratura [2].

Risultati e discussione

I risultati mostrano che la presenza del film di TiO₂ previene il trasferimento dei metalli nell'osso. Nel campione senza rivestimento è stato rilevato che Co e Cr hanno una distribuzione a cluster nel tessuto circostante l'impianto, con una distribuzione delle particelle che aumenta significativamente nel tempo. In tutti i campioni con gli impianti rivestiti, è invece visibile una distribuzione dei metalli con un gradiente decrescente dalla superficie della lega. In particolare, i campioni con uno spessore maggiore di rivestimento hanno mostrato una minore concentrazione di metallo nel tessuto circostante. La distribuzione del Mo è invece molto più uniforme e estesa rispetto al Co e Cr. I risultati mostrano che la diffusione dei metalli cresce

nel tempo solo per il campione non ricoperto ed, inoltre, il ricoprimento ha evitato la corrosione della lega a lungo termine.

E' stato rilevato che il contenuto di metalli ad una distanza fissa dall'impianto aumenta nel tempo, tuttavia, il meccanismo di trasporto del metallo stesso attraverso lo strato di rivestimento non è chiaro.

Questo lavoro evidenzia due importanti benefici dell'utilizzo di ricoprimenti di TiO_2 depositati tramite ALD su impianti in lega CoCrMo: che il ricoprimento funge da barriera contro il trasporto dei metalli dall'impianto attraverso i tessuti e che lo stesso protegge i materiali dell'impianto dalla corrosione in un ambiente biologico. Altri possibili benefici clinici o effetti antibatterici devono essere ancora studiati.

Da un ulteriore punto di vista, questo studio sottolinea come la tecnica ALD permetta un controllo molto preciso della diffusione delle specie attraverso lo spessore dello strato. Questa capacità può essere fortemente sfruttata nel campo del rilascio controllato e la combinazione di questi effetti potrebbe essere utilizzata con successo per ottenere strutture multistrato con proprietà modificabili ad hoc.

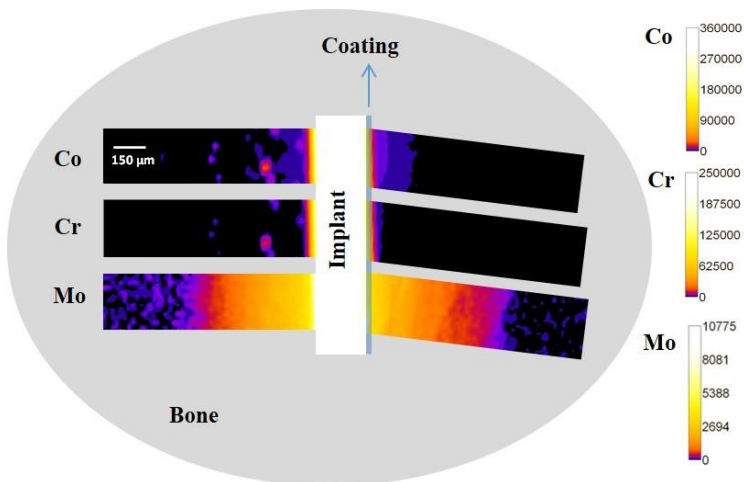


Figura 1. Risultati dell'analisi Micro-XRF per Co, Cr e Mo ottenute per il campione con impianto non ricoperto (a) e ricoperto con film di TiO_2 attraverso ALD (b).

Bibliografia

- [1] L. Borgese, E. Bontempi, M. Gelfi, L.E. Depero, P. Goudeau, G. Geandier, and D. Thiaudière, *Acta Mater.*, 59, 2891-2900 (2011).
- [2] N. Drnovsek, K. Rade, R. Milacic, J. Strancar, S. Novak, *Surf. Coat. Technol.* 209 177–183 (2012).
- [3] F. Bilo, L. Borgese, J. Prost, M. Rauwolf, A. Turyanskaya, P. Wobruschek, P. Kregsamer, C. Strel, U. Pazzaglia, and L. E. Depero, *Appl. Surf. Sci.*, 359, 215-220 (2015).

Comunicazioni

Poster

P1

Influenza della topografia superficiale sulla risposta cellulare

Franca Abbruzzese¹, Sara M. Giannitelli¹, M. Trombetta¹, A. Rainer¹

¹Laboratorio di Ingegneria Tissutale, Università Campus bio-Medico di Roma, Via Álvaro del Portillo, 21, 00128 Rome Italy

f.abbruzzese@unicampus.it

Keywords: Topografia superficiale, μ CP, decorazione di superfici

Introduzione

L'impiego di superfici con micro- e nano-pattern ha assunto grande importanza nel campo dell'ingegneria tissutale, in quanto permette di ottenere informazioni sulle interazioni tra cellule e substrati in grado di replicare le caratteristiche della matrice extracellulare del tessuto nativo di interesse. Sulla base di questi studi, è possibile sviluppare substrati aventi caratteristiche biofisiche (topografia, proprietà meccaniche) e biochimiche (aggraffaggio superficiale di biomolecole) in grado di replicare in vitro la complessità dei sistemi biologici [1]. Diversi studi in letteratura hanno riportato l'influenza della topografia del substrato sul comportamento di diversi tipi cellulari [2].

Scopo di questo lavoro è descrivere l'influenza di substrati ingegnerizzati ottenuti attraverso l'utilizzo di due tecniche soft-litografiche—*replica molding* (REM) e *micro-contact printing* (μ CP)—sul comportamento di alcuni tipi cellulari (cellule staminali umane di derivazione tendinea e cellule stromali mesenchimali da midollo spinale).

Materiali e metodi

Tecnica replica molding (REM)

La tecnica REM è stata utilizzata per la fabbricazione di substrati in polidimetilsilossano (PDMS, Sylgard 184, Dow Corning) la cui superficie è costituita da array di linee e pilastri (*pillar*) a base quadrata aventi passo di 1, 3, e 10 μ m e profondità di 700 nm. I substrati sono stati fabbricati utilizzando PDMS 5:1 w/w (prepolimero/catalizzatore) reticolati a caldo (2h @ 70 °C e 1h @ 100 °C), come repliche di *master* in silicio ottenuti mediante litografia elettronica EBL. I substrati sono stati utilizzati per la coltura di cellule staminali ottenute da tendine umano adulto (TCSs) in modo da studiare l'effetto della topografia superficiale sul comportamento cellulare. Il grado di allineamento cellulare è stato quantificato sulla base di micrografie ottiche e a fluorescenza, analizzate mediante un algoritmo basato su trasformata di Fourier.

Tecnica μ CP

Il *micro-contact printing* è una tecnica di soft-litografia che permette il trasferimento per contatto di un inchiostro di natura proteica o chimica, adsorbita su geometrie presenti in rilievo su uno stampo in PDMS, su diverse tipologie di substrati. In questo lavoro, il μ CP è stato utilizzato per trasferire un pattern su scaffold in policaprolattone (PCL) ottenuti mediante *electrospinning*. Gli scaffold sono stati ottenuti a partire da una soluzione all' 8% w/v di PCL (MW 80 kDa, Sigma-Aldrich) in diclorometano/metanolo (70:30 v/v, Sigma-Aldrich).

Gli stampi sono stati ottenuti da repliche in PDMS (10:1 w/w prepolimero:catalizzatore) come precedentemente descritto. La geometria presente sul "timbro" di PDMS era costituita da strutture circolari di differente diametro (100 e 25 μ m) e linee parallele (ampiezza 25 μ m).

Una soluzione di poli-L-lisina (PLL) marcata con un fluoroforo (TRITC: tetrametilrodamina) è stata selezionata come "inchiostro" da depositare sulle superfici di PDMS per essere successivamente trasferito per contatto a pressione costante sul substrato di PCL. La membrana di PCL così decorata è stata utilizzata per la coltura cellulare di cellule staminali adulte ottenute da midollo osseo.

Risultati e discussione

Pattern topografico

Le TSC coltivate su pattern lineare mostrano una morfologia marcatamente allungata con un grado di allineamento che decresce con l'incremento dell'ampiezza delle linee; nel caso di coltura su pillar a base quadrata, le cellule assumono una morfologia stellata con una orientazione che segue approssimativamente la topografia perpendicolare del substrato.

Per valutare il grado di allineamento delle cellule coltivate sui diversi pattern, gli istogrammi di direzionalità sono stati fittati con una gaussiana in modo da quantificare dispersione (w) e direzione principale (xc) di allineamento cellulare (fig. 1). Complessivamente w e xc risultano significativamente influenzate dalla presenza di elementi topografici sulla superficie in PDMS. In particolare mentre i pattern lineari risultano essere ben allineati ($R^2 > 0.918$), gli istogrammi ottenuti dalla coltura cellulare su pillar a base quadrata mostrano una distribuzione a più picchi. Questi risultati dimostrano l'influenza che le caratteristiche topografiche del substrato possono avere sul comportamento cellulare.

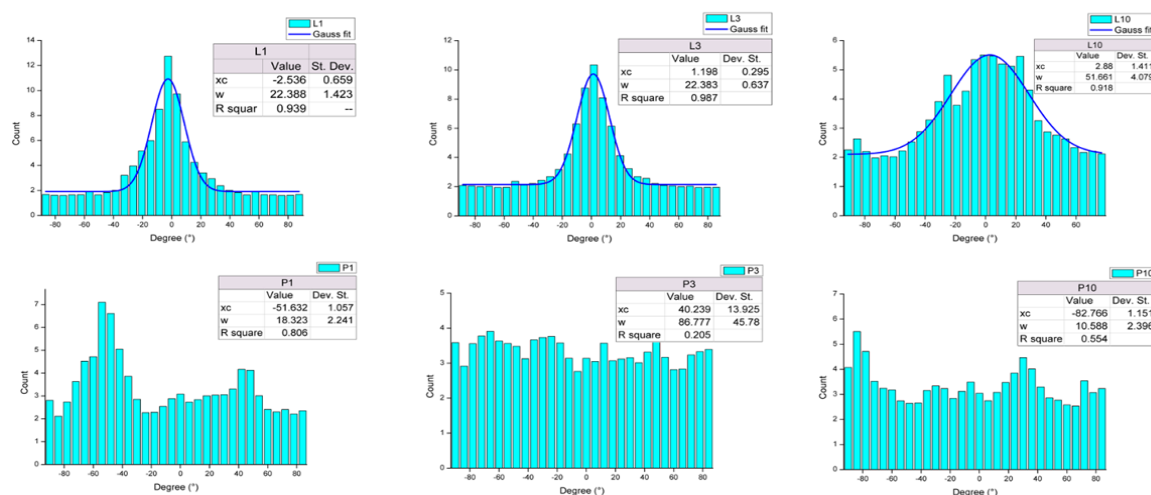


Figura 1: istogrammi di direzionalità di TSCs coltivate su substrati di PDMS patternati.

μ CP su substrati soffici

In figura 2A è riportata la micrografia in fluorescenza di un pattern di PLL trasferito mediante μ CP su membrane di PCL elettrofilato. Dall'analisi dei campioni ottenuti è possibile notare il corretto trasferimento della proteina, la regolarità dei bordi e la mancanza di aree di collasso del PDMS stesso. Il substrato è stato quindi testato con hMSC a passaggio 5 per valutare le zone di adesione scelte dalle cellule stesse. Sebbene il substrato sia di per sé molto utilizzato per la coltura cellulare, le figure 2B e 2C mostrano come le cellule prediligano le zone coperte da PLL. Tali risultati dimostrano la possibilità sia di trasferire con alta precisione un micro-pattern proteico su superfici soffici sia di controllare il comportamento cellulare sulla base della tipologia di proteina utilizzata.

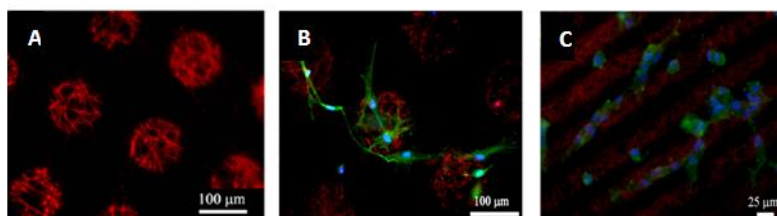


Figura 2: . A) μ CP di isole di PLL circolari (rosso) di diametro 100 μ m con distanza di 200 μ m su fibre di PCL; B,C) coltura di hMSC: actina citoscheletrica (verde), nuclei (blu), su isole circolari di diametro 100 μ m (B) e linee aventi ampiezza di 25 μ m e distanza di 50 μ m (C).

Bibliografia

- [1] D. H. Kim, *Journal of Cell Biology*, 197, 351-360 (2012)
 [2] Y.P. Kong, *Acta Biomaterialia*, 9, 6369-6380, (2013)

P2

Sintesi sol-gel idrotermale di nanoparticelle di vetro bioattivo

Francesco Basoli¹, Claudia Cicione¹, Marcella Trombetta¹, Alberto Rainer¹

¹Department of engineering, Università di Roma Campus Bio-Medico, Via Alvaro del Portillo 21, 00128, Rome Italy

f.basoli@unicampus.it

Keywords: Vetri bioattivi, nanoparticelle mesoporose, sintesi sol-gel idrotermale

Introduzione

I vetri bioattivi (*bioglass*) sono una classe di biomateriali a base silicea, contenenti altri ioni (Ca, P, ecc.) che li rende bioattivi e in grado di promuovere l'osteointegrazione [1]. Sono infatti caratterizzati dalla capacità di formare superficialmente idrossiapatite (HA), a seguito del contatto con i fluidi fisiologici, la quale si lega fortemente sia con i tessuti duri che molli. Per questo motivo, i vetri bioattivi sono ampiamente utilizzati per la fabbricazione di impianti con diverse funzioni, che vanno dal riempitivo alla ricopertura di impianti e scaffold. Dal punto di vista clinico, uno dei problemi più seri e comuni nell'utilizzo degli impianti è la colonizzazione batterica e le conseguenti infezioni che possono portare al fallimento dell'impianto stesso. Per questo motivo, la possibilità di modificare la composizione dei biovetri, incorporando al loro interno ioni con effetto antibatterico, e mantenendone inalterata la bioattività, ha rappresentato un elemento di estremo interesse. Inoltre, l'avanzamento nella tecnologia di processo ha portato alla sintesi di vetri bioattivi mesoporosi, che estendono ulteriormente il campo di applicazione di questi materiali, consentendo il loro utilizzo come sistemi a rilascio controllato di farmaco [2-3]. Tuttavia, la preparazione di materiali bioattivi con proprietà multifunzionali rimane ancora una sfida importante.

In questo lavoro, è riportata la sintesi di nanoparticelle di vetro bioattivo mesoporoso attraverso una tecnica idrotermale, per la possibile incorporazione all'interno di matrici polimeriche, al fine di realizzare materiali nanocompositi bioattivi per applicazioni di ingegneria tissutale.

Materiali e metodi

Le nanoparticelle di vetro bioattivo sono state sintetizzate mediante metodo sol-gel idrotermale. Il protocollo di sintesi prevede l'uso di due *templanti*; bromuro di cetil-trimetilammonio (CTAB) e poli(vinilpirrolidone) (PVP) in soluzione acquosa di NaOH.

In un reattore di teflon con chiusura ermetica, alla soluzione contenente i templanti sono stati aggiunti, sotto agitazione, calcio nitrato tetraidrato ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Fluka), e tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich) (rapporto Si:Ca=85:15). La soluzione è stata posta sotto agitazione per le successive 24h prima di essere sottoposta alla procedura idrotermale a 80 °C per 48 ore. Il prodotto della reazione è stato quindi lavato in ddH₂O ed etanolo, e successivamente essiccato a 80 °C e quindi calcinato a 550 per 3 ore. Le nanoparticelle di vetro bioattivo così preparate sono state quindi caratterizzate mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e microscopia elettronica a scansione accoppiata a spettroscopia a dispersione di energia (SEM-EDS) [4].

La biocompatibilità e bioattività delle nanoparticelle sono state verificate mediante: i) colture cellulari in presenza di eluati delle nanoparticelle e ii) colture 3D sulle nanoparticelle, secondo procedure precedentemente descritte [5].

Risultati e discussione

I risultati della caratterizzazione microscopica confermano la sintesi di nanoparticelle di vetro bioattivo mesoporoso di composizione in accordo con il rapporto stechiometrico Si:Ca=85:15, come evidenziato da indagini EDS. Le micrografie TEM riportate in Figura 1, confermano la presenza di nanoparticelle

mesoporose omogeneamente distribuite con un diametro compreso tra 70 e 200 nm. Le verifiche biologiche sui materiali hanno confermato la biocompatibilità dei materiali prodotti. Sono tuttora in corso gli esperimenti volti all'impiego delle nanoparticelle di vetro bioattivo come *filler* in combinazione con biopolimeri naturali e sintetici per applicazioni di ingegneria tissutale.

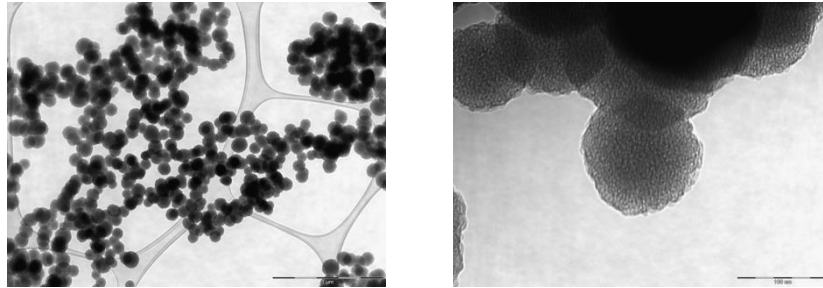


Figura 2. Microscopie TEM di nanoparticelle di vetro bioattivo mesoporoso

Bibliografia

- [1] Y-F. Goh, A.Z. Alshemary, M. Akram, M. Kadir, R. Hussain, *Ceramic International*, 40, 729-37, (2014)
- [2] A. Polini, H. Bai, A.P. Tomsia *Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol.*, 5, 399–410, (2013).
- [3] X. Yan, C. Yu, X. Zhou, J. Tang, D. Zhao, *Angew Chem Int Ed Engl.* 43, 5980–5984, (2004).
- [4] C. Wu, W. Fan, J. Chang *J. Mater. Chem. B*, 1, 2710-18, (2013).
- [5] S.M. Giannitelli, F. Basoli, P. Mozetic, P. Piva, F.N. Bartuli, F. Luciani, C. Arcuri, M. Trombetta, A. Rainer, S. Licocchia *Mater. Sci. Eng. C*, 51, 329–335, (2015).

P3

3D bioprinting nella rigenerazione del tessuto muscolare scheletrico

M. Costantini¹, C. Gargioli², P. Mozetic¹, S. Testa², M. Trombetta¹, S. Cannata², A. Rainer¹

¹Laboratorio di Ingegneria Tissutale, Università Campus Bio-Medico di Roma, 00128 Roma

²Dipartimento di Biologia, Università di Roma Tor Vergata, 00133 Roma

marco.costantini@unicampus.it

Keywords: 3D bioprinting, Ingegneria tissutale, microfluidica, tessuto muscolare

Introduzione

Nei mammiferi, il processo di miogenesi è un fenomeno complesso che inizia nelle prime settimane di sviluppo embrionale. Questo processo coinvolge i *mioblasti*—cellule embrionali di origine mesodermica—che progressivamente si fondono a formare cellule plurinucleate, i *sincizi*. Queste, successivamente, vanno incontro ad un processo di maturazione in cui crescono in dimensione e man mano vengono assemblati l'apparato contrattile di actina-miosina, le giunzioni neuromuscolari e quelle miotendinee. Il tessuto muscolare scheletrico ha la capacità di riparare danni relativamente piccoli, derivanti, per esempio, da piccole lacerazioni o strappi attraverso un processo in tre fasi che comprende una fase di demolizione, una di riparazione ed una di rimodellamento dei miotubi. Nonostante questo meccanismo naturale, il tessuto muscolare scheletrico non è in grado di ripristinare danni significativi che possono insorgere a seguito di traumi, interventi chirurgici o malattie degenerative. A causa della sua complessità strutturale, ingegnerizzare un muscolo artificiale *in vitro* risulta essere un compito estremamente difficile. Di recente, sono stati sviluppati alcuni approcci per rigenerare *in vitro* il tessuto muscolare scheletrico. Nella maggior parte di questi studi, i ricercatori hanno cercato in primis di mimare l'organizzazione nativa dei miotubi in fasci allineati sviluppando dei bioreattori per stimolare elettro-meccanicamente gli scaffold contenenti cellule precursori muscolari. Questi metodi, nonostante in grado di ottenere miofibre altamente allineate, sono limitati per quanto riguarda la creazione di strutture organizzate multi-cellulari che sicuramente potrebbero mimare più efficientemente la complessità del tessuto muscolare, creando dei costrutti maggiormente funzionali. Tra le tecnologie attualmente disponibili, il 3D-bioprinting ha la potenzialità di creare costrutti su misura altamente personalizzati, che, in teoria, potrebbero essere utilizzati per la rigenerazione di parti consistenti di un muscolo. Questa tecnologia emergente di bio-fabbricazione consiste nella deposizione simultanea di cellule e di un biomateriale, strato dopo strato, per formare strutture eterogenee 3D ben organizzate che possano mimare la fisiologia e la morfologia del tessuto target. Recentemente, abbiamo sviluppato un nuovo sistema per la deposizione in 3D di fibre di idrogel contenenti cellule costituito da un dispositivo microfluidico e da un sistema di estrusione coassiale [1]. Il sistema microfluidico permette la deposizione simultanea di più *bioink*—soluzioni acquose di biopolimeri in cui le cellule vengono risospese—mentre il sistema coassiale accoppiato al dispositivo microfluidico permette la gelificazione istantanea dei *bioink* estrusi. Poiché le fibre muscolari *in vivo* sono organizzate in strutture altamente allineate, l'idea trainante di questo lavoro è che il semplice confinamento geometrico delle cellule precursori del muscolo in strutture 3D altamente allineate, possa da sola comportare un migliore orientamento ed una migliore funzionalità dei miotubi.

Materiali e metodi

Fabbricazione dell'estrusore microfluidico

L'estrusore microfluidico è stato fabbricato attraverso la tecnica di microfresatura CNC su fogli di polycarbonato di spessore 5 mm. La geometria dei canali scelta risulta essere una giunzione ad Y, avente due canali di inlet che convergono in un singolo canale di uscita. Questo sistema è stato realizzato per permettere l'accoppiamento di un sistema di aghi coassiali esattamente all'uscita del dispositivo microfluidico che permette la gelazione istantanea – grazie al sistema alginato/Ca²⁺—del

bioink estruso. Il sistema così realizzato permette la dispensazione singola o simultanea di due bioink, permettendo di raggiungere un'elevatissima precisione nel processo di stampa (circa 100 μm) e la possibilità di controllare la deposizione in 3D di cellule e biomateriali all'interno delle singole fibre di idrogel.

Formulazione del bioink

Per favorire la proliferazione ed il differenziamento di cellule precursori muscolari murine (C2C12), abbiamo sviluppato un bioink innovativo a base di alginato e di un biopolimero fotopolimerizzabile semi-sintetico, il PEG-fibrinogeno [2]. La composizione chimica del bioink e la densità cellulare sono state ottimizzate per favorire il differenziamento delle cellule C2C12 e l'organizzazione in 3D dei miotubi derivanti.

Risultati e discussione

Come mostrato in Fig. 1, il sistema microfluidico di estrusione del bioink ha permesso la fabbricazione di costrutti 3D altamente allineati. Questi costrutti, dopo la fabbricazione, sono stati sottoposti ad un processo di reticolazione UV a 365 nm per consentire la reticolazione delle catene di PEG-fibrinogeno e la formazione di un gel stabile in medium fisiologici.

Dopo 21 giorni di coltura, i campioni stampati sono stati analizzati per verificare la formazione di miotubi allineati e la qualità della matrice depositata. Come mostrato in Fig.2, le cellule C2C12 hanno formato strutture plurinucleate altamente allineate, con un'abbondante produzione della catena pesante della miosina (MHC), proteina fondamentale nell'assemblaggio del sistema contrattile nelle miofibre. Il sistema sviluppato—grazie alla sua flessibilità—rappresenta un candidato ideale per la rigenerazione non solo del tessuto muscolare ma di qualsiasi tessuto o organo complesso.

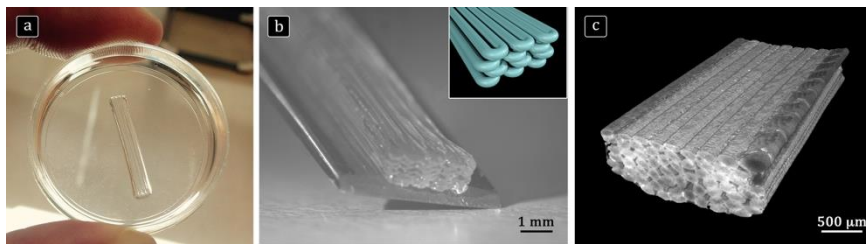


Figura 1: a) macrografia del campione ottenuto attraverso l'estrusore microfluidico; b) micrografia ottica del campione; c) microCT del campione illustrato in a) e b).

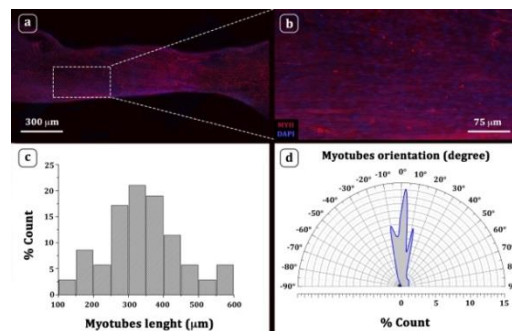


Figura 2. a,b) micrografie a fluorescenza, dopo 21 giorni di cultura, di un costrutto stampato, colonizzato da miofibre altamente allineate; c) distribuzione delle dimensioni dei miotubi; d) orientazione dei miotubi rispetto l'asse del costrutto stampato.

Bibliografia

- [1] Colosi C, Shin S R, Manoharan V, Massa S, Costantini M, Barbetta A, Dokmeci M R, Dentini M and Khademhosseini A Microfluidic Bioprinting of Heterogeneous 3D Tissue Constructs Using Low-Viscosity Bioink. *Adv. Mater.* **28**, 677–84(2016).
- [2] Fuoco C, Salvatori M, Biondo A, Shapira-Schweitzer K, Santoleri S, Antonini S, Bernardini S, Tedesco F S, Cannata S, Seliktar D, Cossu G and Gargioli C Injectable polyethylene glycol-fibrinogen hydrogel adjuvant improves survival and differentiation of transplanted mesoangioblasts in acute and chronic skeletal-muscle degeneration *Skelet. Muscle* **2**,24(2012)

Modelli *organ-on-a-chip* per studi fisiopatologici

Sara Maria Giannitelli¹, Manuele Gori¹, Alessio Gizzi², Luca Businaro³, Christian Cherubini², Marcella Trombetta¹, Alberto Raineri¹

¹Lab. di Ingegneria Tissutale e ²Lab. di Fisica Non Lineare e Modelli Matematici, Università Campus Bio-Medico di Roma, Roma, Italia

³Istituto di Fotonica e Nanotecnologie, CNR, Roma, Italia

s.giannitelli@unicampus.it

Keywords: microfluidica, *organ-on-a-chip*, modelli *in vitro*, steatosi epatica, tossicologia

Introduzione

I modelli tradizionali di coltura cellulare in 2D non riescono a ricreare il comportamento fisiopatologico di organi e tessuti. Lo sviluppo di modelli *organ-on-a-chip*, tramite l'impiego delle tecniche di microfabbricazione, ha invece consentito di ricapitolare le unità funzionali di organi all'interno di dispositivi miniaturizzati, migliorando il controllo delle condizioni sperimentali [1]. In questo lavoro vengono presentati due modelli di *organ-on-a-chip* con relativi esempi applicativi. Nel dettaglio, verranno proposti:

- un modello avanzato di fegato su chip, accoppiando un modello microfluidico di sinusoidi epatico con un'analisi di tipo *high content screening*, per caratterizzare la patogenesi della steatosi epatica non alcolica in termini di: *i*) accumulo intracellulare di trigliceridi, *ii*) vitalità/citotossicità, e *iii*) livelli cellulari di specie reattive dell'ossigeno (ROS).
- un dispositivo microfluidico per la generazione di pattern di deformazione multiassiali da utilizzare come piattaforma di screening tossicologico nell'ambito di patologie a carico dell'intestino.

Materiali e metodi

Microfabbricazione

I dispositivi microfluidici sono stati fabbricati come repliche in polidimetilsilossano (PDMS) di master ottenuti mediante processi fotolitografici. La geometria del fegato su chip derivata dal modello di Lee et al. [2], è mostrata in figura 1A. La geometria dell'intestino su chip è stata invece ricavata da ottimizzazione *in silico* mediante analisi agli elementi finiti (Comsol Multiphysics 5.2) ed è illustrata in figura 1B. Il dispositivo è costituito da 2 camerette di coltura sovrapposte separate da una membrana porosa, canali microfluidici per la perfusione selettiva delle camere e un set di attuatori a vuoto per deformare meccanicamente la membrana in modo multiassiale.

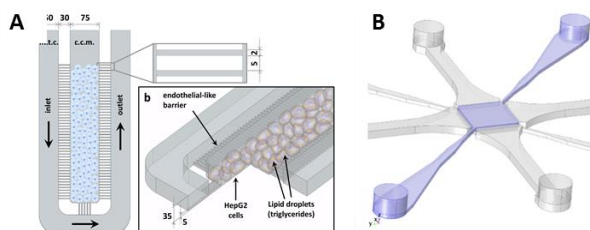


Figura 1. Geometria dei 2 dispositivi *organ-on-a-chip*. A) Schema dall'alto e vista 3D del modello di fegato su chip (dimensioni in µm). B) Schematizzazione 3D del modello di intestino su chip risultante dall'ottimizzazione *in silico*.

Fegato su chip: modello *in vitro* di steatosi

- Colture cellulari: cellule HepG2/C3A di epatoma umano sono state coltivate sotto perfusione nel chip, i cui microcanali mimano l'endotelio di un sinusoidi epatico e permettono la diffusione dei nutrienti e la rimozione dei metaboliti, sottoponendo le cellule a sforzi di taglio trascurabili [2]. La steatosi è stata indotta mediante un mix di acidi grassi liberi (FFA): acido palmitico (PA) e acido oleico (OA) in rapporto molare 1:2 e a una concentrazione totale 1 mM [3].
- Analisi *high-content* (HCA): l'accumulo di trigliceridi, la vitalità cellulare e lo stress ossidativo sono

stati valutati tramite saggi *HCA* impiegando le seguenti sonde fluorescenti: AdipoRed, Hoechst-PI e carboxy-H2DCFDA (Thermo Fisher Sci.). Le cellule trattate sono state normalizzate rispetto ai propri controlli interni, rappresentati da cellule non trattate con FFA e coltivate nelle stesse condizioni.

Intestino su chip: piattaforma di screening tossicologico

- Attuazione del dispositivo: l'attuazione del dispositivo è stata realizzata mediante l'applicazione di livelli controllati di vuoto (0-600 mbar, passo 50 mbar), acquisendo lo stretching della membrana con un microscopio ottico motorizzato (Nikon Ti-E). L'applicazione di un opportuno algoritmo di *particle tracking* utilizzando i pori della membrana come elementi interpolanti ha consentito la misura diretta del campo di spostamento e la validazione del modello *in silico*.

- Colture cellulari: cellule Caco-2 (HTB-37, cellule epiteliali derivate da adenocarcinoma coloretale umano) sono state seminate sulla membrana porosa. Una volta raggiunta la confluenza (circa 96h), le cellule sono state marcate a fluorescenza e osservate mediante microscopia confocale.

Risultati e discussione

Fegato su chip

L'analisi dell'accumulo intracellulare di trigliceridi, mediante AdipoRed (Fig. 2A), mostra un più graduale e ridotto accumulo lipidico nel modello 3D su chip rispetto al controllo in 2D. Il microambiente 3D e la coltura dinamica del chip consentono una maggiore vitalità cellulare rispetto alle colture tradizionali in 2D (Fig. 2B). In seguito al trattamento con FFA, la produzione delle ROS intracellulari è piuttosto moderata, in accordo con la letteratura [4], e confrontabile tra chip e controlli in 2D (Fig. 2C).

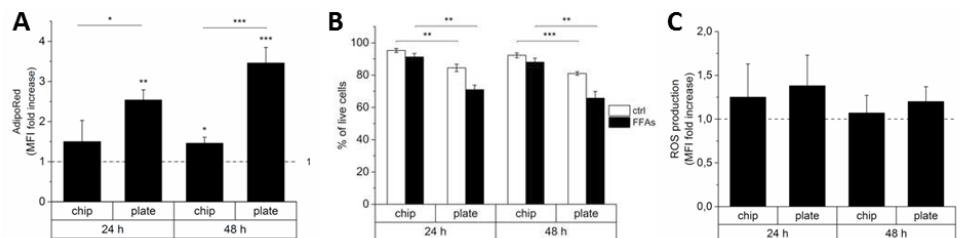


Figura 2. A) Accumulo lipidico intracellulare (AdipoRed): intensità media di fluorescenza (MFI) dopo 24h e 48h. B) Vitalità/citotossicità con kit Hoechst 33342/PI: vitalità (%) di trattati e controlli. C) Produzione di ROS con carboxy-H2DCFDA: MFI dopo 24h e 48h. $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$.

Intestino su chip

La figura 3A mostra il campo di spostamento della membrana in seguito all'applicazione di un livello di vuoto di 600 mbar. I risultati delle simulazioni numeriche nelle stesse condizioni sperimentali sono riportati in Figura 3B. Dal calcolo del campo di deformazione corrispondente, emerge la presenza di una regione circolare di circa 1 mm di diametro in cui si la deformazione si mantiene sommariamente costante e pari circa al 7%. La figura 3C mostra il monostrato di cellule Caco-2 che si forma sulla superficie della membrana porosa in seguito al raggiungimento della confluenza.

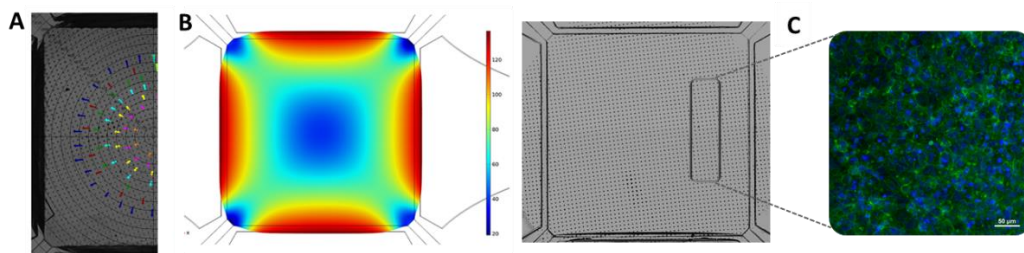


Fig. 3. A,B) Campo di spostamenti per un livello di vuoto pari a 600 mbar: risultati sperimentali (A) e *in silico* (B) (valori in μm). C) Micrografia a fluorescenza di cellule Caco-2 marcate con FITC-falloidina (verde) e DAPI (blu). Scala: 50 μm .

Bibliografia

- [1] D.J. Beebe, D.E. Ingber, J. den Toonder, *Lab Chip*, 13, 3447-8, (2013)
- [2] P.J. Lee, P.J. Hung, L.P. Lee, *Biotechnol Bioeng*, 97, 1340-6, (2007)
- [3] M. Gori, B. Barbaro, M. Arciello, et al., *J Cell Physiol*, 229, 1182-92, (2014)
- [4] N.C. Chavez-Tapia, N. Rosso, C. Tiribelli, *BMC Gastroenterol*, 12-20, (2012)

P5

Fabbricazione di *scaffold* a porosità regolare attraverso tecniche microfluidiche

M. Costantini¹, A. Barbetta², A. Rainer¹, M. Trombetta¹

¹Tissue Engineering Lab, Università Campus Bio-Medico di Roma, 00128 Roma

²Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Roma La Sapienza, 00185 Roma

m.trombetta@unicampus.it

Keywords: microfluidica, *flow-focusing*, sistemi bifasici, biomateriali porosi.

Introduzione

Negli ultimi anni, si è registrato un crescente interesse per i sistemi microfluidici *droplet-based*. Questi sistemi offrono la possibilità di eseguire studi molto complessi con elevata accuratezza alla microscala e, ad oggi, hanno trovato concrete applicazioni in numerosi settori, quali, ad esempio, quello analitico, della cristallizzazione di proteine, dei saggi biologici e della sintesi di materiali. Questi sistemi permettono la creazione e la manipolazione, all'interno dei loro micro-canali, di emulsioni e/o schiume altamente controllate: infatti, semplicemente regolando i flussi delle due fasi immiscibili e/o variando i parametri geometrici del circuito, è possibile controllare finemente le frazioni in volume relative delle due fasi e le dimensioni delle gocce/bolle di fase dispersa. Queste peculiarità rappresentano delle basi eccellenti per la sintesi di polyHIPEs (High Internal Phase Emulsions, frazione in volume della fase dispersa $\phi > 74\%$) e schiume con una morfologia controllabile a priori. I parametri morfologici più importanti per questa classe di materiali porosi sono rappresentati da: i) la porosità totale; ii) la distribuzione dei diametri dei pori (PSD) e iii) la distribuzione dei diametri delle interconnessioni (ISD). Tutti questi parametri possono essere facilmente controllati utilizzando le tecniche microfluidiche: infatti la porosità del materiale finale è strettamente correlata alla frazione in volume della fase dispersa, la PSD può essere facilmente controllata regolando la dimensione delle gocce/bolle monodisperse fabbricate mentre la ISD è una funzione di ϕ e γ (tensione interfacciale) e può essere controllata variando la concentrazione di surfattante presente nella fase esterna del sistema bifasico. Infine, tra i grandi vantaggi offerti dalla tecnica microfluidica qui presentata, senza dubbio vi è anche quello di poter processare una grande varietà di monomeri e/o polimeri per la fabbricazione di materiali porosi [1,2].

Materiali e metodi

Fabbricazione dei dispositivi flow focusing e produzione delle emulsioni e schiume

I dispositivi *flow-focusing* utilizzati sono stati realizzati attraverso la tecnica di microfresatura CNC su fogli di policarbonato di spessore 5 mm. La geometria flow-focusing prevede due canali perpendicolari—dove viaggiano rispettivamente la fase interna e quella esterna—che si incontrano a monte di una sottile strettoia nella quale avviene la discretizzazione della fase interna, ovvero la formazione in maniera ciclica di piccole gocce/bolle altamente monodisperse (CV < 5%). Queste, data la loro elevata monodispersione, una volta raccolte all'esterno del circuito sono soggette a *self-assembly* secondo piani cristallini e fungono da template per la formazione di materiali porosi altamente regolari.

Polimerizzazione della fase esterna e purificazione

Per poter ottenere dei materiali porosi dalle schiume e/o emulsioni fabbricate attraverso i dispositivi flow-focusing, è necessario polimerizzare la fase esterna del sistema. Questa è generalmente costituita da una fase acquosa, costituita da una soluzione di biopolimeri, che può essere fatta gelificare tramite agenti reticolanti (es. EDC/NHS) o tramite fotopolimerizzazione UV (solo nel caso delle emulsioni). Ad oggi, nel caso delle emulsioni sono stati testati con successo numerosi biopolimeri metacrilati (destrano-metacrilato, acido ialuronico-metacrilato, gelatina-metacrilata,

condroitin solfato-metacrilato), mentre nel caso delle schiume sono stati utilizzati principalmente alginato e chitosano. Impiegando questi biopolimeri, sottoposti a di reticolazione/polimerizzazione e purificazione, sono stati ottenuti biomateriali altamente porosi e regolari particolarmente adatti per applicazioni nel settore dell'ingegneria tissutale.

Risultati e discussione

Come mostrato in Fig. 1, i sistemi flow-focusing consentono la fabbricazione di emulsioni o schiume altamente monodisperse. Semplicemente regolando il flusso delle due fasi immiscibili, è possibile controllare in maniera estremamente accurata e ripetibile tutti i parametri di interesse del sistema bifasico prodotto, inclusi la dimensione delle gocce/bolle prodotte e la loro frazione in volume. Questi parametri, d'altronde, sono strettamente correlati con i parametri morfologici del materiale poroso che si vuole sintetizzare: infatti, la dimensione delle gocce/bolle determina la dimensione finale dei singoli pori mentre la frazione in volume di fase dispersa determina la porosità del materiale sintetizzato. Inoltre, abbiamo dimostrato che è possibile controllare la dimensione delle interconnessioni tra i pori, regolando semplicemente la quantità di surfattante presente nella fase esterna.

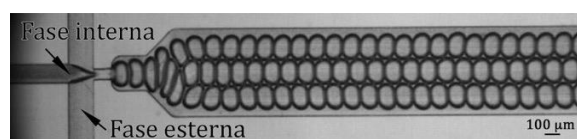


Figura 1: produzione di una schiuma monodispersa all'interno di un circuito microfluidico con geometria flow-focusing. Scala: 100 μm.

Potendo controllare a priori i suddetti parametri morfologici, è possibile progettare e realizzare materiali che rispondano a determinati requisiti ingegneristici (ad es. elevati valori di permeabilità assoluta). Confrontando i dati ottenuti attraverso simulazioni CFD di un campione poroso fabbricato con tecniche convenzionali ed uno fabbricato con la tecnica microfluidica qui presentata, quelli relativi al campione microfluidico risultano essere circa un ordine di grandezza superiori [2]. Questo è un parametro chiave in tutte le applicazioni di ingegneria tissutale, visto che una maggiore permeabilità può favorire non solo gli scambi di nutrienti con l'esterno, ma anche una migliore infiltrazione cellulare all'interno della matrice porosa.

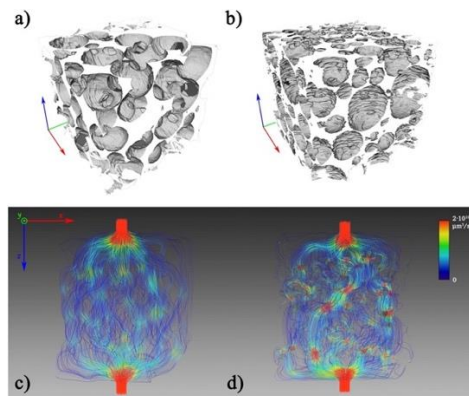


Figura 2: a,b) ricostruzione μCT della microstruttura per campioni ottenuti con tecnica microfluidica (a) e convenzionale (b); c,d) simulazione CFD del flusso attraverso lo scaffold per campioni ottenuti con tecnica microfluidica (c) e c convenzionale (d).

Bibliografia

- [1] C.Colosi, M.Costantini, A.Barbetta, R.Pecci, R.Bedini, M.Dentini, Morphological Comparison of PVA Scaffolds Obtained by Gas Foaming and Microfluidic Foaming Techniques, *Langmuir*, 26, 82–91, (2013).
- [2] M.Costantini, C.Colosi, P.Mozetic, J.Jaroszewicz, A.Tosato, A.Rainer, M.Trombetta, W.Świążkowski, M.Dentini, A.Barbetta. *Mater Science Eng C*, 62, 668-77, (2016).

P6

Uno studio sullo sfaldamento degli inchiostri da tatuaggi con lo scopo di rimuoverli

Emanuele Scibetta¹, Susanna Piccirillo¹, Simonetta Antonaroli¹, Elvira Bauer²,
Marilena Carbone¹

¹ Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università degli studi di Roma Tor Vergata, Via della Ricerca Scientifica, 1 00133, Roma, Italia

² Istituto di Struttura della Materia Del Consiglio Nazionale Delle Ricerche (ISM-CNR), Via Salaria km 29.3, Monterotondo, Italia

Keywords: inchiostri per tatuaggi, rimozione, Q-switch lasers

Introduzione

In tutto il mondo, il numero di persone tatuate è aumentato significativamente per un lungo periodo di tempo, soprattutto tra la popolazione giovane [1]. Tuttavia, una diversa percezione della propria immagine o la stigmatizzazione sociale alimentano la tendenza opposta, ovvero molte persone si sottopongono a trattamenti per la rimozione dei tatuaggi. A questo scopo, il metodo maggiormente usato è il Q-switch laser [2]. Il risultato è spesso solo una rimozione parziale del tatuaggio, poiché diversi parametri intervengono ad inficiare l'efficacia del trattamento [3]. A questo si aggiunge che la composizione degli inchiostri più vecchi è spesso sconosciuta e, sebbene, le regolazioni recenti richiedano che le composizioni degli inchiostri siano dichiarate, composti al di sotto di determinate soglie non vengono menzionati. Questo pone due tipi di problemi nei trattamenti dei tatuaggi con i lasers: la reale efficacia dei trattamenti di rimozione e i possibili danni legati ai prodotti di decomposizione. L'efficacia dei trattamenti con i laser può essere limitata da materiali con il TiO₂, ampiamente impiegati come schiarante degli inchiostri che funzionano da "quencher" della radiazione laser. Inoltre, è stato mostrato come la decomposizione di alcuni particolari tipi di blue generano, per decomposizione, l'estremamente tossico HCN [3]. Questo ha portato ad uno studio sistematico di una serie di inchiostri, bianco, giallo, arancione, rosso, verde, blu e nero. Gli inchiostri sono stati irradiati con Q-switch laser varie fluenze dermatologiche e di ablazione e i prodotti di decomposizione analizzati mediante spettroscopia UV. Studi sono in corso per separare e individuare i prodotti di decomposizione del verde a fluenze intermedie.

Materiali e metodi

Inchiostri per tatuaggi

Gli inchiostri selezionati appartengono principalmente alla *Intenze*, e i pigmenti al loro interno sono: rosso (CAS 61932-63-6), giallo (CAS 6528-34-3), arancio (3520-72-7), verde (CAS 14302-13-7), blue (CAS 147-14-8), nero (CAS 1333- 86-4) and bianco (CAS 13463-67-7).

Metodi di misura

Tracce di metalli sono state individuate mediante fluorescenza a raggi-X (Laboratorio di Diffrazione, Dip. Chimica, La Sapienza). Gli inchiostri sono stati trattati con laser Nd:YAG laser, a doppia frequenza operato a 532 nm, con una fluenza di 1 mJ/mm², oppure 2.5 mJ/mm². Spettri UV-vis prima e dopo il trattamento laser sono stati Perkin- Elmer 950 spectrophotometer.

Risultati e discussione

Prove di solubilità sono state condotte su tutti gli inchiostri, per stabilire un solvente comune. In particolare, sono stati testati CHCl₃, DMSO, H₂O e EtOH ed è risultato che l'etanolo è l'unico solvente che scioglie tutti gli inchiostri.

Dalle misure XRF risulta che tutti gli inchiostri contengono tracce di Zr, Ti, Sr, Ba, Fe, Ni, Mn. Tranne Ti nessuno dei metalli è dichiarato dal produttore. Questo indica

Spettri UV di tutti gli inchiostri disciolti in EtOH sono stati registrati, rivelando le transizioni tipiche di ogni pigmento, derivati di ftalocianine per il verde e il blu, azocomposti per il giallo, rosso e arancione. Il bianco è TiO_2 e il nero è carbon-black.

Infine, gli inchiostri dei diversi colori sono stati depositati su vetrini delle dimensioni di 1.5cmx1.5cm appositamente tagliati per il trattamento laser e 0.5 mL di ciascun inchiostro sono stati depositati e lasciati asciugare. I vetrini sono, quindi stati inseriti in fiale di vetro muniti di tappo a vite. La superficie del vetrini sono state irradiate alla fluena scelta, muovendo il vetrino per irradiare tutta la superficie. Le fiale sono state, quindi, riempite di etanolo per recuperare i prodotti di decomposizione e le soluzioni sono state studiate mediante spettroscopia UV-vis.

Il risultato principale è che per irradiazioni in condizioni dermatologiche, ovvero per la fluena generalmente utilizzata per la rimozione dei tatuaggi, gli inchiostri, con l'eccezione del blu non risultano alterati dal trattamento laser. Il blu mostra una decomposizione solo parziale. L'aumento della fluena a 2.5 mJ/mm^2 provoca la completa ablazione degli inchiostri. Questo indica che il trattamento laser, generalmente applicato in condizioni dermatologiche ha un effetto sulla pelle più che sull'inchiostro. Gli studi di decomposizione del blu riportati in letteratura [3] sono stati condotti in condizioni intermedie, rispetto a quelle utilizzate in questo studio e investigazioni sono in corso per stabilire se anche pigmenti come il verde in condizioni analoghe possono dare prodotti tossici.

Bibliografia

- [1] A.E Laumann, A.J. Derick, J. Am. Acad. Dermatol. 2006, 55, 413.
- [2] J.Gutermuth, R. Hein, F. Fend, J. Ring, T. Jakob J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol. 2007, 21, 566.
- [3] K. Burris, K. Kim, Clinics in Dermatology 2007, 25, 388.

P7

Proprietà fotoresponsive di fotoacidi per il controllo esogeno del pH intracellulare

Marilena Carbone¹, Gianfranco Sabbatella¹, Alessandro Nucara², [Simonetta Antonaroli¹](mailto:simonetta.antonaroli@uniroma2.it)

¹ Department of Chemical Sciences and Technologies, University of Rome "Tor Vergata", Via della Ricerca Scientifica, 1- 00133, Rome, Italy

² Department of Physics, University of Rome La Sapienza, P.le A. Moro, 5 – 00185 Rome, Italy

simonetta.antonaroli@uniroma2.it

Keywords: fotoacidi, acidificazione intracellulare

Introduzione

La fotoreversibilità del pH rappresenta la nuova frontiera nel controllo esogeno della regolazione intracellulare. La regolazione del pH ha un ruolo fondamentale in numerosi processi intracellulari [1] e la sua variazione a mezzo di composti esogeni costituisce un potenziale strumento per intervenire sui meccanismi intracellulari. E' stato dimostrato che composti fotosensitivi disegnati appositamente agiscono da interruttori fotoattivati per l'acidificazione intracellulare [2-5]. Inoltre, l'accoppiamento di fotoacidi con nanoparticelle di Au migliora notevolmente l'acidificazione locale intracellulare [6].

Con l'intento di acquisire un più largo controllo sul pH intracellulare, sono stati sintetizzati spiropirani fotoresponsivi reversibili, capaci di alterare il livello di pH se sottoposti ad una radiazione luminosa esterna. Queste molecole possono infatti rilasciare o catturare protoni a seconda della lunghezza d'onda della radiazione che le colpisce e sono inoltre disegnate per interagire con le membrane cellulari. Le proprietà di cattura o rilascio di elettroni sono state, quindi, in primo luogo testate in vari solventi e in condizioni tamponate e successivamente uno di questi fotoacidi è stato testato in cellule HEK-293.

Materiali e metodi

Nel nostro lavoro è stato studiato il comportamento in funzione dell'irradiazione a lunghezze d'onda selezionate di due composti sintetizzati *ad hoc*: uno a catena corta, il 3-{2-[E-2-(2-hydroxyphenyl)ethenyl-3,3-dimethyl-3H-indole]-1-yl}propan-1- sulfonate, (MeHSO₃) ed una a catena lunga 1,9-(Mercaptononyl)-3',3'-dimethyl- 6'-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'- (2H) indole] (SP-SH), che possono essere legate a nanoparticelle di Au ed Ag. In Fig. 1 sono riportati gli spettri di UV-visibile del composto MeH-SO₃ disciolto in H₂O, EtOH e in tampone fosfato (PBS) sottoposti a cicli di irradiazione UV-visibile, seguiti da periodi di buio. E' possibile osservare come il comportamento in funzione dell'irradiazione vari a seconda del solvente, sia in termini di posizione che di intensità relativa dei picchi. In particolare, si notano differenze sostanziali, quando le misure vengono fatte in H₂O bidistillata o in ambiente tamponato prossimo al pH intracellulare. Questo fornisce importanti indicazioni sia sul comportamento della molecola sintetizzata che del tipo di risposta che ci si può attendere in un ambiente cellulare.

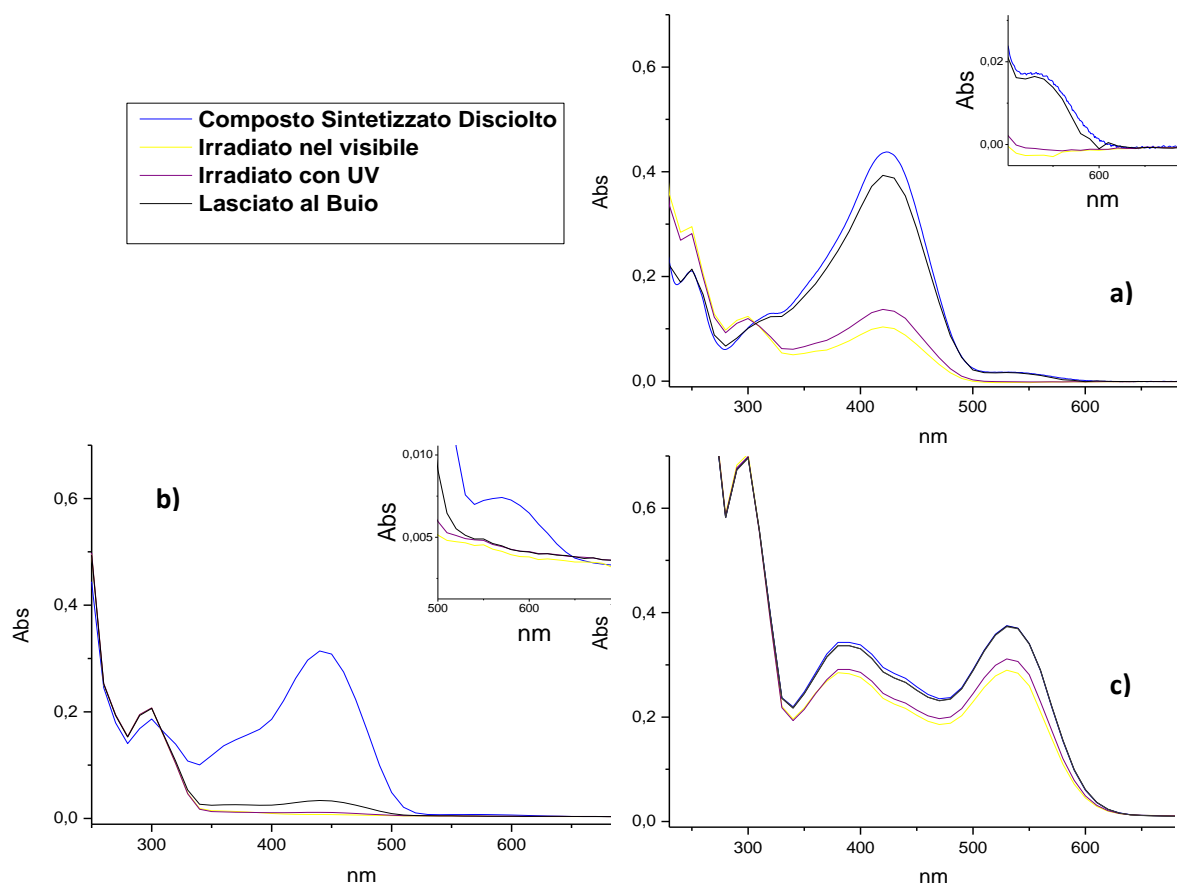


Fig. 1 Spettri UV-Vis dei campioni ottenuti disperdendo MEH-SO₃ in: a) H₂O, b) EtOH e c) PBS . La regione compresa tra 500 e 600 nm è ingrandita in alto a destra di a) e b) così da evidenziare le variazioni tipiche della forma ME-SO₃

Bibliografia

- [1] J.R. Casey, S. Grinstein and J. Orlowski, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 2010, 11, 50.
- [2] M. Carbone, T. Zlateva and L. Quaroni *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* 2013, 1830, 2989.
- [3] G. Sabbatella, S. Antonaroli, M. Diociauti, A. Nucara and M. Carbone, *New J. Chem.* 2015, 39, 2489.
- [4] M. Carbone, G. Sabbatella, S. Antonaroli, V. Orlando, S. Biagioni and A. Nucara, *Eur. J. Biophys.* 2016, 1. DOI: 10.1007/s00249-016-1122-5
- [5] M. Carbone, G. Sabbatella, S. Antonaroli, H. Remita, V. Orlando, S. Biagioni and A. Nucara, *Data in Brief*, 2016, 6, 745.
- [6] M. Carbone, G. Sabbatella, S. Antonaroli, H. Remita, V. Orlando, S. Biagioni and A. Nucara, *European Biophysics Journal* 2016, 1-7.

Elettrocatalizzatori a base di nanocompositi di ferro-ftalocianine e ossido di grafene per sistemi bioelettrochimici

M.A.Costa de Oliveira¹, B.Mecheri¹, F. Valentini^{1,2}, E.Placidi^{3,4}, F. Arciprete⁴, A. Perandini⁵, A.D'Epifanio¹, S.Licoccia¹

¹Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Roma "Tor Vergata", Italy

²GraN Hub Srl, Parco Scientifico_Incubatore D'Impresa, Università di Roma "Tor Vergata", Italy

³Istituto di Struttura della Materia, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Italy

⁴Dipartimento di Fisica, Università di Roma Tor Vergata, Italy

⁵Dipartimento di Chimica, Università di Roma La Sapienza, Italy

oliveira.maida@uniroma2.it

Keywords: ossido di grafene, ferro-ftalocianine, reazione di riduzione dell'ossigeno, sistemi bioelettrochimici

Introduzione

Nel panorama delle energie sostenibili stanno prepotentemente emergendo le celle a combustibile microbiche (MFC), dispositivi elettrochimici che utilizzano microrganismi come catalizzatori e operano in condizioni piuttosto blande (20-40°C) [1]. Rispetto alle celle a combustibile tradizionali, le MFC offrono la possibilità di utilizzare un'ampia varietà di combustibili senza ricorrere, grazie alla selettività dei microrganismi, a processi di purificazione lunghi e dispendiosi. Le problematiche associate a questi dispositivi risiedono essenzialmente negli alti costi dei materiali che vengono utilizzati per la realizzazione del dispositivo, in particolare il platino usato al catodo per la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR). Per consentire lo sviluppo tecnologico delle MFC, la comunità scientifica si sta dedicando con grande interesse allo sviluppo di catalizzatori a basso costo alternativi al platino [2,3]. I catalizzatori molecolari a base di metalli non nobili, come ad esempio il ferro, hanno mostrato risultati incoraggianti, ma le loro prestazioni restano da ottimizzare. Infatti, la natura dei siti attivi per la catalisi della ORR non è ancora stata del tutto compresa, anche se appare ormai evidente che la coordinazione degli atomi metallici con atomi di azoto e carbonio gioca un ruolo fondamentale [4]. In questo lavoro sono stati sviluppati catalizzatori contenenti ferro-ftalocianina (FePC) supportata su ossido di grafene (GO). Rispetto alle nanostrutture di carbonio più convenzionali, GO offre interessanti prospettive grazie alla sua struttura 2D che gli conferisce elevata area superficiale e alla presenza di funzionalità ossigenate che permette un'ampia disponibilità di siti di ancoraggio per il metallo, mantenendo il macrociclo aperto e disteso con i siti attivi rivolti verso l'esterno e dunque disponibile per la catalisi della ORR (Figura 1a).

Materiali e metodi

Ossido di grafene (GO): preparazione

GO è stato ottenuto mediante esfoliazione elettrochimica da un elettrodo di grafite micrometrica. In una cella costituita da due cilindri di grafite ($\varphi=3\text{mm}$; $L=5\text{cm}$) immersi in soluzione acquosa 0.1 M nel composto MX ($M=\text{Li}^+$, Na^+ , K^+ ; $X=\text{Cl}^-$, ClO_4^-) applicando una tensione ($\Delta V=24\text{V}$) per $3 \leq t \leq 22\text{h}$. La polvere raccolta è stata seccata a 80°C in stufa per 12 h. Le indagini di caratterizzazione sono state svolte sia sulla polvere tal quale che dopo i lavaggi, necessari per allontanare l'eccesso di sali.

Catalizzatori FePC/GO: preparazione

0.5 g di FePC e 0.5 g di GO sono stati dispersi in 30 mL di metanolo e la risultante sospensione è stata tenuta in agitazione per 45 min, poi viene scaldata a 70°C fino a completa evaporazione del solvente. La polvere ottenuta è stata essicata a 70°C sotto vuoto.

Caratterizzazione dei materiali. I materiali sono stati caratterizzati mediante FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), Raman, FE-SEM/EDAX (Field Effect-Scanning Electron Microscopy/EDAX Energy Dispersive X-Ray Analysis) AFM (Atomic Force Microscopy), TG/DTA (Thermal Gravimetric/Differential thermal analysis), Voltammetria Ciclica (CV). Le voltammetrie cicliche

(velocità di scansione: 2 mV/s) sono state acquisite con una cella a tre elettrodi (lavoro: carbone vetroso su cui è stato depositato per casting il nanocomposito FePC/GO; riferimento: calomelano saturo; contro-elettrodo: Pt) in una soluzione elettrolitica contenente tampone fosfato (pH=7) saturata con ossigeno

Risultati e discussione

La morfologia e la struttura dei GO e dei catalizzatori a base di FePC e GO sono state caratterizzate, stabilendone una relazione con le proprietà elettrochimiche in condizioni che simulano l'ambiente operativo di una cella a combustibile microbica. La caratterizzazione morfologico/topografica effettuata con AFM ha mostrato la presenza di foglietti di grafene aventi area compresa nell'intervallo di valori $0.1-10 \mu\text{m}^2$, in funzione dell'elettrolita MX usato nell'esfoliazione. L'analisi statistica di tutti i campioni ha mostrato valori dello spessore dei foglietti (Δz) compresi tra 0.3-4.0 nm, evidenziando come nei campioni di grafene esfoliato siano presenti sia singoli strati di grafene che fogli spessi fino a circa 10-12 strati. La caratterizzazione termogravimetrica ha messo in luce la buona stabilità termica di tutti i GO. L'attività catalitica nei confronti della ORR dei materiali preparati depositando FePC sui substrati di GO è stata valutata tramite CV utilizzando come riferimento il puro GO. La Figura 1b riporta il voltammogramma del campione esfoliato con LiCl, preso come esempio rappresentativo della serie.

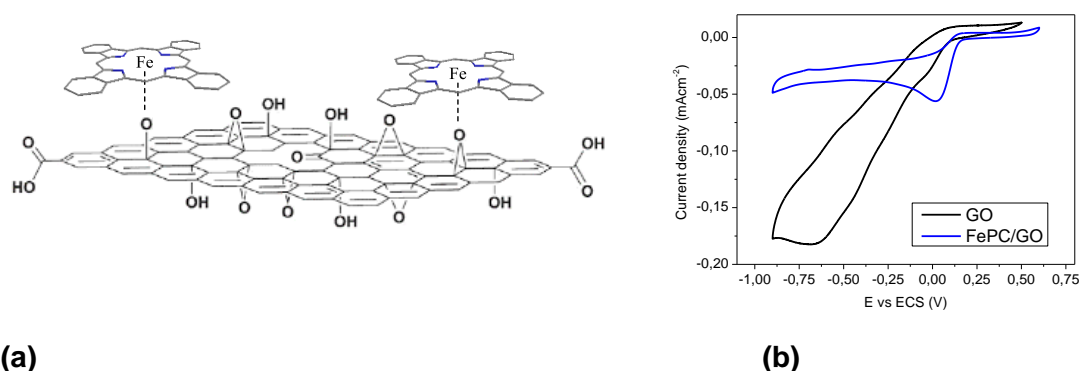


Figura 1. a) Sketch della possibile struttura del catalizzatore composito; b) voltammogramma ciclico di GO e FePc/GO

Entrambi i voltammogrammi mostrano un picco dovuto alla riduzione dell'ossigeno, centrati intorno a $-0,02 \text{ V}$ e $+0,01 \text{ V}$ rispettivamente per FePc e FePc/GO. Lo spostamento del picco verso potenziali più positivi nel caso di FePc/GO indica che il supporto carbonioso GO ha un'azione positiva nel mantenere la struttura del catalizzatore aperta, in modo che i siti attivi risultano più disponibili per la catalisi. Il valore del potenziale di picco di FePc/GO è simile a quello registrato nel caso del platino (catalizzatore di riferimento) che si attesta, infatti, intorno a 0.14 V [2]. L'insieme dei risultati dimostra che i materiali a base di FePC supportata su GO sono degli ottimi candidati per sostituire il platino in dispositivi bioelettrochimici.

Bibliografia

- [1] Rinaldi, A., Mecheri, B., Garavaglia, V., Licoccia, S., Di Nardo, P., Traversa, E. *Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells: A critical review* (2008) *Energy and Environmental Science*, 1 (4), 417-429
- [2] Nguyen, M.-T., Mecheri, B., Iannaci, A., D'Epifanio, Licoccia, S. *Iron/Polyindole-based Electrocatalysts to Enhance Oxygen Reduction in Microbial Fuel Cells* (2016) *Electrochimica Acta*, 190, 388-395.
- [3] Mecheri, B., Iannaci, A., D'Epifanio, A., Mauri, A., Licoccia, S. *Carbon-supported zirconium oxide as cathode for microbial fuel cell applications* (2015) *ChemPlusChem*, 81, 80-85
- [4] Santoro, C., Serov, A., Narvaez Villarrubia, C. W., Stariha, S., Babanova, S., Schuler, A. J., Artyushkova, K. and Atanassov, P. *Double-Chamber Microbial Fuel Cell with a Non-Platinum-Group Metal Fe-N-C Cathode Catalyst*, (2015) *ChemSusChem*, 8, 828 -834

P9

Microparticelle polimeriche funzionalizzate con Co-corroli

Andrea Savoldelli, Sara Nardis, Manuela Stefanelli, Roberto Paolesse
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Roma "Tor Vergata", 00173
Roma, Italy

andrea.savoldelli@uniroma2.it

Keywords: corroli, microparticelle, poliacroleina, sensori chimici, monossido di carbonio

Introduzione

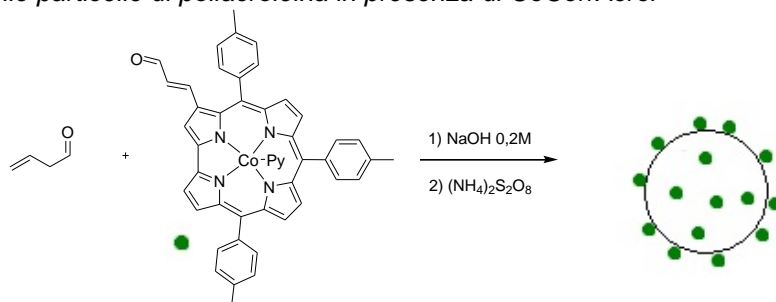
L'efficace metodologia sintetica sviluppata per i *meso*-triarilcorroli a fine anni '90 [1] ha permesso di approfondire lo studio della reattività e delle proprietà di questi macrocicli tetrapirrollici. È oggi possibile introdurre differenti sostituenti sia nelle posizioni *meso* che nelle posizioni β -pirroliche del macrociclo [2]. La possibilità di coordinare metalli all'interno del macrociclo si è rivelata di primario interesse per svariati campi applicativi, tra i quali quello dei sensori chimici [3]. I corroli sono in grado di coordinare il cobalto nello stato di ossidazione Co(III) ed in letteratura è stata riportata la capacità di Co(III)corroli di coordinare CO in modo altamente selettivo [4,5], proprietà ideale per poter utilizzare questi composti come materiale sensibile in sensori per la rilevazione di questo gas tossico. Abbiamo deciso di incorporare questi Co-corroli in microparticelle organiche di poliacroleina (PA) [6], con l'intento di ottenere un materiale sensibile che risulti ben disperso in fase solida e, di conseguenza, sensori con maggiore sensibilità e migliori tempi di risposta; i macrocicli pirrolici hanno infatti la tendenza ad aggregare in modo compatto in film sottile, rendendo più difficoltosa l'interazione con l'analita. Viene qui presentata una nuova metodica di sintesi volta a introdurre sostituenti acroleinici nelle posizioni β -pirroliche del corrolo e l'uso di questi composti nella sintesi di particelle polimeriche di poliacroleina.

Materiali e metodi

Sintesi di (piridina)[3-(2-propenil-1-one)-5,10,15-(4-metilfenil)corrolato]-cobalto(III) (**CoCorrAcrol**)

La sintesi viene fatta a partire dal complesso [5,10,15-(4-metilfenil)corrolato]-cobalto(III) avente come legante assiale la trifenilfosfina, sintetizzato come da letteratura. La reazione, che introduce un sostituito acroleinico in posizione 3, è una sintesi tipo Vilsmeier che utilizza come reagente la 3-dimetilamminoacroleina (3-DMA). Il reattivo di Vilsmeier viene preparato mescolando 3-DMA e POCl₃ a 0°C e poi aggiunto a una soluzione contenente il complesso. La reazione termina in 10min. Il prodotto viene purificato tramite cromatografia su allumina neutra con una resa del 94%. La cristallizzazione del prodotto da piridina/esano permette la sostituzione del legante assiale fosfinico. Il prodotto è stato caratterizzato tramite spettroscopia UV-Vis, spettrometria di massa e spettroscopia NMR.

Sintesi delle particelle di poliacroleina in presenza di CoCorrAcrol



La reazione viene eseguita similmente alla metodica riportata in letteratura [6], con rapporti molari acroleina:corrolo 1:250 e 1:1000. La sintesi procede attraverso due fasi di polimerizzazione. Una prima fase a temperatura ambiente in ambiente alcalino (pH=13) per aggiunta di NaOH 0,2M. Una seconda fase di polimerizzazione radicalica a 70°C promossa dall'aggiunta di (NH₄)₂S₂O₈. Già dalla

prima fase si osserva la formazione delle particelle in sospensione, nella seconda fase aumenta il cross linking delle catene polimeriche aumentando la resistenza delle particelle stesse. Le particelle sono state lavate con acqua, per rimuovere le specie oligomeriche in eccesso, e con Et₂O, per rimuovere il CoCorrAcrol non reagito. È stata calcolata la concentrazione superficiale di funzionalità aldeidiche delle microparticelle. Le particelle ottenute sono state caratterizzate tramite spettroscopia IR e microscopia elettronica a scansione (SEM).

Risultati e discussione

La reazione di tipo Vilsmeier su complessi corrollici di cobalto risulta molto interessante per la grande selettività e alta resa di formazione del prodotto monosostituito in posizione 3 con bassi tempi di reazione. Se il tempo di reazione viene prolungato, si ottiene il prodotto disostituito nelle posizioni 3 e 17, caratterizzato mediante cristallografia a raggi X. È necessario sostituire la trifenilfosfina, iniziale legante assiale, con la piridina in vista della potenziale applicazione delle microparticelle come strato sensibile per rilevare CO; la trifenilfosfina non permette infatti al cobalto di coordinare il CO. La reazione, se eseguita direttamente sul complesso recante come legante assiale la piridina, porterebbe però a minor selettività nei prodotti con rese inferiori.

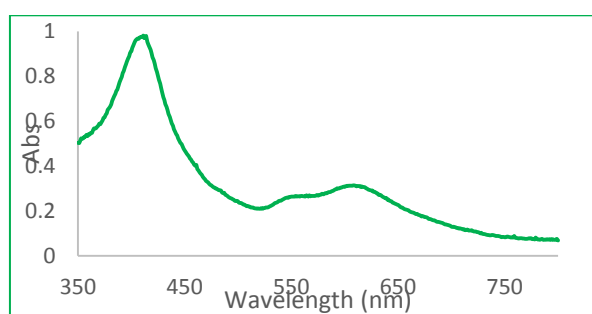


Figura 1. Spettro UV-Vis di CoCorrAcrol

La reazione di polimerizzazione permette di ottenere le microparticelle di poliacroleina funzionalizzate con il complesso di cobalto in buone rese. Le particelle formano dispersioni stabili in ambiente alcolico, questo permette di ottenere deposizioni omogenee durante la preparazione dei sensori. Verrà testata la sensibilità di questi nuovi materiali nei confronti di diverse specie gassose, con particolare attenzione per il monossido di carbonio.

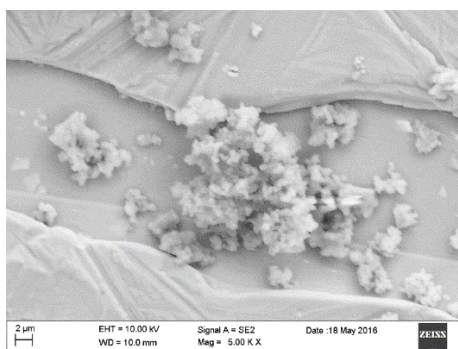


Figura 2. Immagine SEM di un agglomerato di particelle monodisperse

Bibliografia

- [1] a) Z. Gross, N. Galili, I. Saltsman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, 1427 (1999) b) R. Paolesse, L. Jaquinod, D. J. Nurco, S. Mini, F. Sagone, T. Boschi, K. M. Smith, *Chem. Commun.*, 1307 (1999)
- [2] R. Guilard, J. M. Barbe, C. Stern, K. M. Kadish, *The Porphyrin Handbook*, vol. 18, p. 303 (2003)
- [3] C. DiNatale, D. Salimbeni, R. Paolesse, A. Macagnano, A. D'Amico, *Sens. Actuators*, 65, 220 (2000)
- [4] J.M. Barbe, G. Canard, S. Brandis, G. Dubois, R. Guilard, *Dalton Trans.*, 1208 (2004)
- [5] J.M. Barbe, G. Canard, S. Brandis, R. Guilard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3103 (2005)
- [6] a) S. Slomkowski *Polwn. Sri.*, 2.1, 874, (1998) b) A. N. Generalova, I.K. Kochneva, E.V. Khaydukov, V.A. Semchishen, A.E. Guller, A.V. Nechaev, A.B. Shekhter, V.P. Zubov, A.V. Zvyagin, S.M. Deyev, *Nanoscale*, 7, 1709 (2015)

P10

ToF-SIMS depth profiling of lipids in cancer cell membranes by low energy cesium ion source

Marco Urbini^{1,2}, Valentina Petito³, Franco Scaldaferrì³, Antonio Gasbarrini³ and Luca Tortora¹

¹Department of Mathematics and Physics and INFN, Surface Analysis Laboratory, Roma Tre University, Via della Vasca Navale 84, 00146 Roma Italy

²Department of Industrial Engineering, University of Rome "Tor Vergata", via del Politecnico 1, 00133 Roma, Italy

³Internal Medicine, Gastroenterology Division, Catholic University of the Sacred Heart Policlinico "A. Gemelli", Largo Gemelli 8, 00168 Rome, Italy

urbini@roma3.infn.it

Keywords: Mass spectrometry, ToF-SIMS, low energy, cesium beam, cells, lipids

Introduction

Recently, the cancer research has focused its attention on lipid metabolism. In fact, some lipid species such as phosphoglycerides, sterols and sphingolipids, represent the major structural components of biological membranes. The cell membrane consists of a phospholipid bilayer composed of hydrophilic head and hydrophobic tail. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) is an excellent analytical tool for surface characterization and useful to understand lipid metabolism because it can simultaneously detect a wide range of lipids with a great mass and lateral resolution, as reported in literature [1]. The use of primary and sputter beam simultaneously, so called dual beam mode, has allowed also the characterization of depth profile of materials. In the last few years, cluster gas ion source (C_{60}^+ , Ar_n^+) have been abundantly adopted to erode biological material with a minimal damage. Cesium sputter beam was extensively employed over the years to obtain depth profiling of inorganic materials such as semiconductors or metals. Lately, it has also successfully used to erode polymers or amino acid films [2]. The aim of this work was to investigate the complex lipid-related metabolite variation from three human colon cancer cell lines by mass spectrometry technique. In addition, low energy cesium was used to remove a portion of the outer membrane cells, achieving depth profiling of plasma membrane. This study demonstrates as low energy cesium sputter gun represents a good alternative to cluster gas ion source for organic depth profiling.

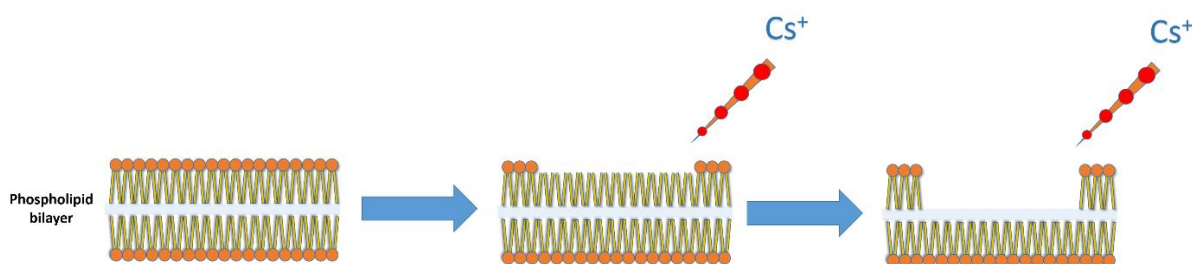


Figure 1. Design of experiment of plasma membrane depth profiling by low energy cesium ion sputter beam.

Materials and methods

Cell lines preparation and ToF-SIMS analysis

HCT116 (human colorectal cancer epithelial cells), HT29 and CaCo2 were seeded in 8-well chamber slides (Lab-Tek®) in 500 μ L of complete D-MEM medium. CaCo-2 cell line, a continuous line of human epithelial cells, differentiates at confluency into enterocyte-like cells as previously described as model for wound healing assessment [3].

ToF-SIMS measurements were performed by using a ToF-SIMS V spectrometer (ION-TOF GmbH, Münster, Germany) equipped with Bismuth liquid metal ion gun and Cesium sputter gun. A pulsed 30keV Bi_3^{++} was used to generate a primary ion beam. A low energy Cs^+ sputter gun (500eV) was used to etch the analyzed area of $250 \times 250 \mu\text{m}^2$.

Results and discussion

The use of low energy cesium allowed to acquire the depth profiling of the phospholipid bilayer. *Figure 2* shows the normalized intensity of PC (phosphatidylcholine) and DAG (diacylglycerols) signals as a function of different etching scans in normal (a, c) and HCT116 cancer cell line (b, d). As we expected, the two signals have an opposite behavior because PC is the main compound of hydrophilic head of the membrane (decreases with the erosion rate of membrane) whereas DAG signal is the backbone of the hydrophobic tail (increases with the number of cesium scans). *Figure 3b* shows the chemical ion map of choline fragment at m/z 86 and represents an agglomerate of cancer cells.

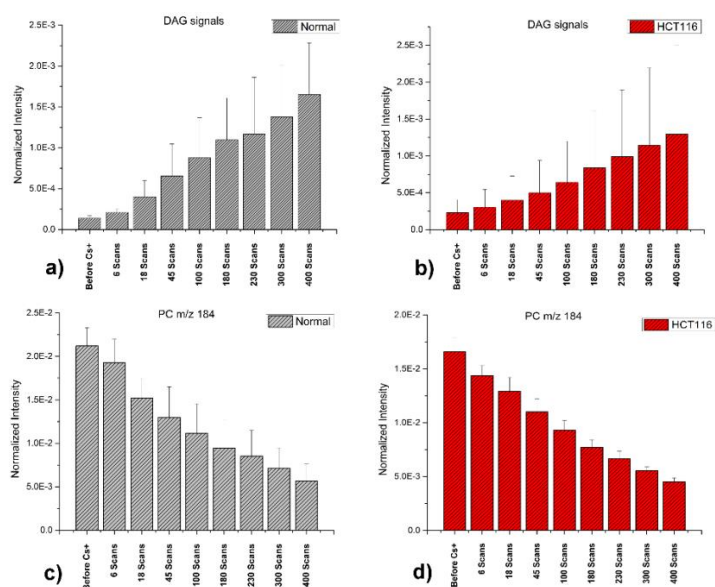


Figure 2. Normalized peak area of sum of positive fragments ion related to diacylglycerols (DAG) for normal (a) and HCT116 cancer cells line (b) at different etch sequence scan by 500eV Cs^+ . (c, d) Normalized peak area of phosphatidylcholine (PC) at m/z 184 for normal (c) and HCT116 cell line (d).

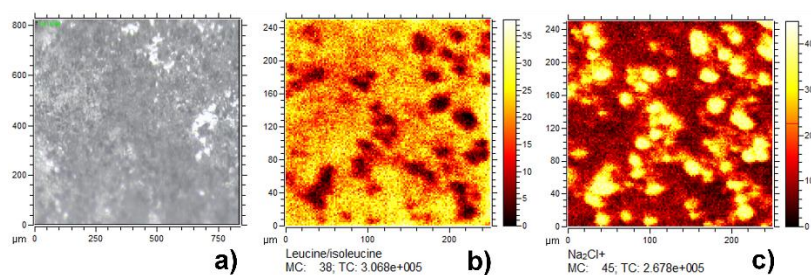


Figure 3. Optical and ToF-SIMS ion images of HCT116 cell line: a) optical view of cell culture; b) positive choline ion fragment (m/z 86 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$); c) Na_2Cl^+ ion represents the nutrient solution.

References

- [1] M.K. Passarelli, N. Winograd, Lipid imaging with time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS), *Biochimica et Biophysica Acta*, **1811**, 976-990, (2011)
- [2] N. Wehbe, L. Houssiau, Comparative study of the usefulness of low energy Cs^+ , Xe^+ , O_2^+ ions for depth profiling amino acid and sugar films, *Analytical Chemistry*, **82**, 10052-10059, (2010)
- [3] V. Petito, L. Lopetuso, et al. Direct effect of infliximab on intestinal mucosa sustains mucosal healing: exploring new mechanisms of action. *Dig Liver Dis.* **48(4)**, 391-398, (2016).

P11

Elettrocatalizzatori a base di complessi di ferro e cobalto corrolo supportati su nanotubi di carbonio

M. Raggio, B. Mecheri, A. D'Epifanio, S. Nardis, R. Paolesse, S. Licoccia

Department of Chemical Science and Technology, University of Rome "Tor Vergata", Rome, ITALY

alessandra.d.epifanio@uniroma2.it

Keywords: Reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR), nanotubi di carbonio, corroli, sistemi bioelettrochimici

Introduzione

Sviluppare efficienti catalizzatori per la reazione di riduzione dell'ossigeno è un passaggio chiave per la diffusione e commercializzazione di dispositivi che prevedono l'utilizzo di fonti di energia sostenibile, come, ad esempio, i sistemi bioelettrochimici. Tali dispositivi permettono la conversione di energia chimica in energia elettrica mediante organismi biologici e possono utilizzare come combustibile diversi substrati tra cui le acque reflue. Uno dei maggiori ostacoli alla loro diffusione e commercializzazione è rappresentato dall'utilizzo del platino come catalizzatore per la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR). Il platino è un catalizzatore per ORR altamente efficiente, ma è molto costoso e facilmente avvelenabile in presenza della maggior parte delle sostanze contenute nei rifiuti [1]. Nell'ultimo decennio lo sviluppo di metalli non nobili, coordinati a macrocicli tetrapirrollici e supportati su materiali carboniosi, ha portato alla creazione di possibili alternative. Ottimi risultati, in termini di riduzione dei costi e stabilità, sono stati ottenuti impiegando porfirinoidi di diverso tipo, tuttavia le prestazioni restano da ottimizzare [2]. I corroli rappresentano una classe di macrocicli tetrapirrollici particolarmente interessante da esplorare come catalizzatori ORR considerando che, negli ultimi quindici anni, sono stati messi a punto più efficienti e rapidi metodi di preparazione [3]. In questo lavoro sono stati sintetizzati e supportati su nanotubi di carbonio (CNT) due diversi macrocicli corrolici, (Fe^{III} TPC e Co^{III} TPC) e la loro attività catalitica verso la ORR è stata investigata mediante tecniche elettrochimiche (voltammetria ciclica e voltammetria a scansione lineare con elettrodo rotante).

Materiali e metodi

Il cloro (5,10,15-trifenilcorrolato)ferro(III) (FeTPC) e la trifenilfosfina (5,10,15-trifenilcorrolato)cobalto(III) (CoTPC) sono stati sintetizzati come riportato in letteratura [4].

Trattamento dei CNT

1° passaggio: preparazione di CNTsCO_2 1 g di nanotubi di carbonio a parete multipla è stato fatto reagire per 16 h a refluxo in 40 mL di HNO_3 65 wt%. Il materiale è stato filtrato, lavato fino a pH neutro e la polvere seccata in forno a 70 °C per 12 h.

2° passaggio: preparazione di CNTsNH_2 1 g di CNTsCO_2 è stato posto in un forno tubulare in atmosfera di NH_3 per quattro ore alla temperatura di 400 °C.

Preparazione del catalizzatore

4 mg di CNTsNH_2 sono stati dispersi in 4 mL di THF e la sospensione sonicata per 20 minuti. Quindi 4 mg di corrolo e 45 μL di nafion sono stati aggiunti e la sospensione sonicata per ulteriori 20 minuti. 30 μL della sospensione così preparata sono stati depositati su un elettrodo di glassy carbon e il solvente evaporato a 70 °C.

Caratterizzazione dei materiali

I materiali sono stati caratterizzati mediante spettroscopia infrarossa in trasformata di fourier (FTIR), microscopia a scansione elettronica (SEM), spettroscopia UV-visibile (UV-vis), analisi termogravimetrica (TG/DTA), voltammetria ciclica (CV), spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR).

In particolare, la CV è stata acquisita con una cella a tre elettrodi (lavoro: glassy carbon modificato con un film di MeTPC/CNTs, riferimento: SCE, ausiliario: filo di Pt, in una soluzione elettrolitica contenente tampone fosfato (pH=7), saturata con ossigeno.

Risultati e discussione

I corrolti sintetizzati sono stati caratterizzati tramite spettroscopia UV-vis e NMR. In particolare dagli spettri UV-vis, per entrambi i corrolti, si può osservare l'allargamento della banda di Soret e la riduzione del numero delle bande Q, entrambi indizi della coordinazione del metallo al macrociclo e in accordo con quanto già riportato in letteratura [4].

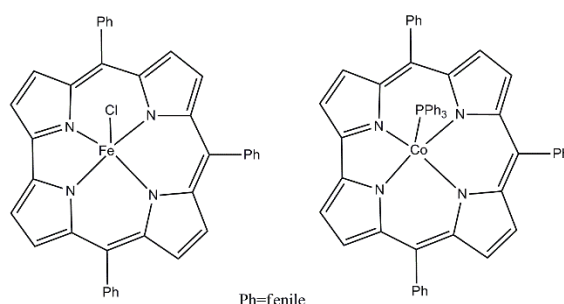


Figura 1. Strutture dei corrolti FeTPC (sinistra) e CoTPC (destra).

L'avvenuta funzionalizzazione dei CNTs, prima con gruppi carbossilici (trattamento con HNO_3) e poi con gruppi amminici (trattamento con NH_3 , CNT(N)), è stata verificata tramite spettroscopia IR.

L'attività catalitica dei composti preparati è stata investigata tramite voltammetria ciclica e voltammetria lineare con elettrodo rotante. I nanotubi trattati con NH_3 hanno mostrato un'attività catalitica maggiore nei confronti dell'ORR rispetto ai nanotubi trattati solo con HNO_3 , probabilmente per l'incrementato numero di atomi di azoto sulla superficie del materiale carbonioso. I nanotubi trattati con NH_3 sono stati perciò selezionati per la preparazione dei composti con i diversi tipi di corrolti.

La figura 2 mostra per il composito nanotubi/metalloporrolo un picco spostato a valori più positivi (+0,03 V) rispetto a quanto ottenuto per i nanotubi in assenza di corrolo (-0,2 V). Questo risultato indica che la presenza del metallo, coordinato al macrociclo supportato sui nanotubi, favorisce la ORR: infatti il corrolo dispone di un sistema aromatico in grado di stabilire interazioni π - π con la superficie dei nanotubi. Questi risultati rendono i compositi CNTs/corrolo promettenti catalizzatori per sostituire il platino in dispositivi bioelettrochimici.

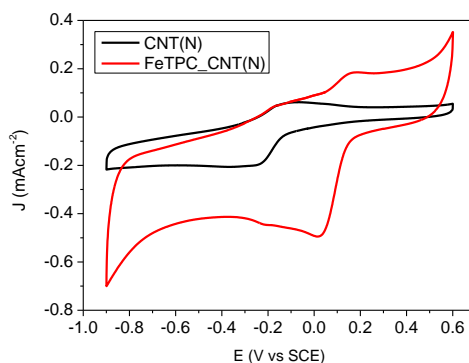


Figura 2. Curve CV di CNT(N) e FeTPC/CNT(N); velocità di scansione 10 mV/s.

Bibliografia

- [1] B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5181–5192, (2006).
- [2] D. K. Nogutan, S. A. Stoian, R. Mcguire Jr., M. Schwalbe, T. S. Teets, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 131-140, (2011).
- [3] R. Paolesse, S. Nardis, F. Sagone, R. G. Khoury, *J. Org. Chem.*, 66, 550-556, (2001).
- [4] I. Aviv, Z. Gross, *Chem. Commun.*, 1987-1999, (2007).

P12

Nanocompositi di Grafene/complessi [Pd(0)]: ottimi candidati per Conservare i Beni Culturali

Federica Valentini^{1,2}, Laura Bruno³, Alessandro Perandini⁴, [Simonetta Antonaroli¹](mailto:simonetta.antonaroli@uniroma2.it)

¹Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Roma "Tor Vergata", Via della Ricerca Scientifica 1, 0133 Roma Italia

²Parco Scientifico Incubatore d'Impresa, Tor Vergata, Via della Ricerca Scientifica 1, 0133 Roma Italia

³Dipartimento di Biologia, Università di Roma "Tor Vergata", Via Cracovia 1, 0133 Roma Italia

⁴Dipartimento di Chimica, Università La Sapienza, Piazzale Aldo Moro, Roma Italia

simonetta.antonaroli@uniroma2.it

Keywords: ossido di grafene, nanocomposito, complessi bidentati α -diiminici Pd(0), Beni Culturali, Conservazione e Restauro

Introduzione

Nel panorama scientifico internazionale, l'interesse sempre più vivo nei confronti del grafene (definito il materiale del futuro) e dei suoi derivati nanocompositi ha consentito di sviluppare innumerevoli applicazioni nel campo dell'elettronica, della sensoristica elettrochimica, dei dispositivi ottici, della biomedicina, del controllo di qualità di matrici alimentari e del monitoraggio ambientale. In particolare, in quest'ultimo settore la ricerca scientifica (intesa sia come ricerca di base che applicata, quest'ultima focalizzata anche verso il trasferimento tecnologico nella direzione delle piccole e medie imprese) sta puntando molto in termini di investimento economico e, proprio in quest'ottica, il presente contributo scientifico descrive, per la prima volta, l'applicazione di nuovi nanomateriali nel campo della conservazione, protezione e valorizzazione del patrimonio paesaggistico e storico artistico del nostro paese (e non soltanto). Il caso di studio che qui è descritto riguarda l'applicazione di un nuovo nanocomposito a base di grafene e complessi bidentati α -diiminici di [Pd(0)] al fine di valutarne la capacità di inibizione verso la crescita di comunità fototrofe che si sviluppano sulle superfici di interesse storico artistico (indoor ed outdoor) causandone deterioramento estetico e strutturale. Studi precedenti avevano già mostrato come l'ossido di grafene da solo fosse in grado di inibire l'attività fotosintetica di cianobatteri in coltura [1, 2]. Inoltre viene valutata anche la possibile azione fotocatalitica del nanocomposito Grafene/complessi [Pd(0)] verso i COVs [3] (Composti Organici Volatili che, nella troposfera, sono considerati inquinanti primari). Questa interessante ed innovativa applicazione potrebbe senz'altro rappresentare una valida alternativa ai sistemi tradizionali, ampiamente utilizzati nel campo del restauro e della conservazione, soprattutto se si considera che tale nanocomposito è biocompatibile verso gli "end-users" ed eco-sostenibile (grazie al suo processo di sintesi completamente basato su approccio *green chemistry* e scalabile a livello industriale-*mass production*). Inoltre, in un unico prodotto sono racchiuse tutte le proprietà che un agente di restauro dovrebbe idealmente contenere e che di fatto, nei reagenti chimici tradizionali impiegati nel mondo della conservazione, non esiste a tutt'oggi. Il Nanocomposito di GO e complessi bidentati Pd(0) α -N-N' potrebbe rappresentare l'agente di restauro ideale da tempo agognato dai restauratori e dagli scienziati della conservazione di opere d'arte.

Materiali e metodi

Ossido di Grafene (GO)

Il GO è sintetizzato mediante un approccio di esfoliazione elettrochimica, in una cella a due elettrodi di grafite, il cui bagno di elettrolisi è costituito da elettroliti quali cloruri e perclorati di metalli alcalini, rispettivamente. Dall'*etching anodico* si ottengono fogli di grafene. Dopo l'*etching*, la polvere di grafene ossido viene seccata in stufa a 100°C, overnight.

Preparazione del Nanocomposito: GO/[Pd(η^2 -ol)(N-N')]. [4] Il nanocomposito è preparato mediante elettropolimerizzazione del complesso di Pd(0) che intrappola, nella propria struttura a maglia, il GO come filler inorganico, di nanocomposito. La sintesi è condotta per via potenziostatica (in Cronoamperometria) a +0.850V, vs. Ag/AgCl/KCl, per 1 h, in flusso di azoto. Al termine della sintesi, il

complesso viene seccato (sotto vuoto) e conservato a temperatura ambiente in un essiccatore contenente gel di silice.

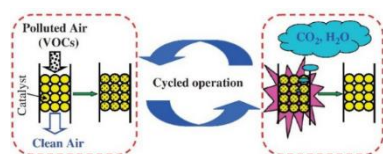
Test di tossicità su campioni di patine biologiche.

Il nanocomposito è stato preparato in 3 diluizioni in acqua al fine di testarlo come possibile biocida su campioni di patine biologiche (biofilm) prelevati da monumenti lapidei. I campioni sono stati inoculati su terreno agarizzato e trattati con le preparazioni di nanocomposito. Ai fini di valutare l'effetto sul campione veniva misurata l'efficienza fotosintetica mediante un fluorimetro MINI-PAM portatile che permetteva di registrare curve di ETR (Electron Transport Rate) vs. Irradianza.

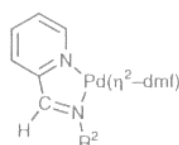
Risultati e discussione

I foglietti di grafene sintetizzati sono stati caratterizzati (in polvere) con la spettroscopia Raman da cui è emerso che si tratta di ossido di grafene, con un alto grado di difetti. La spettroscopia di fotoemissione ai raggi X (XPS) dimostra che questi difetti, nel solido, sono in prevalenza gruppi carbossilici (C(=O)OH), in accordo anche con lo studio condotto via FTIR (Assorbimento molecolare nell'Infrarosso in Trasformata di Fourier) che attribuisce le principali funzionalità organiche. L'analisi termo gravimetrica (TGA) può quantificare, dalla perdita in massa %, i gruppi funzionali legati al solido 2D grafene. L'azione antimicrobica mostrata dall'ossido di grafene già descritta precedentemente [1, 2], potrebbe essere senz'altro accoppiata a quella fotocatalitica esibita dal complesso di [Pd(0)], consentendo un'azione sinergica ed efficace nel combattere lo sviluppo di patine biologiche che provocano danni alle superfici di interesse storico-artistico (e non soltanto). L'azione fotocatalitica esibita da tali complessi risiede nella loro capacità di adsorbimento fisico di COVs [3] e nell'azione di

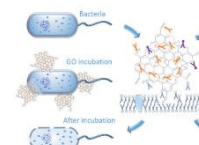
(A)



Il foto-Catalizzatore di COVs



(b)



L'antimicrobico a base di GO

(C)

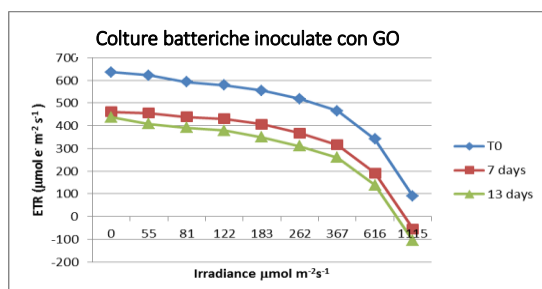


Figura 1. (A): azione foto-catalitica di complesso di [Pd(0)] combinata con (B) azione antimicrobica di GO; (C) Curve ETR vs Irradianza. Si osserva a 13 giorni l'inibizione dell'attività fotosintetica da parte del GO.

Bibliografia

[1] Bruno L, Ficorella I, Valentini F, Quici L, Keshari N, Adhikary SP. 2014. Characterization of phototrophic biofilms deteriorating Indian stone monuments, their response to heat stress and development of a non-invasive remediation strategy. In: M.A. Rogerio-Candelera (ed). Science, Technology and Cultural Heritage. CRC Press/Balkema, The Netherlands, pp.205-210, ISBN 978-1-138-02744-2

[2] Bruno L, Quici L, Ficorella I, Valentini F. 2014. NanoGraphene Oxide: a new material for a non-invasive and non-destructive strategy to remove biofilms from rock surfaces. In Saiz-Jimenez C. (Ed.), The Conservation of Subterranean Cultural Heritage. CRC Press, Chapter 16, pp.125-130, ISBN 978-1-138-02694-0

[3] Antonaroli S, Crociani B, Di Natale C, Nardis S, Stefanelli M, and Paolesse R, Palladium Complexes based nanogravimetric sensors for Carbon Monoxide detection Sensors & Actuators, B: Chemical, 2015, 208, 334–338

[4] Crociani B, Antonaroli S, et al.; Mechanism of nucleophilic attack by diethylamine on cationic palladium(II) allyl complexes containing α -diimino ligands, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1994, 1145-1151

P13

Sintesi sol-gel e caratterizzazione di un catalizzatore ibrido a base di TiO₂

Antonio Aronne¹, Filomena Sannino², Gerardino D'Errico³, Domenico Pirozzi¹,
Luciana Minieri¹, Claudio Imparato¹, Serena Esposito⁴, Pasquale Pernice¹

¹Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università di Napoli Federico II, P.le Tecchio 80, 80125 Napoli, Italy

²Dipartimento di Agraria, Università di Napoli Federico II, Via Università 100, 80055 Portici (NA), Italy

³Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Napoli Federico II, Via Cinthia, 80126, Napoli, Italy

⁴Dipartimento di Ingegneria Civile e Meccanica e Unità di ricerca INSTM, Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale, Via G. Di Biasio 43, 03043 Cassino, FR, Italy

anaronne@unina.it

Keywords: biossido di titanio, fotosensibilizzazione, radicale superossido, degrado inquinanti.

Introduzione

Il biossido di titanio è il semiconduttore più ampiamente studiato in applicazioni fotocatalitiche, quali trattamenti di purificazione di acqua e aria, conversione di energia solare e produzione di idrogeno. Tra i vantaggi vi sono disponibilità a basso costo, stabilità chimica, inerzia biologica e assenza di tossicità. Lo svantaggio principale è dovuto all'ampio band gap (3.0-3.2 eV), che ne limita l'assorbimento di radiazione solare all'intervallo UV. Diverse tecniche sono state impiegate per modificare la struttura del TiO₂, estendendone l'intervallo di assorbimento alla luce visibile: in particolare il drogaggio con metalli o non metalli e la fotosensibilizzazione con coloranti o semiconduttori dal band gap più ristretto. Di recente è stato esplorato un meccanismo alternativo di sensibilizzazione, che prevede l'iniezione diretta di elettroni da molecole organiche adsorbite sul semiconduttore alla sua banda di conduzione, ed è ottenibile anche con molecole relativamente semplici che formino complessi a trasferimento di carica con il titanio [1].

Nel presente studio, materiali ibridi (HSGT) basati su TiO₂, con acetilacetone come ligando organico, sono stati sintetizzati mediante una procedura sol-gel. La struttura e le proprietà chimico-fisiche sono state caratterizzate e collegate all'attività catalitica nella degradazione di inquinanti organici.

Materiali e metodi

Sintesi

Tetrabutossido di titanio (IV) (97+%), acetilacetone (o 2,4-pentandione, Hacac, 99+%), 1-propanolo (99.80+%) e acido cloridrico (37 wt%) sono stati forniti dalla Sigma-Aldrich. La procedura sol-gel è condotta a temperatura ambiente. Una soluzione contenente butossido di titanio, acetilacetone e 1-propanolo come solvente è messa in agitazione per pochi minuti e poi miscelata con una seconda soluzione di HCl 0.1 M in acqua deionizzata e 1-propanolo. I rapporti molari risultanti sono i seguenti, titanio : Hacac : H₂O : 1-propanolo = 1 : 0.4 : 10 : 5. La gelazione è avvenuta in pochi secondi dopo l'aggiunta della soluzione acquosa, producendo un gel trasparente e omogeneo di colore arancione. Il gel è stato lasciato per 24 h a temperatura ambiente, poi essiccato a 30 °C in stufa ventilata, ottenendo uno xerogel granulare di aspetto vetroso. Una matrice di TiO₂ di riferimento è stata preparata in condizioni simili senza l'aggiunta di Hacac, producendo un precipitato bianco [2].

Caratterizzazione

L'analisi termica differenziale (DTA) e termogravimetrica (TG) è stata svolta in simultanea su uno strumento TA SDT Q600, in atmosfera d'azoto, nell'intervallo di temperatura 30-800 °C, con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min. La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è stata effettuata a temperatura ambiente su un sistema Nicolet, modello Nexus, con detector DTGS KBr, nell'intervallo 4000-400 cm⁻¹, su campioni diluiti in KBr. Spettri UV-vis in riflettanza diffusa (UV-DRS) sono stati registrati su uno spettrofotometro Jasco nell'intervallo 190-800 nm, con BaSO₄ come

standard. La spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica (EPR) è stata effettuata con uno spettrometro Bruker Elexys E-500 a banda X (9 GHz), a 25 °C. I valori di g sono stati valutati utilizzando uno standard interno, MgO drogato con Mn^{2+} . Dettagli sulle procedure sperimentali sono riportati in un precedente lavoro [2].

Risultati e discussione

La sintesi è stata ottimizzata variando diversi parametri per ottenere un gel stabile ed omogeneo. L'acetilacetone svolge una doppia funzione: controlla la velocità di idrolisi e policondensazione del butossido di titanio, evitando la precipitazione e favorendo al contrario la formazione del gel, ed agisce da ligando bidentato, complessando nella sua forma enolica (acetilacetone, acac) parte degli ioni Ti^{4+} .

Il materiale ibrido ha una considerevole area superficiale ed una struttura amorfa mentre il TiO_2 di riferimento si presenta in forma di anatasio, come evidenziato dalla diffrazione a raggi X.

La stabilità termica del campione è stata investigata tramite analisi TG-DTA. L'aspetto più significativo è l'ampia perdita di peso (circa 14%) tra 250 e 400 °C, associata ad un picco DTA endotermico, ed attribuita alla volatilizzazione dell'acac, che resta dunque fortemente legato nella struttura del materiale fino a temperature relativamente elevate.

Gli spettri di assorbimento UV-visibile evidenziano uno spostamento consistente del limite di assorbimento da circa 380 nm (TiO_2 puro) ad oltre 500 nm, corrispondente a una riduzione del band gap da 3.2 a 2.5 eV. Questa variazione presuppone l'attivazione di una nuova transizione elettronica nel materiale ibrido, probabilmente il trasferimento diretto di un elettrone dall'acac alla banda di conduzione dell'ossido. Un effetto simile è stato osservato nel caso di molecole organiche come il catecolo e suoi derivati adsorbiti sulla superficie di TiO_2 cristallino [1].

L'analisi EPR, svolta a 25 °C senza alcun pretrattamento sul campione, ha fornito un dato estremamente interessante: lo spettro del campione HSGT (figura 1) è riconducibile alla presenza di ioni radicalici superossido, $\cdot O_2^-$, sulla sua superficie, assenti nel materiale privo di acac. La loro formazione sembra essere indotta dal trasferimento elettronico acac- TiO_2 . Queste caratteristiche rendono HSGT paragonabile a un materiale simile, ZrO_2 -acetilacetone, precedentemente studiato.

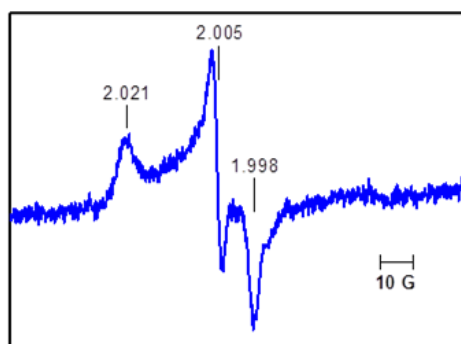


Figura 1. Spettro EPR del campione HSGT con i valori del fattore g.

Il superossido, generato per riduzione dell'ossigeno molecolare, è un radicale molto reattivo, coinvolto nella maggioranza dei processi ossidativi chimici e biologici. Pertanto la sua stabilizzazione sul materiale studiato ne suggerisce potenziali applicazioni in reazioni di ossidazione, come la degradazione di inquinanti organici. Test preliminari di attività catalitica sono stati svolti nella rimozione di fenantrene, un idrocarburo policiclico aromatico stabile e persistente, in soluzione acquosa. I risultati sono stati sorprendenti: la scomparsa totale del fenantrene è stata registrata in 1 h anche adoperando basse concentrazioni di solido e in assenza di illuminazione. L'attività di HSGT in questo processo risulta superiore rispetto all'analogo materiale a base di ZrO_2 . Alcuni prodotti di degrado sono stati individuati mediante GC-MS.

In conclusione il materiale TiO_2 -acetilacetone mostra proprietà esclusive, che lo rendono adatto all'impiego come catalizzatore in reazioni ossidative, come il degrado di inquinanti in fase acquosa.

Bibliografia

[1] G. Zhang, G. Kim, W. Choi, *Energy Environ. Sci.* 7, 954–966 (2014).

[2] F. Sannino, P. Pernice, C. Imparato, A. Aronne, G. D'Errico, L. Minieri, M. Perfetti, D. Pirozzi, *RSC Adv.*, 5, 93831-93839 (2015).

P14

Multilayered silica-biopolymer nanocapsules with tunable shell thickness

Brigida Silvestri¹, Giuseppina Luciani¹, Vincenzo Calcagno², Raffaele Vecchione², Aniello Costantini¹

¹DICMaPI-Department of Chemical, Materials and Production Engineering, University of Naples Federico II, Piazzale Tecchio 80, 80125 Napoli Italy

²Istituto Italiano di Tecnologia, IIT@CRIB, Largo Barsanti e Matteucci, 53 80125 Napoli, Italy

brigida.silvestri@unina.it

Keywords: silica nanocapsules, oil core, theranostic, multifunctional platform.

Introduzione

A great deal of effort has been made in the search of new materials for the development of smart nanocarriers with high stability, biocompatibility, biodegradability, together with high payloads of contrast agents and/or drugs, selective cell targeting and release of active compounds at the molecular level. Here, we report a novel strategy to design an engineered nanocarrier system featuring an oil-core/hybrid polymer/silica-shell. Silica shells with a tunable thickness were grown in situ, directly around a highly mono-disperse and stable oil-in-water emulsion system, stabilized by a double bio-functional polyelectrolyte heparin/chitosan layer. Moreover, the outer silica shell was coated with polyethyleneglycol (PEG) in order to confer antifouling properties to the final nanocapsule. The silica layer combined its properties (it is an optimal bio-interface for bio-conjugations and for the embedding of hydrophilic drugs in the porous structure) with the capability to stabilize the oil core for the confinement of high payloads of lipophilic tracers (e.g. CdSe quantum dots, Nile Red) and drugs. Furthermore, it showed a complete degradation in a physiological medium (SBF) within three days. In addition, polymer layers can be independently exploited if suitably functionalized, as demonstrated by conjugating chitosan with fluorescein isothiocyanate. Such numerous features in a single nanocarrier system make it very intriguing as a multifunctional platform for smart diagnosis and therapy.

Materiali e metodi

In situ deposition of tunable silica shells was carried out directly around a mono-disperse oil in water nano-emulsion system,[1] stabilized by polymer layers via LbL, the deposition was limited to only two layers, chitosan and heparin respectively, as shown in Fig.1a. The silica shell was prepared by an in situ short (2–4 h) synthesis process, using a modified Stöber sol–gel method which employs 3-aminopropyl triethoxysilane (APTS) as a coupling agent to ensure covalent grafting to heparin. In detail: EDC (6.42 mM) and NHS (74.8 mM) solution in water and APTS solution (15.0 mM) in 2-propanol were added to 1 ml of the bilayer emulsion. The reaction was allowed to proceed under stirring for 15 minutes at 4 °C. The silica shell was deposited via a two-step process: the pH of dispersion was adjusted to 10.0 by adding an appropriate amount of NH₃ solution to 2-propanol followed by slow drop-wise addition of TEOS. The mixture was kept stirred for 1 h at room temperature after which seeded growth was carried out. For this purpose, the dispersion was mixed with equal volumes of water and subjected to further stirring for different lengths of time, ranging from 5 min to 3 h. This step was necessary for tuning the shell thickness and making it suitable for specific applications. Finally to carry out PEGylation of the nanocapsules, equal volumes of an aqueous PEG solution 0.220 M were added to the nanocapsule dispersion, thus obtaining a PEG graft by means of a transesterification reaction. Then the sample was dialyzed with distilled water.

Risultati e discussione

Before silica shell deposition the emulsions were protected and stabilized with polyelectrolyte layers. In particular, a layer of chitosan was deposited as a first layer and heparin as a second layer. Heparin was coupled to APTS [2], so that silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) groups from its hydrolysis can act as preferential sites for the condensation of TEOS, thus driving the selective growth of silica onto the bilayer, as schematized in Fig. 1a. The size of silica nanocapsules obtained from the seeded growth was measured through DLS and reported as a function of seeded growth time in Fig.1b. The results displayed a sharp increase in the hydrodynamic diameter for the first 60 min, thereafter, the process slowed down and after 3 h of reaction no further changes were noticed.

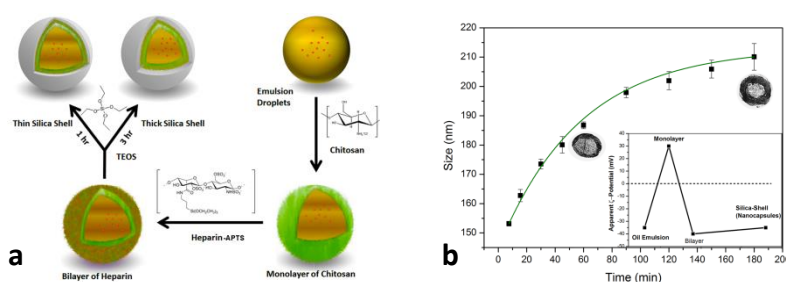


Figure 1. Schematic synthesis protocol of a silica based nanocarrier system with core/shell type morphology (a); size dependence as a function of seeded growth time (b).

The 1 h and 3 h samples were exposed to SBF at a constant temperature of 37 °C and free silicic acid was monitored by a colorimetric assay. Complete degradation occurred in both cases within three days even though the 3 h sample showed a higher plateau, due to a higher silica content, as expected by the thicker shell. The nanocapsule has enough time to accumulate into the target tissue before complete degradation of silica, which meanwhile exerts a protective action over the inner nano-emulsion and its cargo. At the same time, the silica shell can also act as a biodegradable hydrophilic compartment.

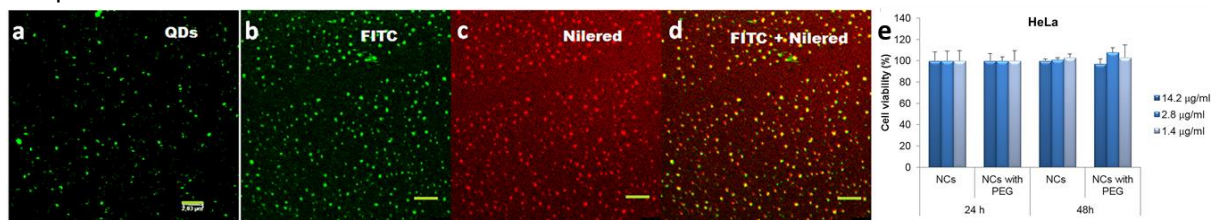


Figure 2. STED image of nanocapsules with oil confining QDs (a); nanocapsules stained with FITC labeling the first polymer layer (b); Nile Red nanoconfined in the oil phase (c) and matching of the two colors (d). Scale bar is 2 μm. Cell viability of HeLa cells at 24 hours after exposure to increasing doses of both PEGylated and non-PEGylated nanocapsules by the Alamar Blue assay (e).

In order to confirm nano-confinement of solid hydrophobic materials, CdSe quantum dots were entrapped in the oil core. Furthermore, two different dyes were used: Nile Red to tag the oil and FITC to tag the chitosan layer (fig.2a-d). Hydrophilic molecules also be loaded in the silica shell. Preliminary biological tests on different cells line indicated no cytotoxic effect for both PEGylated and non-PEGylated nanocapsules (Fig.2e) indicating the capability of these nanocapsules to enter cells and to not affect cell viability.

Bibliografia

- [1] F. Vecchione, G. Luciani, V. Calcagno A. Jakhmola, B. Silvestri, D. Guarnieri, V. Belli, A. Costantini, P.A. Netti, *Nanoscale*, 8, 8798-8809, (2016)
- [2] B. Silvestri, D. Guarnieri, G. Luciani, A. Costantini, P. Netti, F. Branda, *Journal of Materetrial Science: Materials in Medicine*, 23, 1697-1704, (2012)

P15

Novel graphene-supported bimetallic Pt-Ni, Au-Ni and Fe-Sn CN-electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR)

A. Bach Delpeuch¹, E. Negro^{2,3}, F. Bertasi¹, G. Nawn¹, G. Pagot^{1,3}, C. Sun¹, Y. Bang¹, K. Vezzù¹, V. Di Noto^{1,4}

¹Department of Industrial Engineering, Section of Chemistry for Technologies, University of Padova, Via Marzolo 1, I-35131 Padova (PD), Italy, in the Department of Chemical Sciences.

²Department of Chemical Sciences, University of Padova, Via Marzolo 1, I-35131 Padova (PD), Italy

³Centro Studi di Economia e Tecnica dell'Energia "Giorgio Levi Cases", Via Marzolo 9, I-35131 Padova (PD), Italy

⁴Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Materiali - Italy

antoine.bachdelpeuch@gmail.com

Keywords: PEM fuel cells, carbon nitride electrocatalysts, ORR, CV-TF-RRDE

Introduction

One of the main drawbacks for the commercialization of the proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) and anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs) is the sluggish kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR). Up to now, carbon-supported Pt/C is the most efficient electrocatalyst (EC) for the ORR. Nonetheless, the low abundance of platinum and the insufficient durability of these ECs, which results from the degradation of the carbon support, constitute some of the major challenges for large-scale commercialization of PEMFC and AEMFC technology [1, 2]. Thus, the development of very efficient cathodic electrocatalysts is primordial to substitute the current commercialized Pt/C.

Material and methods

In this work, a new type of electrocatalysts for the ORR is synthesized, following an innovative preparation protocol [3]. The ECs consist of a carbon nitride (CN) matrix coordinating bimetallic Pt-Ni, Au-Ni and Fe-Sn nanoparticles; the carbon nitride matrix further coats graphene particles, which act as the support. In this way, a "core-shell" morphology is successfully prepared with a CN "shell" and a graphene "core" [4]. The chemical composition of the ECs is investigated by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and microanalysis; the morphology is characterized by scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The structure of the electrocatalysts is studied by powder X-ray diffraction (XRD). Finally, the performance of the ECs for the ORR and the reaction mechanism are determined by cyclic voltammetry with the thin-film rotating ring-disk electrode (CV-TF-RRDE) technique (Figure 1).

Results and discussion

The investigation on the chemical composition of the ECs evidences that N atoms are present in the CN "shell" matrix covering the "cores" of graphene nanoplatelets. The graphitization degree of the CN "shell" is enhanced as the heat treatment carried out on the ECs is raised from 600 to 900°C. Moreover, the annealing degree of the bimetallic ECs is enhanced at a heating temperature of 900°C versus 600°C. As a result, as it can be seen in Figure 1 for the Pt-Ni-based ECs, the ORR activity of PtNi-CN_i 900/Gr (obtained after the heat treatment at 900°C) is higher with respect to that of PtNi-CN_i 600/Gr (heat treatment at 600°C). The better alloy formation (in this case of Pt with Ni) enables to get a more ample modification of the Pt electronic structure and a reinforced bifunctional mechanism and thus to achieve a higher ORR electrochemical activity.

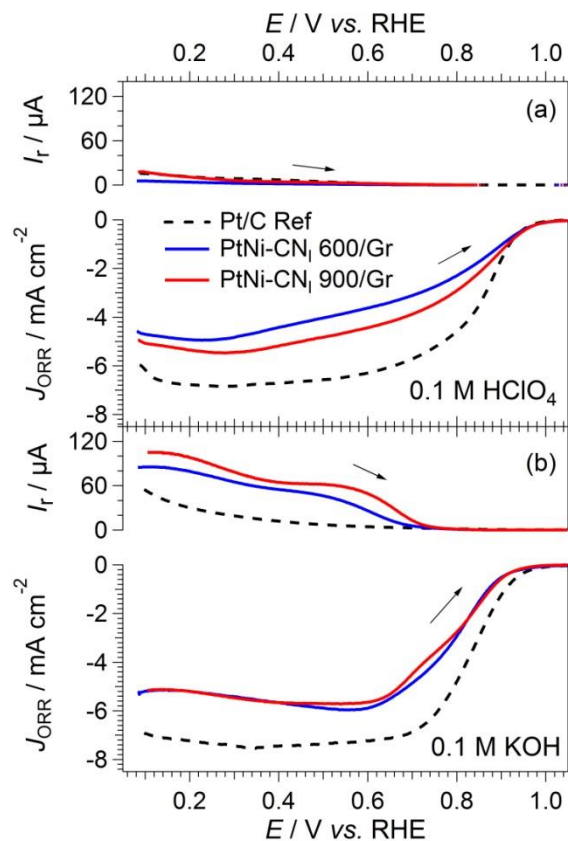


Figura 1. CV-TF-RRDE positive-going sweeps of the ORR on graphene-supported Pt- and Ni-based "core shell" ECs (labeled PtNi-600 CNI /Gr and PtNi-900 CNI/Gr) in O₂-saturated (a) 0.1 M HClO₄ and (b) 0.1 M KOH electrolytes; electrode rotation: 1600 rpm; sweep rate: 20 mV s⁻¹; T = 25°C.

Bibliography

- [1] R. Othman, A. L. Dicks, Z. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 357, (2012).
- [2] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K.A. Friedrich, M. Schultze, *J. Power Sources*, 194, 588, (2009)
- [3] V. Di Noto, E. Negro, F. Bertasi *et al.*, Patent application 102015000055603
- [4] V. Di Noto, E. Negro, S. Polizzi *et al.*, *ChemSusChem.*, 5, 2451, (2012)

P16

Complessi nitrilici di Pt(II): reattività/dati spettroscopici/studio teorico

R. Bertani^{1*}, M. Mozzon¹, P.Sgarbossa¹, S.Tamburini², M. Casarin³, G. Mangione³, G. Casella^{4,5}, S. Rizzato⁶, A.Albinati⁶

¹Dipartimento di Ingegneria Industriale; Università di Padova, via F.Marzolo 9, 35131 Padova

²National Research Council of Italy (CNR), Institute for Energetics and Interphases (IENI), Padova

³Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova, via F. Marzolo 1, 35131, Padova

⁴Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare; Università degli Studi di Palermo, 90123, Palermo;

⁵Consorzio Interuniversitario di Ricerca in Chimica dei Metalli nei Sistemi Biologici, 70121 Bari

⁶Dipartimento di Chimica, Università di Milano, 20133 Milano

roberta.bertani@unipd.it

Keywords: Complessi nitrilici di Pt(II), calcoli teorici, caratterizzazione spettroscopica, studio NMR CP/MAS, spettrometria di massa ESI

Introduzione

I nitrili, R-C≡N, sono una classe di leganti insaturi isoelettronici a N₂, CO, CNR, di rilevante importanza in ambito industriale. Essi sono largamente usati in processi catalitici e/o stechiometrici promossi da metalli di transizione, come ad esempio nella sintesi di eterocicli, e possono reagire sia con reattivi nucleofili che elettrofili. Liberi mostrano spesso scarsa reattività, che può essere notevolmente aumentata a seguito della coordinazione a centri metallici [1] (nel caso di reazioni con nucleofili la velocità di reazione può aumentare di un fattore da 10⁶ a 10¹⁰). Nonostante sia molto ampia la letteratura che riguarda la chimica dei nitrili come leganti in complessi organometallici, pur tuttavia alcuni aspetti richiedono un ulteriore approfondimento: (i) complessi nitrilici legati a Pt(II) sono suscettibili di attacco nucleofilo da parte di ammine, alcoli e tioli [2] in cui è l'atomo di carbonio nitrilico a subire l'attacco da parte del reagente, anche se gli spettri ¹³C NMR, sia in soluzione che in stato solido, mostrano uno spostamento a campi alti anziché a campi bassi come ci si attenderebbe; (ii) il significativo blue shift dello stretching del legame CN è indicativo della suscettibilità all'attacco nucleofilo. Questi dati non sono immediatamente spiegabili attraverso una descrizione "classica" del legame platino(II)-nitrile. Di qui la necessità di un approfondimento teorico relativo a questi sistemi. Alcuni studi sono stati compiuti dal gruppo di ricerca del prof. Pompeiro che hanno spiegato la maggiore reattività verso nucleofili dell'acetonitrile in *trans*-[PtCl₂(NCCH₃)₂] rispetto al nitrile libero attraverso meccanismi di controllo orbitale governati principalmente dalla diminuzione del LUMO in NCR coordinato. In questo lavoro si estende lo studio anche a *cis*-[PtCl₂(NCR)₂] (R = CH₃, Ph) e *trans*-[PtCl₂(NCPH)₂].

Materiali e metodi

Sintesi, caratterizzazione dei composti e studio computazionale

I complessi *cis*- e *trans*-[PtCl₂(NCR)₂] (R = CH₃, Ph, CH₂Ph) sono stati preparati secondo quanto riportato in letteratura. Sono stati caratterizzati mediante FTIR (Perkin-Elmer Spectrum 100 FT IR Spectrophotometer); NMR sia in soluzione (Bruker Avance-400 spectrometer) che in stato solido (Bruker AVANCE III spectrometer 300) e per i complessi *cis*-[PtCl₂(NCR)₂] (R = CH₃, Ph) e *trans*-[PtCl₂(NCPH)₂] è stata eseguita una determinazione strutturale a raggi X a bassa temperatura. I calcoli sono stati condotti, a livello DFT; utilizzando la suite ADF 2013.01. Le geometrie sono state ottimizzate a livello relativistico ZORA scalare BP86/TZ2P e sono state verificate come essere un minimo tramite il calcolo delle corrispondenti frequenza vibrazionali. Per il calcolo delle proprietà NMR, le geometrie sono state riottimizzate allo stesso livello di teoria già descritto con ulteriore inclusione dell'effetto del solvente (CD₂Cl₂), tramite il modello COSMO. Le costanti di schermo per ¹³C, sono state calcolate a livello relativistico ZORA spin-orbita PBE40/TZ2P. Il corrispondente chemical shift, δ(¹³C), è stato ottenuto tramite δ(¹³C)=σ(¹³C)_{ref}-σ(¹³C), dove σ(¹³C)_{ref} è la costante di schermo del benzene, usato come riferimento. Le density of states (DOS) e partial density of states (PDOS) sono state ottenute tramite l'analisi di Mulliken così come implementate in ADF.

Risultati e discussione

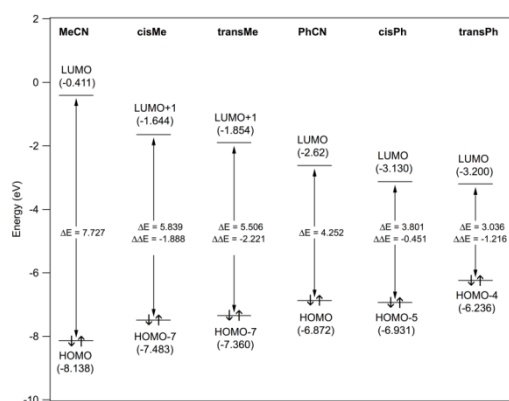
Alcuni significativi dati spettroscopici relativi ai composti in esame sono raccolti in Tabella 1. Mediante i calcoli teorici vengono calcolati i dati sperimentali dei nitrili liberi e, mediante gli opportuni adattamenti che devono considerare la presenza di un metallo, quelli dei nitrili coordinati: il modello teorico consente di calcolare correttamente i dati spettroscopici dei composti e di simulare molto bene i dati strutturali ottenuti dalla rideterminazione delle strutture a raggi X.

Tabella 1: Significativi dati FTIR e ^{13}C NMR relativi ai composti *cis*- e *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCR})_2]$ (R = CH_3 , Ph). FTIR: ^a Neat e ^b in nujol mull

Composto	FTIR	^{13}C NMR in CD_2Cl_2		^{13}C NMR in stato solido	
	ν_{CN}	δ_{CN}	CH_3	δ_{CN}	CH_3
CH_3CN	2254s ^a , 2291m ^b	116.9 ($^2J_{\text{CH}}$ 9.9)	1.9 ($^1J_{\text{CH}}$ 136.02)	118.1	1.6
PhCN	2230s ^a , 2230s ^b	119.2		119.3	-
<i>cis</i> Me ^b	2332s, 2304m	115.6 ($^2J_{\text{PtC}}$ 206)	4.5	118.2	8.4 and 6.6
<i>trans</i> Me ^b	2340s, 2328m	114.4 (J_{PtC} 212)	4.4	120.1	9.1
<i>cis</i> Ph ^b	2290s, 2284m	115.7	-	115.9	-
<i>trans</i> Ph ^b	2288s	117.3	-	118.2	-

L'analisi del legame Pt-NCR ha confermato l'assenza di retrodonazione da parte del metallo. L'analisi degli orbitali di frontiera ha confermato come l'abbassamento del livello energetico del LUMO (Schema 1), sia una proprietà comune di questi sistemi, permettendo così di generalizzare l'attribuzione della suscettibilità all'attacco nucleofilo da parte dei nitrili legati a Pt(II).

I risultati qui ottenuti, conducono a proporre l'approccio teorico qui proposto come un utile strumento per la progettazione di complessi Pt-NCR con opportuna reattività da impiegare come intermedi di sintesi.



Schema 1: Energie degli orbitali di frontiera e confronto con i leganti liberi.

Bibliografia

- [1] R.A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* 147 (1996) 299-338.
- [2] P.Sgarbossa, S.M.Sbovata, R.Bertani, M.Mozzon, F.Benetollo, C.Marzano, V.Gandin, R.A.Michelin, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 5729-5741.
- [3] R. Bertani, M. Mozzon, P.Sgarbossa, S.Tamburini, M. Casarin, G. Mangione, G. Casella, A. Venzo, S. Rizzato, A.Albinati, *Inorg.Chim.Acta*, submitted.

P17

NMR fluxional characterization of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{PPh}_2(\text{OPh})\}]$ and $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{PPh}_2(\text{OMe})_2\}_2]$

M. Mozzon^a, A. Tassan^a, G. Facchin^b, S. Detti^c

^aDipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Padova, Via Marzolo 9, Padova.

^bIstituto per l'Energetica e le Interfasi IENI-CNR, via Marzolo 9, Padova.

^cServizio Polizia Scientifica - DCA - Dip di PS - Ministero Interno, Roma.

mirto.mozzon@unipd.it

In previous works we have reported the substitution reactions and products characterization by reactions of mono and biphosphite ligands with the anionic cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{Br}]^-$ [1]. In this communication we report the NMR fluxional study of the isomerization equilibrium carried out on the clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\{\text{PPh}_2(\text{OPh})\}]$ (**1**) and $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{PPh}(\text{OMe})_2\}_2]$ (**2**). For compound (**1**) the spectrum $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR at variable temperature in toluene-*d*₇ is made between 185-210 K because the exchange mechanism is slow. From the integration of the signals it was possible to determine the relationship between the two isomers and to obtain the equilibrium constant $K_{\text{eq}} = [\text{A}]/[\text{B}]$ at different temperatures. The linear regression of K_{eq} vs. $1/T$ has allowed to calculate the energies of the two isomers. The thermodynamic parameters obtained are: $\Delta H_{\text{eq}} = 2132 \pm 155 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{eq}} = 14 \pm 5 \text{ K}^{-1} \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{eq}} = 1970 \pm 155 \text{ J mol}^{-1}$. For the compound (**2**) the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectrum showed the exchange of radial and axial phosphorus indicating a change of basal face. The spectrum is blocked to 249 K and raising the temperature up to 309 K we observed the peaks enlargement and the coalescence of the two signals. This mechanism is reported in the Scheme below, in which the upper part is the axial-radial isomer and the lower the radial-radial (this late mechanism has not been observed).

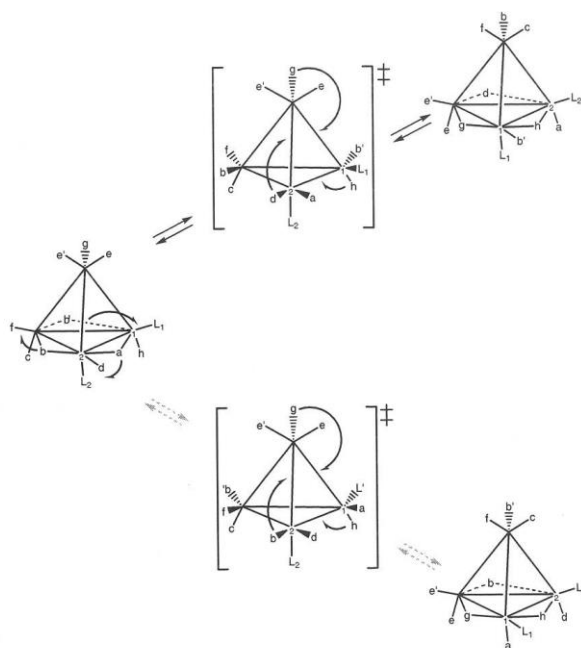


Figure 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\{\text{PPh}(\text{OPh})_2\}_2]$ (**2**)

Using the Exchange program [2] it was possible to calculate the rate constant of the process (change of basal face) at different temperatures. From the linear regression (Eyring equation) we get the value of activation energy of $\Delta G^\ddagger = -52.5 \pm 2.7$ kJ/mol. The process of changing sites, for clusters of the type $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2]$, leads to interconversion of the positions of the two phosphorus atoms with a change of basal face passing through a transition state without bridged carbonyls.

References

1. A. Tassan, S. Detti, G. Facchin, K. Schenk, F. Fiorito, VII Congresso Nazionale AICIng. Bressanone 5-8 settembre 2010. pag. 228.
2. A. Tassan, S. Detti, G. Facchin. X Congresso Co.GI.CO. Padova 5-8 giugno 2012. P12.
3. S. Detti, thesis EPFL Université de Lausanne, 2002.
4. K. Besancon-Ciano. thesis EPFL Université de Lausanne, 1996.

P18

EFFECTS OF Ni/Co DOPING ON THE PROPERTIES OF $\text{LiFe}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{PO}_4$ CATHODES FOR LITHIUM BATTERIES

Gioele Pagot^{1,2}, Federico Bertasi¹, Graeme Nawn¹, Ketì Vezzù¹, Enrico Negro^{2,3}, Antoine Bach Delpeuch¹, Chuanyu Sun¹, Vito Di Noto^{*,1}

¹Section of Chemistry for the Technology, Department of Industrial Engineering in the Department of Chemistry, University of Padova, via Gradenigo 6/a, Padova, Italy

²Centro Studi di Economia e Tecnica dell'Energia Giorgio Levi Cases via F. Marzolo 9, Padova, Italy

³Department of Chemistry University of Padova, via F. Marzolo 1, Padova, Italy

gioele.pagot@studenti.unipd.it

Keywords: Cathodes, high voltage, lithium batteries, olivine, structure

Introduction

Nowadays, rapid development in portable electronics, load leveling/peak shaving for the power grid and electric automotive, requires significant progress in high voltage and high capacity storage systems [1]. Lithium batteries are, to date, the most promising systems that can sustain this demand [2]; they have high specific energy, high efficiency and a long lifespan [3]. Lithium cobalt oxide (LiCoO_2) based cathode materials currently dominate the market [4], however, due to a low working potential (3.0 – 4.0 V vs. Li) and a high cost and toxicity, there is broad scope for the development of new cathodic materials [5]. Lithium-transition metal-phosphates (LiMPO_4 , M=Co, Fe, Mn or Ni) show very good performance: their olivine structure, consisting of a 2D framework of crossed tunnels, allows the insertion and de-insertion of lithium ions during the discharge/charge of the battery [6, 7].

Materials and methods

LFNCP_x

Li_2CO_3 (1.00 g, BDH), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (3.57 g, Riedel-de Haën), Fe_2O_3 (0.72 g, Baker), NiO (1.21-1.01-0.68-0.34-0.14 g, Carlo Erba) and $2\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.22-0.54-1.05-1.58-1.90 g, 50% Co^{2+} assay, Carlo Erba) are mixed in a planetary ball miller (2 h, 500 rpm). After the machination process, pellets of each sample are obtained by sintering the powders under a pressure of 4 tons. Each pellet is then put into a furnace at 700 °C in air for 24 h before being allowed to cool slowly. Finally, at the end of the pyrolysis, materials are ground again via planetary ball milling (2 h, 500 rpm).

Stoichiometry is evaluated using an Inductively Coupled Plasma Atomic Emission. High Resolution – Thermo Gravimetric Analyses (HR-TGA) are carried out in order to study the thermal stability of the materials. Morphology and size distributions are observed by Scanning Electron Microscope. Microstructure is also characterized with High Resolution Transmission Electron Microscope. Powder X-Ray Diffraction analyzes and vibrational (FT-MIR and FT-FIR) measurements are carried out in order to study the structure of LFNCP_x materials. Electrochemical characteristics are evaluated with CV and EIS measurements. Battery prototype (CR2032) testing is conducted using an amperostatic procedure.

Results and discussion

Five different lithium based cathode materials consisting of various nickel and cobalt contents are synthesized and extensively characterized [8]. It is observed that differing relative ratios of cobalt and nickel does not affect the morphology of the compounds (Fig. 1), but does play a crucial role in modulating the resulting electrochemical properties of the materials. Indeed, it is found that the

material composition affects: a) the structure elasticity of olivines and b) the electronic density of states of insertion/de-insertion Li^+ ion channels.

Specifically, the crystal cell volume increases with increasing cobalt presence. This is thought to facilitate the migration of lithium ions during the insertion and de-insertion processes of battery cycling. It is demonstrated that the material with the highest cobalt content performs the best in terms of rate capabilities, high working potentials (above 4.5 V), good capacities ($125 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at C/2 current rate, $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at C/4) and exceptional energy densities ($560 \text{ mWh}\cdot\text{g}^{-1}$ at C/2) (Fig. 2).

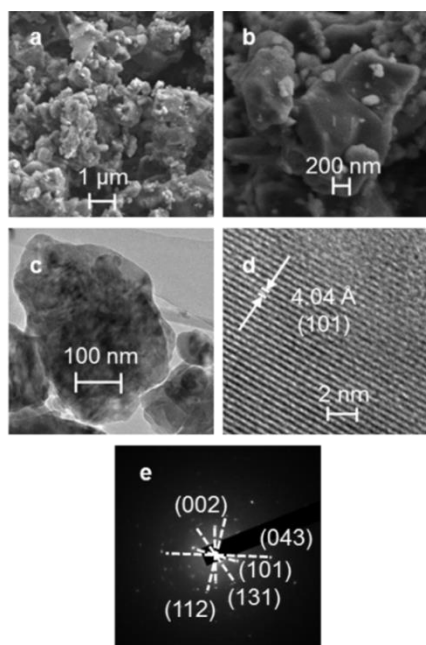


Figure 1. a-b) FE-SEM images of LFNCP_{0.61}. c) HR-TEM image of LFNCP_{0.61}. d) HR-TEM image of LFNCP_{0.61}, with the observed interplanar distance and its corresponding Miller index. e) SAD pattern of LFNCP_{0.61} with attributed Miller indices.

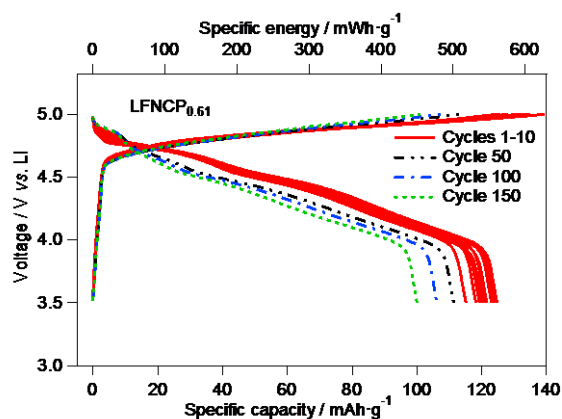


Figure 2. Charge and discharge behavior of LFNCP_{0.61}.

As a whole, this study shows that transition metal doped LiMPO_4 results in high performance materials for lithium secondary batteries. This new family of compounds could address the current demands for improved energy storage and conversion technologies.

Bibliography

- [1] M. Armand, J.M. Tarascon, *Nature*, 451 (2008) 652-657.
- [2] V. Di Noto, T.A. Zawodzinski, A.M. Herring, G.A. Giffin, E. Negro, S. Lavina, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 6120-6131.
- [3] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources*, 195 (2010) 2419-2430.
- [4] K. Zaghib, A. Mauger, H. Groult, J.B. Goodenough, C.M. Julien, *Mater.*, 6 (2013) 1028-1049.
- [5] K. Zaghib, J. Dubé, A. Dallaire, K. Galoustov, A. Guerfi, M. Ramanathan, A. Benmayza, J. Prakash, A. Mauger, C.M. Julien, *J. Power Sources*, 219 (2012) 36-44.
- [6] N.N. Bramnik, K.G. Bramnik, T. Buhrmester, C. Baetz, H. Ehrenberg, H. Fuess, *J. Solid State Electrochem.*, 8 (2004) 558-564.
- [7] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1188-1194.
- [8] G. Pagot, F. Bertasi, G. Nawn, E. Negro, G. Carraro, D. Barreca, C. Maccato, S. Polizzi, V. Di Noto, *Adv. Funct. Mater.*, 25 (2015) 4032-4037.

P19

Cycling Study of a High Performance Vanadium Redox Flow Battery

C. Sun^a, A. Bach Delpuch^a, E. Negro^{b,c}, F. Bertasi^a, G. Nawn^a, G. Pagot^{a,c}, Y. Bang^a, K. Vezzù^a, G. Pace^d, V. Di Noto^{a,d}

^a Department of Industrial Engineering, Section of Chemistry for Technologies, University of Padova, Via Marzolo 1, I-35131 Padova (PD), Italy, in the Department of Chemical Sciences.

^b Department of Chemical Sciences, University of Padova, Via Marzolo 1, I-35131 Padova (PD), Italy

^c Centro Studi di Economia e Tecnica dell'Energia "Giorgio Levi Cases", Via Marzolo 9, I-35131 Padova (PD), Italy

^d Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Materiali – Italy

vito.dinoto@unipd.it

Keywords: VRFB, energy storage system, redox couples, proton exchange membrane

Introduction

Vanadium Redox Flow Batteries (VRFB) are one of the most promising electrochemical energy storage systems deemed suitable for a wide range of renewable energy applications that are emerging rapidly to reduce the carbon footprint of electricity generation [1, 2]. VRFB is an electrochemical system which can store electrical energy exploiting the chemical reaction of suitable redox species contained into two separated solutions [3] thus the energy density can be modulated independently from power density. In a typical setup, a vanadium redox flow battery system consists of two tanks in which the active species are dissolved and stored.

The vanadium-based anolyte and catholyte solutions are flowing through an electrochemical cell comprising a Nafion membrane, which acts as electrolyte and separator, thus preventing the cross-mixing of the electrochemical solutions [4]. During the discharge process, in the anodic side of the cell Vanadium is oxidized from V(II) to V(III) while on the cathodic site V(V) is reduced to V(IV). Associated to the oxidation and reduction of Vanadium species, a protons migration takes place from the cathodic to the anodic side of the battery.

Materials and methods

The used VRFB consists of: a) two copper current collectors; b) two graphite bipolar plates; c) carbon paper electrodes; and d) a Nafion 117 membrane. In this way, a "non-gap" VRFB cell architecture is successfully built. Anolyte and catholyte solutions are made up of 1M VOSO₄ and 5M H₂SO₄. The activation process consists of a two-step potentiostatic charging protocol at 1.80 V, in order to oxidate V(IV) to V(V) in cathode, and to reduce V(IV) to V(II) in anode.

Results and discussion

In this work the effect of different charge/discharge protocols on the electrochemical performance of a VRFB is studied. In addition cycling tests allow to investigate the long-term performance and stability.

The obtained Voltage vs. time charge/discharge profiles are reported in Figures 1 and 2.

It is demonstrated that a multiple steps charge can significantly prevent the capacity decay respect to a constant current protocol. The multiple steps charge allows us to obtain a coulombic efficiency as high as 90% with excellent long-term stability.

The capacity trend over time can be associated to the vanadium permeability and crossover through the membrane and the degradation of carbon electrodes may also play a crucial role on the overall battery performance.

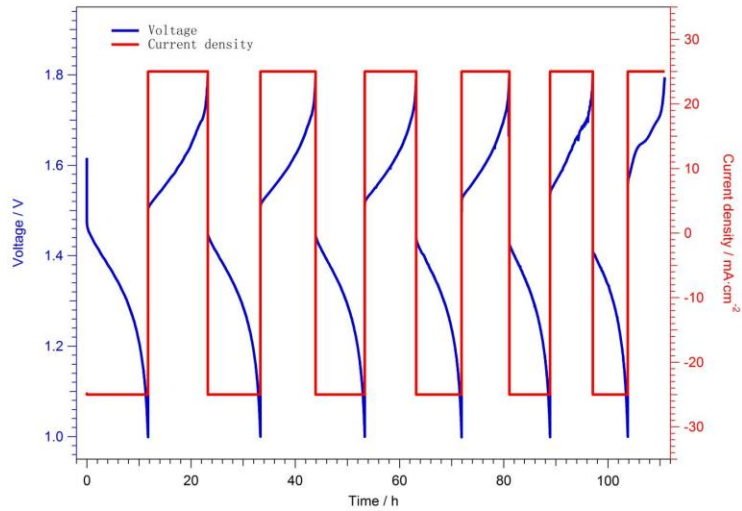


Figure 1. VRFB Charge-Discharge curves under constant current protocol

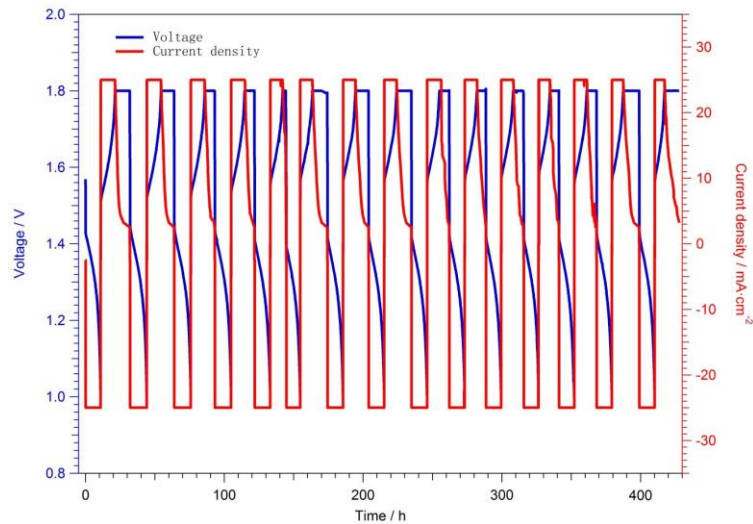


Figure 2. VRFB Charge-Discharge curves under multiple steps charge protocol

References

- [1] A. Parasuraman, T.M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta*, 101, 27-40, (2013).
- [2] M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources*, 22, 59-67, (1988).
- [3] M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, H. Verseema, *International Journal of Energy Research*, 34, 182-189, (2010).
- [4] D. Aaron, Z. Tang, A.B. Papandrew, T.A. Zawodzinski, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 1175-1182, (2011).

P20

Nanocomposite Membranes Based on PBI and ZrO₂ for HT-PEMFCs

K. Vezzù,^{a,*} G. Nawn,^a E. Negro,^{a,b} F. Bertasi,^{a,b,c} G. Pace,^c A. Bach Delpauch,^a
G. Pagot,^c Y. Herve Bang,^a C. Sun,^c V. Di Noto^{a,b,c}

^a Section of Chemistry for Technology (ChemTec), Department of Industrial Engineering, University of Padua, Via F. Marzolo 1, in Department of Chemical Sciences, 35131 Padova.

^b *Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Materiali, INSTM, Italy*

^c *CNR-ICMAE, Via Marzolo 1, I-35131 Padova (PD), Italy.*

keti.vezzu@unipd.it

Keywords: Ion conducting materials, broadband electric spectroscopy, nanofiller, PBI materials

Fuel cells (FCs) are able to convert the chemical energy stored in hydrogen into electrical energy with a very high efficiency, up to two-three times higher in comparison with traditional internal combustion engines, and do not produce greenhouse gas emissions. Despite these attractive features, FCs do not experience a widespread market penetration yet owing to a variety of drawbacks including expensive functional materials, complex and/or bulky power plants and an insufficient durability. Among the FC families, high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFCs) show great promise to provide a viable solution to the shortcomings mentioned above. HT-PEMFCs operate at a high temperature, $120 < T < 250^{\circ}\text{C}$; in these conditions, the electrocatalysts are not poisoned easily by the most common contaminants found in the reactant streams (e.g., CO in the H₂ fuel). Furthermore, HT-PEMFCs do not require external humidification. In summary, HT-PEMFCs can be very compact, resulting particularly suitable for application in the automotive sector.

The state of the art of electrolyte membranes for application in HT-PEMFCs consists in a polymer characterized by a high thermal and chemical stability such as polybenzimidazole (PBI), which is doped with H₃PO₄. In this work, a new family of hybrid inorganic-organic PEM is developed, based on PBI and nanometric ZrO₂ with formula PBI/(ZrO₂)_x with x ranging from 0.7 to 16 wt%. ZrO₂ are chosen as the filler for their high chemical stability in an acid environment and for the ZrO₂ – PBI interactions in membranes. This feature is expected to give rise to strong interactions between the different components constituting the final hybrid inorganic-organic membranes (i.e., PBI, H₃PO₄ and ZrO₂), thus improving their conductivity, thermal and mechanical properties. The membranes are obtained by solvent-casting processes, and undergo an extensive characterization. ICP-AES and microanalysis are used to determine the chemical composition of the membranes; HR-TG is adopted to study their thermal stability, while the thermal transitions are investigated by DSC. The structure of the proposed membrane is studied by FT-MIR ATR vibrational spectroscopy; the electric behavior is characterized by broadband electrical spectroscopy in the 5 – 190°C and 1 – 10⁶ Hz temperature and frequency ranges, respectively. It is observed that, with respect to pristine PBI, in the hybrid membranes the condensation of H₃PO₄ to H₄P₂O₇ is brought to higher temperatures. Furthermore, the conductivity at 190°C of the membrane including 10 wt% of ZrO₂ is higher in comparison with pristine PBI (4.65·10⁻² S/cm and 4.46·10⁻² S/cm, respectively). The integration of the results allows to shed light on the complex interplay between the structural features, the thermal properties and the electrical response of this family of hybrid inorganic-organic proton conducting membranes.

Acknowledgements

The authors thank the Strategic Project "From materials for Membrane electrode Assemblies to electric Energy conversion and SToRAge devices" (MAESTRA) of the University of Padova for funding this activity.

Immobilizzazione di lipasi da sottoprodotti agroalimentari su rifiuti vetrosi quale alternativa eco-sostenibile nella biocatalisi eterogenea

Luisa Barbieri¹, Isabel Belo³, Elena Bursi¹, Maria Rita Cramarossa², Luca Forti², Massimiliano Greco¹, Isabella Lancellotti¹, Felisbela Oliveira³, Armando Venâncio³

¹Department of Engineering "Enzo Ferrari", University of Modena and Reggio Emilia, Via Vivarelli 10, 41125 Modena, Italy

²Department of Life Science, University of Modena and Reggio Emilia, Via Campi 103, 41125 Modena, Italy

³CEB - Centre of Biological Engineering, University of Minho, 4710-057 Braga, Portugal

luisa.barbieri@unimore.it

Keywords: Rifiuti vetrosi, lipasi, sottoprodotti, biocatalizzatori, immobilizzazione

Introduzione

Le lipasi sono una famiglia di enzimi dal grande potenziale industriale, anche se spesso presentano un elevato costo di produzione. Una tecnica che permette di ottenere lipasi a basso costo è la fermentazione allo stato solido di sottoprodotti agroalimentari in presenza di opportuni microrganismi. L'enzima prodotto diventa maggiormente eco-sostenibile se viene immobilizzato su un supporto solido, in modo da ottenere un biocatalizzatore eterogeneo, facilmente recuperabile a fine reazione e potenzialmente riutilizzabile, in quanto mantiene elevato il suo potere catalitico. Nel presente lavoro è stata studiata l'attività di una lipasi prodotta mediante fermentazione allo stato solido di sansa d'oliva e crusca di frumento in presenza del fungo *Aspergillus ibericus* ed immobilizzata, tramite adsorbimento, su rifiuti vetrosi a diverso tenore di piombo opportunamente pretrattati. In particolare, sono state utilizzate due diverse tipologie di vetro: quello da imballaggio proveniente dalla filiera della raccolta differenziata urbana e quello da tubi a raggi catodici (CRT) facente parte della filiera dei Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche. L'attività enzimatica è stata testata attraverso una tipica reazione catalitica della lipasi, l'idrolisi di *p*-nitrofenilacetato a *p*-nitrofenolo e acido acetico in solvente organico. I risultati ottenuti sono stati comparati con quelli derivanti dalle analisi al microscopio elettronico a scansione e sonda a dispersione di energia (SEM-EDS). È stata inoltre valutata la possibilità di riutilizzo dell'enzima immobilizzato, testando l'efficacia di conversione nella suddetta reazione di idrolisi fino a quattro cicli consecutivi.

Materiali e metodi

Rifiuti vetrosi

Vetro da imballaggio da raccolta differenziata urbana (PbO≈5% in peso) e vetro cono da tubo a raggi catodici (PbO=12-25% in peso). Entrambe le tipologie di vetro sono state macinate e setacciate in modo tale da ottenere due range granulometrici controllati: 180-300 μm e 300-500 μm. Successivamente, i campioni di vetro sono stati sottoposti a una serie di trattamenti consecutivi.

- 1) Trattamenti "A" e "B": pulizia superficiale. Il vetro è stato trattato innanzitutto con una soluzione di CH₃COOH al 5% (v/v) a T=80°C per t=2h (Trattamento A). Successivamente, il vetro è stato lavato in acqua bidistillata ed etanolo, infine essiccato. In seguito, è stato effettuato un trattamento in una soluzione di NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:5 a T=80°C per t=5 min. Il vetro, previo lavaggio in acqua bidistillata, è stato dunque trattato in una soluzione HCl:H₂O₂:H₂O=1:1:5 a T=80°C per t=5 min (Trattamento B). Infine è stato lavato in acqua bidistillata ed essiccato.
- 2) Trattamento "C": silanizzazione. Il vetro, previo lavaggio in toluene, è stato immerso in una soluzione di Cl₂(CH₃)₂Si al 0.3% v/v in toluene a T=ambiente per t=20 min. Il vetro è stato successivamente lavato in toluene ed essiccato. Questo trattamento produce superfici altamente idrofobiche [1].

Lipasi

La lipasi impiegata è in soluzione acquosa ed è stata prodotta mediante fermentazione allo stato solido di sansa d'oliva proveniente da un frantoio a due fasi e da crusca di frumento. Presenta un'attività di circa 20-25 U/ml, determinata mediante metodo spettrofotometrico, usando *p*-nitrofenil butirato in fosfato di potassio 50 mM a pH 7.0 e 37 °C per 15 minuti.

Trattamento di immobilizzazione: la soluzione contenente la lipasi è stata diluita in un tampone fosfato (pH=7) e tenuta in agitazione a T=30°C per t=30 min. L'adsorbimento è stato condotto ponendo la soluzione diluita a contatto con i supporti vetrosi a T=30°C per t=22h. Il biocatalizzatore è stato dunque separato per decantazione dalla soluzione ed essiccato.

Saggio dell'attività enzimatica

È stata seguita la cinetica della reazione di idrolisi di *p*-nitrofenilacetato a *p*-nitrofenolo tramite spettroscopia UV-Vis. Il prodotto *p*-nitrofenolo, che presenta una colorazione gialla, ha un picco di assorbimento a $\lambda=410$ nm. Per quantificare la percentuale di conversione è stata costruita una curva di taratura preparando soluzioni a concentrazione differente e nota di *p*-nitrofenolo.

Risultati e discussione

Le analisi spettrofotometriche UV-Vis hanno evidenziato che l'adsorbimento dell'enzima è avvenuto con successo su tutti i vetri impiegati come supporto. In particolare, per i vetri a granulometria fine sono stati ottenuti valori di conversione più elevati (10-15%) rispetto a quelli ottenuti per i vetri a granulometria grossolana (4-8%). L'adsorbimento è confermato dalle immagini SEM (Fig. 1), in cui si osservano macchie di colore scuro su entrambe le tipologie di vetro, imputabili all'enzima adsorbito. Le analisi EDS hanno infatti rilevato, in corrispondenza di tali macchie, la presenza di fosforo (derivante dal tampone in cui è stata diluita la soluzione di enzima) e di carbonio (elemento riconducibile all'enzima stesso).

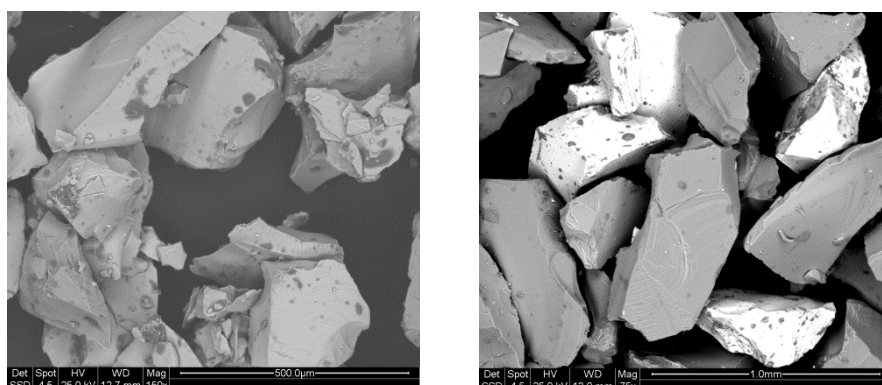


Fig. 1 Immagini SEM dei grani di vetro da tubo catodico (a sinistra) e da raccolta differenziata (a destra) su cui è stato adsorbito l'enzima

Bibliografia

- [1] Gunnlaugsdottir H., Wannerberger K., Sivik B., Alcoholysis and glyceride synthesis with immobilized lipase on controlled-pore glass of varying hydrophobicity in supercritical carbon dioxide, *Enzyme and Microbial Technology*, 22, 360–367, (1998).

Inertization of mine tailing via cold consolidation in geopolymer matrix

Isabella Lancellotti¹, Jenni Kiventerä², Michelina Catauro³, Francesco Dal Poggetto⁴,
Mirja Illikainen², Cristina Leonelli¹

¹Department of Engineering "Enzo Ferrari", University of Modena and Reggio Emilia, Via P. Vivarelli
10, 41125 Modena, Italy

²Fibre and Particle Engineering, University of Oulu, PO Box 4300, FIN-90014 Finland

³Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione, Scuola Politecnica e delle Scienze di Base,
Seconda Università di Napoli, Via Roma, 29, 81031 Aversa (CE), Italy

⁴Società ECORICERCHE, Srl, Via Principi Normanni, 81043 Capua (CE), Italy

isabella.lancellotti@unimore.it

Keywords: geopolymer, mine tailings, metakaolin, leaching behaviour, waste inertization

Introduction

The consolidation via geopolymerisation is a room temperature chemical reaction of condensation between $\text{Si}(\text{OH})_4$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ monomers. The strongly alkaline environment necessary to produce the hydroxylation of natural or waste-derived aluminosilicate precursors is obtained with the addition of concentrated NaOH or KOH solutions. The final Si-O-Al 3D network is similar to nanosized zeolite or partially amorphous gel characterized by a very broad XRD peak as glasses. Such a matrix can retain a large number of cations to compensate for the Al^{+3} in place of Si^{+4} in the tetrahedra. These cations are often accompanied by anions so that the presence in the gel of Cl^- and SO_4^{2-} is not unusual. Arsenic-rich mine tailings were added to a geopolymer matrix to produce a detoxicated final mixture. Leaching test were used to evaluation the inertization capability of the matrix.

Materials and Methods

Sulphidic mine tailings (MTs) (Table 1) from a gold mining site were activated with a NaOH solution and commercial Na-Silicate ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3$). MTs contain silica and alumina and can be used as a raw material in the production of alkali-activated binders or geopolymers, but ground granulated blast furnace slag (GGBFS) and metakaolin were used as co-binders to optimize the formulations. The effects of different NaOH concentrations (8 and 9M) and the amount of co-binder materials on a matrix were tested.

Table 1: Mine tailings (MT) and slag chemical composition [1].

(wt%)	MT	Slag	MT	(ppm)		
SiO₂	49,943	32,3	V	59	Zn	71
Al₂O₃	10,38	9,6	Cr	74	As	1520
Na₂O	3,03	0,5	Mn	1520	Sb	32
CaO	23,1	38,5	Co	22	Ba	15,9
Fe₂O₃	9,65	1,2	Ni	100		
SO₃	5,24	4,0	Cu	120		
MgO	5,88	10,2				
K₂O	1,33	0,5				
TiO₂	1,27	2,2				

All the compositions undergone an immersion test in distilled water for 24 hrs followed by a drying process at 110°C in conventional oven for 24 hrs. The inertization efficiency was evaluated by means of leaching tests following the European norm EN 12457 on the samples obtained. Sample was placed in bidistilled water with a leaching volume/material weight ratio of 10 l/kg and maintained for 24 hours. Solid residue was separated by filtration and each eluate solution, after acidification (with HNO₃ to pH=2), was analysed by ICP/AES to determine the amount of heavy metals. The tested samples differ for the time of curing which is 7 and 28 days.

Results and discussion

The analysis of mine tailing, reported in Table 1, shows the presence of several heavy metals such as mainly Mn, As, Cu, Ni, Cr, Zn, V, Sb and Ba. Arsenic is a particularly problematic element due to its amphoteric nature. The leaching results show that increasing curing time there is a significant decrease of As leaching due to the better consolidation of the material. Leaching of Cu, V, Ba and Zn significantly decrease, while Ni and Cr remain almost constant and Sb slightly increases.

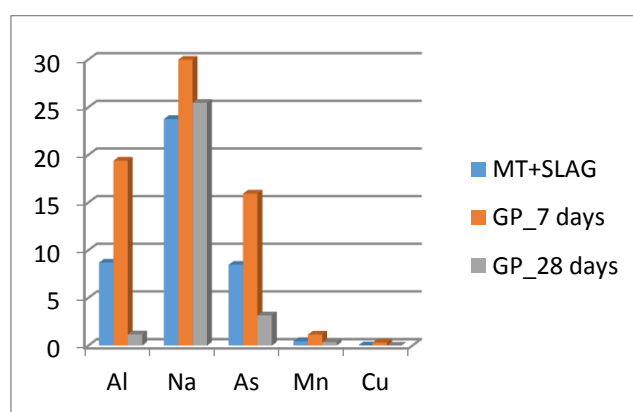


Figure 1. Leaching test results (ppm) of the as-received mixture of mine tailings and slags (MT+SLAG) and geopolymers (GP).

In Figure 1 the leaching test of some metals and two of the matrix constituents elements (Al and Na) are reported to evidence a relevant behaviour during matrix consolidation process. The amount of Al after the alkaline activation of the mix is increased as a consequence of the formation of free $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ species. After 7 days the situation is the one reported in the plot passing from MT+SLAG to GP_7 days, same trend is recorded for Na (actually its value is around 2500 ppm). The geopolymeric matrix condensed the Si-O-Al bonds after 28 days when no more release of Al or Na is evidenced.

It is important to consider how the release of the metals increase after 7 days and decrease after 28 days. When the mine tailings and the slags are mixed with the alkaline solution and the geopolymeric matrix is not completed (situation at 7 days) the release of the metals is increased when compared to the as-received situation. This observation has already been reported in the literature [2,3] and is particularly significant in our case for the arsenic.

As conclusive remarks we can confirm from our experimental data that the alkaline attack on mine tailing and slag mixture proceed via the dissolution of the aluminosilicatic structure of the as-received powders and condensate after at least 28 days in a complex and chemically stable 3D microstructure where the cations remain entrapped. This inertization procedure uses slag and metakaolin ad starting powders mixed with the waste, the mine tailings, in an environmentally friendly process occurring at room temperature.

Bibliografia

- [1] Kiventerä, J., Golek, L., Yliniemi, J., Ferreira, V., Deja, J., Illikainen, M., *International Journal of Mineral Processing*, 149, 104-110, (2016).
- [2] Ponzoni, C., Lancellotti, I., Barbieri, L., Spinella, A., Saladino, M.L., Martino, D.C., Caponetti, E., Armetta, F., Leonelli, C., *Journal of Hazardous Materials*, 286, 474-483, (2015).
- [3] Palomo, A., Palacios, M., *Cement and Concrete Research*, 33 (2), 289-295, (2003).

Microwave-assisted clinker preparation

Roberto Rosa¹, Praphatsorn Kaewwichit², Duangrudee Chaysuwan², Cristina Leonelli¹

¹Department of Engineering "Enzo Ferrari", University of Modena and Reggio Emilia, Via P. Vivarelli 10, 41125 Modena, Italy

²Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University 50 Ngamwongwan Rd. Chatuchak, 10900 Bangkok, Thailand

roberto.rosa@unimore.it

Keywords: CO₂ emission, Cement raw meal, Clinker, Microwave furnace, Electric furnace.

Introduction

In the conventional process of cement manufacture high temperatures are maintained by rotary furnace around 1450°C for 60 minutes to obtain the clinker, however the clinker process, through microwave furnace, needs lower temperature [1]. Microwave heating is superior to conventional heating methods in terms of energy-saving, rapid heating rates and short processing times [1,2]. Microwave processing of ceramic materials has been reported by several researchers [3] but clinkerization was not extensively reported previously. In this contribution we have performed several tests in a high temperature microwave furnace to evidence any possible advantage of microwave assisted clinkerization process of a conventional Portland cement mixture.

Methods and Materials

Low temperature microwave process

The raw batch of commercial type I Portland cement was prepared by slightly compressing the raw meal powder (20 g) into alumina boats (25 mL), and then they were heated in an ashing microwave furnace (CEM, MAS7000, USA) operating at 900W to reach 1150°C soaking for 1, 3, 5, 7, 9, 11 and 20 min, respectively. Afterwards, all specimens were brought to continue sintering in an electric furnace at 1300 and 1350°C, respectively, for 30 min.

High temperature microwave process

The microwave applicator used for this set of experiments is depicted in the simplified scheme of Figure 1. It consists in a magnetron generator with an output power level ranging from 1 to 6 kW, connected to a multimode cavity operating at the 2.45 GHz frequency same as above. The surface temperature was continuously monitored by an optical pyrometer and additionally a S-type thermocouple was used to check the temperature inside the bulk of the sample, differently from what monitored in the low temperature process, where only the chamber temperature was controlled. The specimens were prepared by slightly compressing the raw powdered mixture (80 g) into an alumina crucible, equipped with a ceramic stirrer. The clinkerization cycle was performed at approximately 1050°C of surface temperature, with soaking times of 10, 20, 45 and 60 min. As it will be detailed in the following, the real temperature of the bulk sample was close to 1300°C (the reason why this process is described as a high temperature one).

All the samples were subsequently prepared for XRD analysis (X'Pert, Philips, Netherland) in order to determine the optimum clinkerization conditions. The diffraction patterns of resultant clinkers were recorded by using Cu K α radiation.

Results and discussion

The results of this research indicated that the low-temperature microwave process, followed by treatment in an electric furnace was an effective method to reduce the clinker preparation temperature

by 100°C. XRD pattern of the as obtained clinker showed a progressive decrease in the remaining CaO phase with the increase in the microwave soaking time. The electric furnace treatment performed at 1350°C was more effective with respect to the 1300°C one [4].

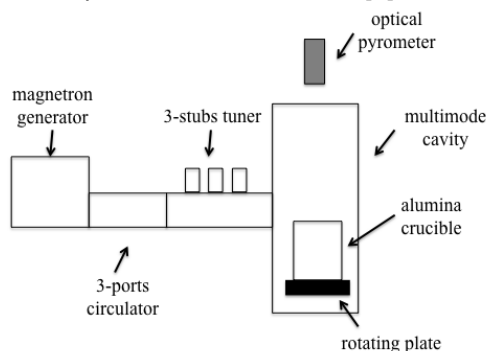


Figure 1. Simplified scheme of the multimode microwave applicator employed for the high temperature microwave process.

Also the use of sole microwave heating, in the high temperature microwave process allowed significantly completing to conversion of CaO into tricalcium silicate (C_3S), dicalcium silicate (C_2S), tricalcium aluminate (C_3A) and tetracalcium aluminoferrite (C_4AF) main phases (as visible from the XRD patterns reported in Figure 2), thus confirming that with the proper microwave applicator temperatures as high as 1300°C are obtainable, as also confirmed by the measurement performed with the S-type thermocouple (which was inserted into the mixture immediately after the MW-treatment).

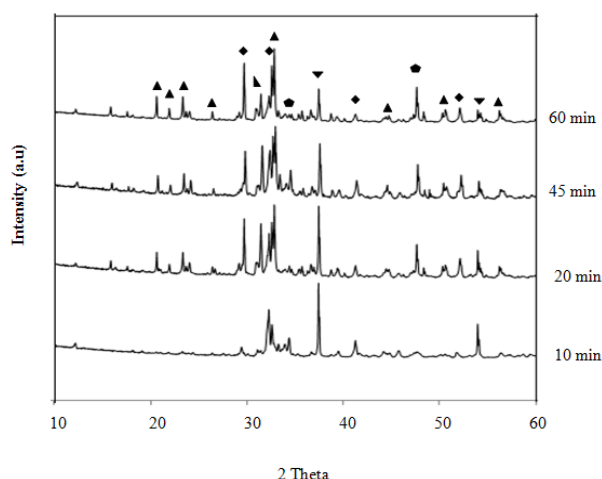


Figure 2. XRD patterns of the samples heated in conventional and MW furnaces
 ◆ C_3S (JCPDS: 00-042-0551) ▲ C_4AF (JCPDS: 00-021-0830) ▲ C_2S (JCPDS: 00-049-1672)
 ● C_3A (00-038-1429) ▼ Free-CaO (00-002-1088)

Acknowledgement

The authors wish to thank the Siam Cement Group (SCG) for providing raw meal.

References

- [1] Fang, Y., Della M.R., Thiago P.P., Romildo, D., Filho, T., Silvano, M.M., *Cement Concrete Res.* 26, 41-47, (1996).
- [2] Makul, N., Rattanadecho, P., Agrawal D.K., *Renew Sust Energ Rev.* 37, 715-733, (2014).
- [3] Leonelli, C., Siligardi, C., Veronesi, P., Corradi, A., in *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, Springer, pp. 703-709 (2006).
- [4] Kaewwichit, P., Junsomboon, J., Chakartnarodom, P., Tippayasam, C., Srichumpong, T., Thavorniti, P., Leonelli, C., Chaysuwan, D., Development of microwave-assisted sintering of cement raw meal, under submission.

Valutazione ambientale comparativa di alcune strategie sintetiche di nanoparticelle di TiO₂

Roberto Rosa^{1,2,3}, Martina Pini², Paolo Neri², Anna Bonamartini Corradi³, Cristina Leonelli¹, Anna Maria Ferrari²

¹Dipartimento di Ingegneria “Enzo Ferrari”, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, via Pietro Vivarelli 10, 41125 Modena, Italy

²Dipartimento di Scienze e Metodi dell’Ingegneria, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, via Amendola 2, 42100 Reggio Emilia, Italy

³Dipartimento di Economia Scienze e Diritto, Università degli Studi della Repubblica di San Marino, Salita alla Rocca 44, 47890 San Marino Città, Repubblica di San Marino

roberto.rosa@unimore.it

Keywords: green chemistry, EATOS, LCA, nano particelle, TiO₂, sintesi per combustione, sol-gel.

Introduzione

La scelta di una particolare strategia sintetica rispetto ad un'altra è tipicamente basata sui convenzionali parametri di resa, tempo di reazione e costo dei precursori necessari. Nel caso di sintesi di nanomateriali, ulteriori considerazioni sulla dimensione e sulla forma dei nanocristalli desiderati ricoprono un aspetto fondamentale, in virtù del cosiddetto “quantum-size effect”.

Tuttavia, recentemente in seguito alla sempre maggiore diffusione dei principi di “Green Chemistry”, “Green Engineering” e “Process Intensification”, ulteriori parametri noti come “green metrics” stanno assumendo una notevole rilevanza, allo scopo di poter valutare un particolare processo anche dal punto di vista del suo impatto sulla salute umana e ambientale, utilizzando dati quantitativi affidabili.

Nel particolare campo applicativo della sintesi inorganica, la mancanza di informazioni precise e dettagliate sull'effetto a lungo termine che i nano materiali hanno sulla salute umana e sull'ambiente, rende necessario prediligere perlomeno nella loro preparazione le vie sintetiche più sostenibili.

Questo lavoro si pone come obiettivo primario proprio quello di fornire una valutazione ambientale comparativa di alcune delle più importanti strategie sintetiche per l'ottenimento di nanoparticelle di ossido di titanio (anatasio), allo scopo di istituire una prima classifica comprendente dati quantitativi e affidabili che possano servire ai chimici inorganici e scienziati dei materiali per effettuare valutazioni anche sulla sostenibilità ambientale di una particolare strategia sintetica rispetto ad un'altra.

Materiali e metodi

Le vie sintetiche valutate e comparate in questo lavoro sono la sintesi per combustione in soluzione (*Solution Combustion Synthesis*, SCS), la sintesi via sol-gel idrolitica (Hydrolytic Sol-Gel, HSG) e quella non idrolitica (Non Hydrolytic Sol-Gel, NHSG). Le caratteristiche dimensionali delle nanoparticelle ottenibili con questi tre metodi (nelle condizioni selezionate) sono riportate in Tabella 1. Le principali reazioni alla base delle tre vie sintetiche studiate sono riportate nelle seguenti equazioni 1-3.

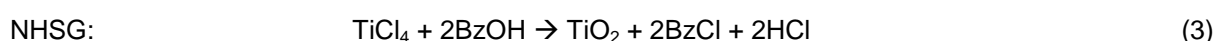


Tabella 1. Dimensione media delle nanoparticelle di TiO₂ ottenibili con le tre diverse sintesi studiate.

Sintesi	Dimensione media particelle (nm)	Determinate tramite	Riferimento bibliografico
SCS	8	XRD	[1]
	7-16	TEM	
HSG	25-30	DLS	[2,3]
NHSG	8	BET	[4]
	7.5	XRD	

Una prima valutazione ambientale ma limitata alla natura delle sostanze chimiche coinvolte nella sintesi e purificazione è stata effettuata utilizzando il software EATOS (*Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses*). Successivamente, allo scopo di considerare ulteriori e fondamentali categorie di possibile impatto (quali ad esempio i contributi energetici, i trattamenti di smaltimento, le emissioni, il consumo di risorse naturali, etc.) si è applicata la metodologia LCA (*Life Cycle Assessment*) in un prospettiva cosiddetta “dalla culla alla tomba”, in accordo con le normative ISO 14040 e 14044.

Risultati e discussione

Confrontando i risultati ottenuti da una prima ed approssimata valutazione comparativa ottenuta dal software EATOS (Fig.1a), appare come la sintesi sol-gel idrolitica, sia la meno impattante sull'ambiente come probabile conseguenza della mancanza di solventi organici nella sintesi e nel successivo work-up. Tuttavia la metodologia LCA permette di tenere in considerazione tra le altre cose anche tutti i contributi energetici associati ai tre processi studiati (Fig.1b) ed in questo modo la SCS appare la più “green”, come conseguenza dello sfruttamento dell'elevata esotermicità del processo di combustione stesso, dei tempi di sintesi estremamente rapidi e dell'assenza di un qualsiasi trattamento termico successivo, visto le elevate temperature raggiungibili una volta innescata la reazione.

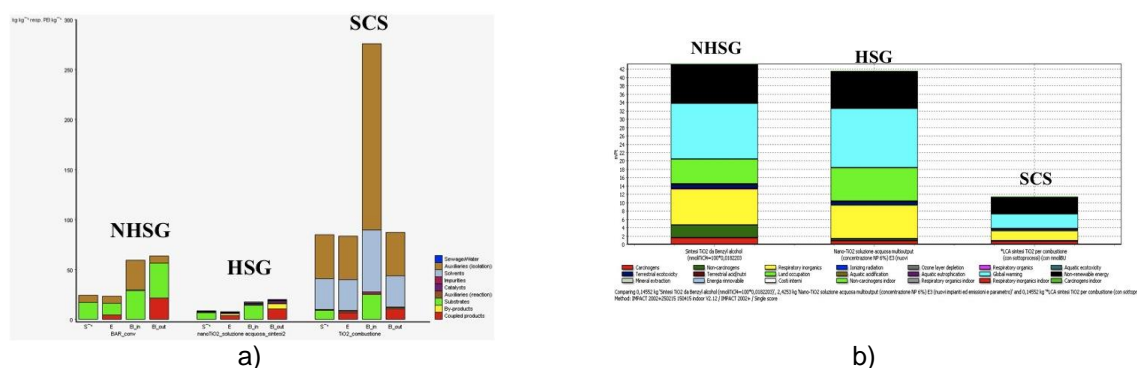


Figura 1. Risultati della valutazione comparativa ottenuti tramite EATOS (a) e LCA (b).

Bibliografia

- [1] Chung, S.L.; Wang, C.M. Solution combustion synthesis of TiO₂ and its use for fabrication of photoelectrode for dye-sensitized solar cell. *J. Mater. Sci. Technol.* 2012, 28, 713-722.
- [2] Pini, M.; Rosa, R.; Neri, P.; Bondioli, F.; Ferrari, A. M. Environmental assessment of a bottom-up hydrolytic synthesis of TiO₂ nanoparticles. *Green Chem.* 2015, 17, 518-531.
- [3] Baldi, G.; Bitossi, M.; Barzanti, A. Method for the preparation of aqueous dispersions of TiO₂ in the form of nanoparticles, and dispersions obtainable with this method. *US Pat.* 0317959 A1, 2008.
- [4] Niederberger, M.; Bartl, M.H.; Stucky, G.D. Benzyl alcohol and titanium tetrachloride - a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature preparation of crystalline and luminescent titania nanoparticles. *Chem. Mater.* 2002, 14, 4364-4370.

Kinetic mechanism, performances and durability of infiltrated cathodes for IT-SOFC application

A. Giuliano¹, M. P. Carpanese^{1,2}, D. Clematis¹, M. Panizza¹, A. Barbucci^{1,2},
G. Cerisola¹

¹ University of Genoa, Department of Civil, Chemical and Environmental Engineering (DICCA) - P.le J. F. Kennedy 1, 16129 Genova, Italy

² CNR-ICMATE, Via De Marini, 6 Genova, Italy

barbucci@unige.it

Keywords: Oxygen reduction reaction, BSCF, LSCF, infiltration.

Introduction

To make SOFC technology economically feasible, the operating temperature must be reduced from high temperatures (800-1000 °C) to intermediate temperatures (IT, 600-800 °C). Reduction in operating temperature would mitigate degradation; however electrochemical resistances of cell components will increase with reduced temperatures, especially of the cathode owing to the relatively high activation energy required for the oxygen reduction reaction (ORR). The development of cathode materials and structures with high electrocatalytic activity for ORR and excellent stability is required to the progress of commercially viable IT-SOFCs [1]. One of the most reliable strategies is to modify the surface of state-of-the-art cathodes to achieve enhancement in activity and stability, and one of the most effective approach for surface modification is a wet chemical infiltration process.

Recently, the mixed ionic and electronic (MIEC) conducting perovskite-type materials $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) have attracted attention as cathodes for IT-SOFCs, since they exhibit high catalytic activity for ORR and high power densities. However, the stability of these materials is still an open issue for good performing of SOFCs electrodes and cells [2]. The aim of this study is to enhance and stabilize performance of BSCF and LSCF for the use as cathode materials in IT-SOFCs combining the high electronic conductivity and stability of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ with the high ionic conductivity and electrochemical activity of BSCF and LSCF. Then, a BSCF or LSCF cathode scaffold were impregnated with LSM nanoparticles in order to form a composite structure. The cathode performances, durability, and long-term stability were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. Impedance measurements were carried out at OCV and under applied overpotentials at different O_2 partial pressures and temperatures. Equivalent circuit fitting were performed on EIS measurements, in order to evaluate the kinetic rate determining step within the complex overall reaction mechanism of oxygen reduction in both blank and infiltrated cathodes.

Bibliografia

[1] S.B. Adler, Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes †, Chem. Rev. 104 (2004) 4791–4843. doi:10.1021/cr020724o.

[2] S.P. Simner, M.D. Anderson, M.H. Engelhard, J.W. Stevenson, Electrochem. Solid-State

P26

Ossidazione elettrochimica di coloranti sintetici su anodi in diamante e elettrolita solido polimerico

Antonio Barbucci, Maria Paola Carpanese, Davide Clematis, Marina Delucchi, Alice Giuliano, Marco Panizza, [Giacomo Cerisola](#)

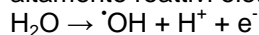
Department of Civil, Chemical and Environmental Engineering, University of Genoa, P.le Kennedy 1, 16129 Genova

barbucci@unige.it

Keywords: anodo diamante, coloranti, elettrolita solido

Introduzione

I coloranti sintetici, anche se presenti solo in piccole quantità, sono fonti di inquinamento estetico e causano eutrofizzazione dei corpi idrici e quindi devono essere rimossi dalle acque reflue prima che vengano scaricate. Al momento, molti processi biologici, fisici e chimici sono utilizzati per il trattamento degli effluenti contenenti coloranti. Tuttavia, i trattamenti biologici convenzionali sono generalmente inefficaci per la rimozione dei coloranti a causa della loro elevata stabilità biochimica, e la presenza di anelli aromatici. I metodi fisici come la precipitazione, coagulazione, filtrazione, adsorbimento, anche se efficaci per la rimozione del colore presentano svantaggi come la formazione di fanghi o la necessità di regolare rigenerazione dei materiali adsorbenti. Studi di letteratura hanno dimostrato che è possibile ottenere una buona efficienza di rimozione dei coloranti mediante Processi di Ossidazione Avanzata (AOP) come ad esempio l'ossidazione con ozono, il reagente di Fenton, o l'ossidazione elettrochimica. In questo campo, l'ossidazione elettrochimica reflui contenenti composti organici bio-refrattari ha ricevuto molta attenzione ed è stato dimostrato che la mineralizzazione completa di coloranti sintetici può essere ottenuta con alta efficienza corrente utilizzando anodi alta ossigeno sovratensione per l'evoluzione di ossigeno come il diamante drogato con boro (BDD) [1-3]. Con l'uso di questi anodi, gli inquinanti organici vengono ossidati a CO₂ dai radicali idrossilici altamente reattivi elettrogenati dalla scarica dell'acqua:



Tuttavia, la maggior parte degli esperimenti sono stati condotti in soluzione acquosa contenente elettrolita di supporto e con elevata conducibilità per ridurre il consumo energetico, e solo poche carte occupano del trattamento di acqua con bassa conducibilità [4]. In questo studio, la degradazione della Safranina T, un colorante sintetico scelto come composto modello, è stata effettuata con anodi in BDD in soluzione priva di elettrolita di supporto, utilizzando come elettrolita una membrana solida polimerica.

Materiali e metodi

Le elettrolisi sono state condotte in condizioni galvanostatiche in un beacker di 300 mL utilizzando un anodo a rete in BDD depositato su niobio e un catodo in Ti/RuO₂ assemblati a sandwich su una membrana a scambio ionico Nafion 324 che funziona da elettrolita polimerico solido (Figura 1, a).

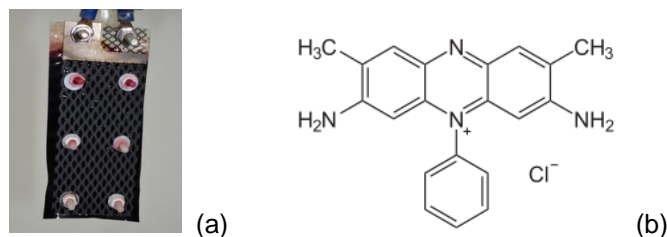


Figura 1. (a) Foto del sandwich degli elettrodi: anodo BDD /membrana Nafion/catodo Ti/RuO₂; (b) Formula di struttura della Safranina T.

Gli elettrodi avevano una dimensione di 3.5 x 7.5 cm. La soluzione sintetica è stata ottenuta sciogliendo 100 mg/L di Safranina T ($C_{20}H_{19}ClN_4$) in acqua distillata con conducibilità di 0,02 mS/cm o in acqua di rubinetto con una conducibilità di 0,02 mS / cm 0,27 mS/cm o in acqua con bassa quantità di Na_2SO_4 .

Risultati e discussione

Lo spettro UV-vis della Safranina T prima del trattamento presenta due bande di assorbimento ben definite a 274 che si riferisce agli anelli aromatici, ed a 512 nm che è correlata alla concentrazione del colorante. Durante l'elettrolisi a 1 A, tutte le bande di assorbimento diminuiscono progressivamente fino a scomparire (Figura 2) e questo indica che il colorante è completamente ossidato per mezzo della reazione con i radicali ossidrilici elettrogenereati dalla scarica dell'acqua. Tuttavia, la diminuzione più rapida della concentrazione Safranina T rispetto alla rimozione di assorbenza a 278 nm e al COD indica che alcuni intermedi sono prodotti durante l'ossidazione. Tuttavia dopo circa 120 minuti il COD è completamente rimosso e questo indica che tutti gli intermedi sono stati mineralizzati a CO_2 e H_2O .

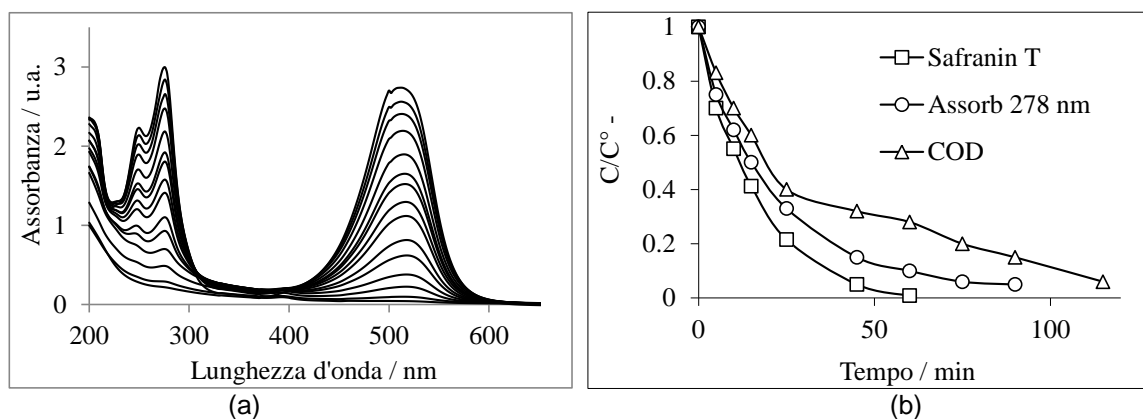


Figura 2. (a) Evoluzione dello spettro UV-vis durante l'ossidazione di 100 mg/L di Safranin T a 1 A; (b) Evoluzione della concentrazione normalizzata della Safranin T, dell'assorbanza a 278 nm e del COD.

E' stata inoltre studiata l'influenza di diverse condizioni operative sulla velocità di ossidazione della Safranina T e i risultati sperimentali hanno mostrato che la velocità di rimozione aumenta con la corrente applicata e con l'agitazione della soluzione, mentre è indipendente dalla temperatura. Inoltre, è stato osservato che l'aumento della conducibilità della soluzione diminuisce la velocità di ossidazione della Safranina T.

Questi risultati preliminari hanno mostrato la possibilità di applicare le tecnologie elettrochimiche anche per l'ossidazione di composti organici in soluzioni con bassa conducibilità.

Bibliografia

- [1] C.A. Martinez-Huitle, E. Brillas, *Appl. Cat. B: Environ.*, 87, 105–145, (2009).
- [2] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 8336–8367, (2014).
- [3] L. Labiadh, A. Barbucci, M.P. Carpanese, A. Gadri, S. Ammar, M. Panizza, *J. Electroanal. Chem.*, 766, 94–99, (2016).
- [4] A.Kraft, M. Stadelmann, M. Wunsche, M. Blaschke, *Electrochem. Commun.* 8, 155–158, (2006).

P27

Produzione di etilene da soluzioni diluite di bioetanolo con zeoliti Ni-BEA: studio FT-IR e ipotesi di meccanismo

Gianguido Ramis¹, Ilenia Rossetti², Matteo Compagnoni², Elisabetta Finocchio¹

¹Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale, Università degli Studi di Genova, Unità INSTM di Genova, P.le J.F. Kennedy 1, I-16129, Genova

²Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano, Unità INSTM di Milano-Università e CNR-ISTM, via C. Golgi, 19, I-20133 Milano, Italia

gianguidoramis@unige.it

Keywords: Produzione di etilene, catalizzatori al Ni, zeoliti BEA, conversione di bioetanolo ad intermedi

Introduzione

La produzione mondiale di etilene supera abbondantemente il centinaio di tonnellate e attualmente si basa per il 99% sul cracking degli idrocarburi. Un supporto alla copertura di tale domanda, anche nella logica della bioraffineria intergrata, auspicata da Horizon 2020, può provenire dalla disidratazione catalitica di etanolo ottenibile da biomasse. Il bioetanolo di seconda generazione, ottenuto da processi fermentativi, richiede, al momento, una serie di trattamenti successivi atti a renderlo puro per oltre il 99%, con un conseguente pesante aggravio dei costi.

Scopo della presente comunicazione è confrontare i dati di conversione e selettività con i risultati di una indagine FT-IR della reazione di disidratazione catalitica di etanolo ad etilene utilizzando zeoliti BEA scambiate con nichel. Come alimentazione, diversamente da quanto principalmente riportato in letteratura, si è utilizzata una soluzione acquosa di etanolo diluita (circa al 50%) in quanto una tale concentrazione si può facilmente ottenere da un processo di *flash concentration* di un normale brodo di fermentazione e il suo impiego diretto come alimentazione in un processo catalitico di produzione di etilene potrebbe consentire una drastica diminuzione dei pesanti costi legati principalmente alla purificazione e concentrazione dell'etanolo [1].

Materiali e metodi

Sono state studiate diverse zeoliti BEA caratterizzate da differenti rapporti Si/Al e tenori di Ni. La scelta dei materiali è dovuta al fatto che la struttura microporosa di una BEA è costituita da canali con diametro di circa 6.7 Å che permettono una facile diffusione dell'etanolo, il cui diametro molecolare è di circa 3.8 Å. La scelta del Ni è poi dovuta al suo noto ruolo di catalizzatore ad elevata selettività nella produzione di etilene e gas di sintesi e nelle reazioni di steam reforming.

Gli spettri FT-IR delle polveri pure, pressate senza diluenti in modo da produrre una sottile pastiglia con trasmittanza strumentalmente accettabile, sono stati registrati dopo calcinazione e attivazione in vuoto direttamente nella cella di misura a 500°C. La natura dei centri acidi è stata studiata mediante adsorbimento a temperatura ambiente di 5 torr di piridina e successiva evacuazione a temperature crescenti (150, 200, 300, 400 e 500°C). Una valutazione quantitativa della concentrazione dei centri acidi superficiali di Brønsted e di Lewis è stata eseguita attraverso la misura delle assorbanze delle bande della piridina adsorbita come ione piridinio, sui Brønsted, o tal quale, sui Lewis, a diverse temperature, rispettivamente a 1546 e 1450 cm⁻¹.

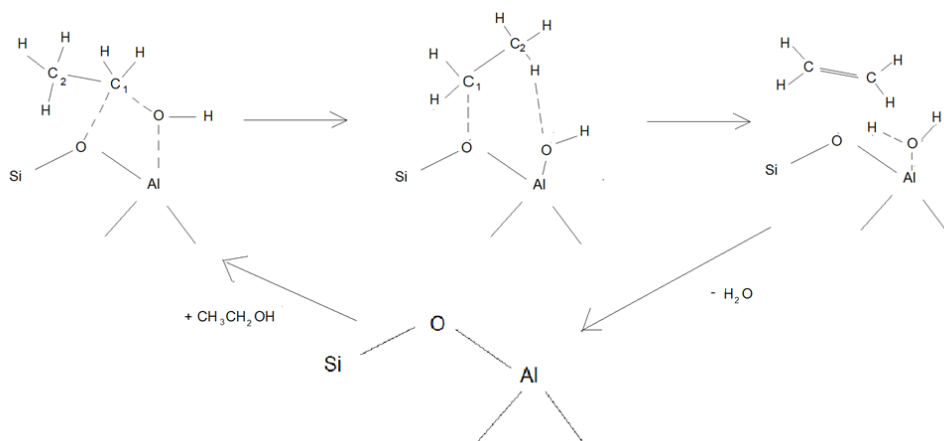
I test di attività catalitica sono stati sviluppati a pressione atmosferica alimentando 0.017 cm³/min di una miscela liquida H₂O:CH₃CH₂OH 3:1 (mol/mol) con 56 cm³/min di N₂, usato come standard interno, e 174 cm³/min di He. GHSV = 2500 h⁻¹ a 500°C.

Risultati e discussione

Le analisi FT-IR hanno mostrato in generale che i trattamenti di de-alluminazione comportano una diminuzione di acidità sia di Brønsted che di Lewis, con conseguente caduta della selettività ad etilene e formazione di coke che causa la disattivazione del catalizzatore. Si è inoltre evidenziato come l'acidità di Lewis sia necessaria per la formazione di etilene, ma anche come siti eccessivamente forti, ad esempio quelli extraframework, debbano essere in qualche modo protetti in quanto responsabili per la produzione di coke sulla superficie catalitica. Il confronto con altri sistemi catalitici simili, recentemente studiati, che manifestano un maggior ruolo dell'acidità di Brønsted, dimostra l'importante ruolo giocato dalle diverse condizioni alle quali si fa procedere la reazione.

Da questi dati, in queste condizioni di reazione, si può proporre un meccanismo a stadi (Schema 1), alternativo a quello della eliminazione concertata (E2), basato sui seguenti atti:

- i) assorbimento dissociativo dell'etanolo con formazione di specie etossido su un centro superficiale coordinativamente insaturo di Al;
- ii) deidrogenazione ad acetaldeide;
- iii) enolizzazione ad alcol vinilico;
- iv) de-ossidrilazione ad etilene e acqua



Schema 1. Possibile meccanismo di disidratazione intramolecolare di etanolo su centro acido di Lewis di Al superficiale

L'adsorbimento di acqua, co-alimentata con l'etilene, può giocare un ruolo significativo, avendo luogo sul medesimo sito. La principale reazione competitiva è la disidratazione intermolecolare a dietilene, che procede anch'essa sui centri di Brønsted ma necessita della vicinanza di due molecole di etanolo. Nel meccanismo proposto, la rilevante quantità di acqua presente nell'alimentazione potrebbe invece prevenire questa reazione non voluta.

Il contributo del nichel, il suo tenore e la sua dispersione, si manifesta principalmente nel controllo della formazione dei prodotti più pesanti senza inibire la selettività ad etilene.

Bibliografia

- [1] I. Rossetti, J. Lasso, M. Compagnoni, G. De Guido, H₂ Production from Bioethanol and its Use in Fuel-Cells, *Chem. Eng. Trans.* 43, 229–234, (2015)

P28

Sintesi e caratterizzazione di materiali nanostrutturati per l'abbattimento fotocatalitico di molecole azotate in acque reflue

Gianguido Ramis¹, Matteo Compagnoni², Ilenia Rossetti², Francesca Frerya³, Marco Armandi³, Barbara Bonelli³, Elisabetta Finocchio¹

¹Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale, Università degli Studi di Genova, Unità INSTM di Genova, P.le J.F. Kennedy 1, I-16129, Genova, Italia

²Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano, Unità INSTM di Milano-Università e CNR-ISTM, via C. Golgi, 19, I-20133 Milano, Italia

³Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino, Unità INSTM di Torino-Politecnico, C.so Duca degli Abruzzi 24, I-10129 Torino, Italia

gianguidoramis@unige.it

Keywords: Fotocatalizzatori, pirolisi in fiamma, nanoparticelle

Introduzione

Il continuo incremento della popolazione mondiale rende necessario lo sviluppo di metodi di abbattimento degli inquinanti presenti nelle acque sempre più efficaci e disponibili. Molti composti azotati, quali ammoniaca, ioni nitrato e nitrito, diversi coloranti, pesticidi e fertilizzanti sono dei pericolosi contaminanti per le acque potabili essendo causa di patologie sia acute che croniche, in particolar modo per i soggetti in età di sviluppo. Inoltre, la presenza di questi composti in acque di bacino, laghi e fiumi, contribuisce pesantemente al fenomeno di eutrofizzazione con pesanti ricadute negative sugli ecosistemi. Questo secondo fenomeno è particolarmente rilevante nelle regioni con un forte sviluppo agricolo o dove sono presenti molte industrie che lavorano o producono composti azotati.

Nel presente lavoro vengono sviluppati dei fotocatalizzatori nanostrutturati potenzialmente attivi nell'abbattimento degli inquinanti azotati presenti nelle acque reflue entro i limiti di legge con produzione di azoto molecolare. I sistemi catalitici oggetto di studio, in accordo con lo stato dell'arte per questo tipo di processi si basano su metalli nobili (Au, Pt e Ag) dispersi in diossido di titanio o titanato di stronzio. Il ruolo delle nanoparticelle di metallo nobile è duplice: uno è quello di stabilizzare il più possibile la separazione di carica indotta dalla radiazione intrappolando l'elettrone fotoprodotto, l'altro di estendere verso la radiazione visibile l'attività fotocatalitica del materiale. Questo ultimo aspetto, in particolare, rappresenta un importante obiettivo della presente comunicazione.

Materiali e metodi

I fotocatalizzatori nanostrutturati di supporto sono stati sintetizzati con una metodologia innovativa di pirolisi in fiamma (FP), in grado di produrre in un singolo stadio ossidi singoli o misti. Le polveri così ottenute manifestano una distribuzione del diametro delle particelle estremamente omogenea e una eccellente purezza di fase.

Il supporto TiO₂ è stato ottenuto con un bruciatore "home made" non commerciale partendo da isopropossido di titanio disciolto in o-xilene e addizionato, in rapporto 1:1, ad acido propionico. Con la medesima procedura, e aggiungendo alla soluzione nitrato di stronzio, si è sintetizzato anche il SrTiO₃. Le condizioni operative di pirolisi sono state variate in funzione dell'ottimizzazione delle proprietà dei materiali. Le particelle di Au sono state addizionate ai supporti successivamente al processo di fiamma attraverso la precipitazione da una soluzione; quelle di Pt per fotodeposizione e quelle di Ag direttamente durante il processo di pirolisi in fiamma. Le medesime fasi attive sono state

depositate anche su un campione di titania commerciale nanostrutturato al fine di confrontare le prestazioni.

La caratterizzazione dei materiali è stata portata avanti con differenti tecniche analitiche complementari quali: adsorbimento/desorbimento di N₂, FT-IR, XPS, SEM, TEM, XRD e DR-UV-Vis. Le prestazioni fotocatalitiche dei materiali nella reazione di riduzione dei nitrati sono state indagate in due differenti fotoreattori di tipo batch. Il primo che sfrutta un irraggiamento esterno attraverso una finestra in quarzo e il secondo che lavora con una lampada UV immersa all'interno del reattore.

Risultati e discussione

I dati preliminari mostrano che il diametro delle particelle di fotocatalizzatore a base di TiO₂ varia tra 5 e 60 nm in funzione delle condizioni operative adottate durante la sintesi FP. La fase cristallografica è costituita da una miscela di anatasio e rutilo le cui proporzioni dipendono principalmente dal tempo di permanenza nella zona più calda della fiamma.

Il drogaggio con Au, in percentuale variabile tra lo 0.1 e lo 0.5 % in peso, induce la comparsa di una banda plasmonica con aumento dell'assorbimento fino al raggiungimento della regione spettrale del visibile. Sul catalizzatore scaricato dopo diversi cicli di reazione non sono state osservate significative perdite di fase attiva e lo spettro di assorbimento del materiale è rimasto sostanzialmente invariato.

Anche la deposizione di Ag comporta un ampliamento dell'assorbimento di radiazione da parte del materiale verso la regione spettrale del visibile. I campioni infatti appaiono colorati sul porpora chiaro. La tecnica di sintesi FP si è dimostrata, per questi catalizzatori, particolarmente adatta per un rapido e semplice inserimento del metallo nobile in forma nanostrutturata.

Dal confronto con i campioni con i metalli di transizione depositati sulla titania commerciale, si evidenzia come la sintesi con la tecnologia FP sia estremamente flessibile e in grado di governare facilmente molti parametri che influenzano pesantemente le proprietà dei catalizzatori sintetizzati.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano la Fondazione Cariplo per il contributo finanziario (N. 2015-0186) nell'ambito del progetto "Ricerca sull'inquinamento dell'acqua e per una corretta gestione della risorsa idrica".

P29

Sintesi di TiO₂ anatasio in presenza di HF: studio delle proprietà strutturali e fotocatalitiche

Marianna Bellardita¹, Corrado Garlisi², Giovanni Palmisano²

¹Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli Matematici (DEIM), Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze Ed. 6, 90128, Palermo, Italy

²Department of Chemical and Environmental Engineering - Institute Center for Water and Environment (iWater) - Masdar Institute of Science and Technology, PO BOX 54224, Abu Dhabi (UAE)

marianna.bellardita@unipa.it

Keywords: anatase TiO₂, facce cristalline, fotocatalisi

Introduzione

Nel corso degli ultimi due decenni il biossido di titanio (TiO₂) è stato il semiconduttore più studiato nel campo della fotocatalisi a causa di alcune sue peculiari caratteristiche: elevata attività fotocatalitica, basso costo, non tossicità ed alta stabilità nell'ambiente di reazione [1]. Il TiO₂ esiste in natura principalmente sotto tre forme allotropiche: anatasio, rutilo e brookite; fra queste l'anatasio è quella che si è rivelata più attiva come fotocatalizzatore per l'abbattimento di inquinanti presenti in reflui acquosi e in aria. Le prestazioni fotocatalitiche del TiO₂ dipendono da molte proprietà chimico-fisiche quali grado di acidità superficiale, valore di area superficiale specifica, grado di cristallinità, quantità di -OH superficiali, dimensioni dei cristalliti, presenza di vacanze di ossigeno e sfaccettatura dei cristalli [2]. In questo lavoro viene riportata la sintesi di TiO₂ anatasio in presenza di soluzioni contenenti quantità diverse di HF allo scopo di ottenere campioni con proprietà strutturali diverse e la valutazione dell'attività fotocatalitica in reazioni liquido-solido e gas-solido.

Materiali e metodi

Sintesi e caratterizzazione dei fotocatalizzatori

Diversi campioni di TiO₂ sono stati sintetizzati tramite idrolisi del TiOSO₄ in soluzioni acquose aventi concentrazioni diverse di HF (40, 80 e 120 mM) e successivo trattamento idrotermico a 180°C per due ore (campioni indicati come A40, A80 e A120). Come termine di confronto un campione è stato ottenuto conducendo l'idrolisi in acqua pura (A0). Allo scopo di studiare l'influenza degli ioni fluoruro sulle proprietà dei vari campioni aliquote delle polveri ottenute sono state calcinate a 600°C 2h (A0-600, A40-600, A80-600, A120-600). La lettera A nella sigla dei campioni indica la fase anatasio del TiO₂. Le caratteristiche morfologiche sono state studiate tramite diffrazione di raggi X (XRD), spettri di riflettanza diffusa (DRS), misure di area superficiale specifica (S.S.A.), spettri Raman, micrografia elettronica a trasmissione (TEM).

Valutazione dell'attività fotocatalitica

L'attività fotocatalitica dei campioni preparati è stata valutata sia in fase liquido-solido, seguendo l'ossidazione parziale del 4-metossibenzil alcol (4-MBA) a 4-metossibenzaldeide (4-MBA), sia in fase gas-solido, valutando la conversione del 2-propanolo ad acetone e diossido di carbonio.

Risultati e discussione

Tutti i campioni sono costituiti da anatasio con diverso grado di cristallinità, che aumenta in presenza di HF, raggiunge il massimo nel campione A80 e poi diminuisce. Un leggero incremento è stato notato in seguito al trattamento termico. Lo stesso andamento è stato osservato per le dimensioni dei cristalliti e per l'area superficiale. Le dimensioni delle particelle subiscono un leggero incremento all'aumentare della concentrazione di HF mentre si nota una certa aggregazione dopo la calcinazione a 600°C. Il volume dei pori diminuisce in presenza dell'acido fluoridrico sia per i campioni calcinati

che non calcinati. Tutti i campioni sono mesoporosi e il diametro dei pori diminuisce leggermente all'aumentare della concentrazione di HF mentre aumenta con la calcinazione. HF non ha, praticamente, alcuna influenza sul band-gap essendo i valori pressoché uguali per tutti i campioni.

Tabella 1. Grado di cristallinità, dimensioni dei cristalliti, area superficiale specifica, dimensione media delle particelle, volume totale dei pori, diametro medio dei pori e band-gap dei campioni usati.

Campione	Grado di cristallinità (%)	Φ^a (nm)	S.S.A ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Dimensioni particelle ^b (nm)	V_p^c ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p^d (nm)	Band-gap (eV)
A0	45.9	16.3	169	35.5	0.31	9.7	3.16
A40	52.4	17.6	131	45.8	0.16	6.6	3.18
A80	69.9	19.3	139	43.2	0.16	6.1	3.19
A120	54.8	17.6	106	56.6	0.19	8.2	3.20
A0-600	62.3	21.4	43.0	139.5	0.28	27	3.18
A40-600	55.1	25.3	26.7	224.5	0.15	22.2	3.18
A80-600	63.4	26.3	29.6	202.8	0.14	18.7	3.18
A120-600	50.6	25.8	26.6	225.7	0.15	20	3.17

^aDimensione dei cristalliti calcolata con l'equazione di Scherrer; ^bCalcolata con il porosimetro; ^cVolume totale dei pori; ^dDiametro medio dei pori.

In Tabella 2 sono riportati i risultati relativi all'attività fotocatalitica dei campioni di TiO_2 sintetizzati relativi a 4h di irradiazione. La percentuale di 4-MBA convertito è del 26.1 % per il campione preparato in H_2O ed ha un andamento a campana in funzione della concentrazione di HF, raggiungendo il valore massimo in presenza di A80. Stesso andamento si può osservare per la selettività a 4-MBA. Per i campioni calcinati, a causa dell'aumentato grado di cristallinità, si osserva un incremento della conversione a cui corrisponde una diminuzione della selettività. In questo caso però i campioni ottenuti in soluzione di HF presentano un maggior potere ossidante rispetto al puro corrispondente, ad eccezione di A120-600. All'aumentare della concentrazione di HF si osserva una leggera diminuzione della percentuale di mineralizzazione del 4-MBA. Per quanto riguarda la degradazione del 2-propanolo in tutti i casi esso è completamente ossidato dopo le prime ore di reazione. I principali intermedi di reazione sono il CO_2 e l'acetone, che è completamente degradato pressoché con tutti i campioni. Sorprendentemente, i campioni calcinati, anche se più cristallini, mostrano un minore potere mineralizzante e una maggiore selettività ad acetone. Anche in questo caso, nei campioni non calcinati, il grado di mineralizzazione prima aumenta e poi diminuisce in corrispondenza di maggiori quantità di HF. L'assenza di un trend monotono dell'attività fotocatalitica dei diversi campioni nei confronti dei due substrati in funzione della concentrazione di HF dimostra, ancora una volta, che essa non dipende da un solo parametro ma è il risultato di diverse proprietà dei fotocatalizzatori.

Tabella 2: risultati dell'ossidazione fotocatalitica di 4-MBA e 2-propanolo.

Campione	4-MBA			2-propanolo	
	X	S_{4-MBA}	% min	% min	$S_{acetone}$
A0	26.1	42.9	11.5	39.6	0
A40	19.9	55.2	10.6	30.9	0
A80	23.0	56.1	7.43	50.8	0
A120	20.8	48.9	5.81	36.1	0
A0-600	36.3	36.5	11.6	39.9	0
A40-600	42.4	23.9	9.93	25.2	4.6
A80-600	46.8	21.9	9.93	24.9	4.4
A120-600	32.3	30.5	8.00	20.4	11

X: conversione, S: selettività, %min: percentuale di mineralizzazione a CO_2 .

Bibliografia

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1,1-21, (2000)
 [2] U. Diebold, *Surface Science Reports*, 48, 53-229, (2003)

P30

Attività citotossica e antiossidante di nanovesicole "green" a base di cardanolo con ftalazine incorporate

Mohamed Sayed Behalo,¹ Ermelinda Bloise,² Luigi Carbone,³ Roberta Del Sole,² Diego Lomonaco,⁴ Selma Elaine Mazzetto,⁴ Giuseppe Mele,² Lucia Mergola,² Giuseppe Vasapollo²

¹Chemistry Department, Faculty of Science, Benha University, P.O. Box 13518, Benha, Egypt

²Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento, via Arnesano, 73100 Lecce, Italia

³Laboratorio Nazionale di Nanotecnologie (NNL), Istituto di Nanoscienze CNR, Via Arnesano 16, 73100 Lecce, Italia

⁴Laboratory of Products and Processes Technology (LPT), Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceara, Fortaleza 6021, Brazil

ermelinda.bloise@unisalento.it

Keywords: cardanolo; nanovesicole "green"; ftalazine; nanosistemi bioattivi

Introduzione

Questo studio descrive la preparazione di nanovesicole "green" a base di cardanolo (CA, Fig. 1), una materia prima naturale e rinnovabile, nelle quali sono state incorporate piccole quantità di ftalazine variamente sostituite (PHTs 1-4, Fig.2) [1], una classe di composti eterociclici biologicamente attivi. Le nanovesicole sono state preparate in acqua con un metodo ecologico che non prevede l'utilizzo di solventi organici. Gli studi di Dinamic Light Scattering (DLS) e di Microscopia a Transizione Elettronica (TEM) rivelano la formazione di nanostrutture con un diametro medio compreso tra 227÷375 nm e una morfologia sferica ben definita. Per la prima volta è stata valutata l'attività antiossidante delle nanovesicole mediante il saggio ABTS e il saggio bleomicina-dipendente che valuta i danni al DNA. Inoltre, gli effetti citotossici sono stati studiati anche mediante saggio MTT su diverse linee cellulari tumorali. Le nanovesicole "vuote" hanno mostrato moderata attività antiossidante e antitumorale, ulteriormente migliorate incorporando in particolare il composto 2-[4-(4-Hidrazinofthalazin-1-il)fenil]-isoindole-1,3-dione (PHT 4).

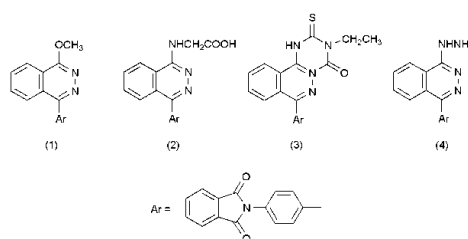
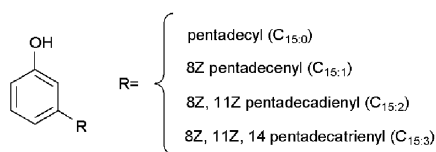


Figura 1. Composizione chimica del cardanolo

Figura 2. Derivati ftalazinici PHTs 1-4

Materiali e metodi

Preparazione e caratterizzazione delle nanovesicole

Diversi film lipidici sono stati preparati mediante procedura nota [2] da una miscela di CA, colesterolo e PHTs (rapporto molare 1: 0,7: 0,2) (CA-CH-1, CA-CH-2, CA-CH-3, CA-CH-4). Utilizzando la stessa procedura, è stato preparato un campione senza PHTs come bianco di riferimento (CA-CH). I campioni sono stati caratterizzati con misure di diametro medio (d), potenziale Z (ZP) e morfologia (TEM) mediante procedure note [2].

Saggi di attività antiossidante (metodi ABTS e danno al DNA bleomicina-dipendente)

Una miscela di acido 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolino-6-solfonico) (ABTS) è stata usata per valutare le proprietà antiossidanti di tutte le nanovesicole preparate. Questa tecnica comporta la produzione del radicale cationico cromoforo blu/verde ABTS che assorbe a 734 nm. L'aggiunta di specifici antiossidanti idrogeno-donatori causa una riduzione del radicale ed una diminuzione

dell'intensità di colore. Quindi, è stata determinata una % di inibizione dell'ABTS radicale rispetto alla reattività dell'acido ascorbico usato come standard, alle stesse condizioni [3].

L'antibiotico antitumorale bleomicina lega gli ioni ferro e il DNA. Il complesso che si ottiene degrada il DNA che, in seguito a riscaldamento con acido tiobarbiturico, produce un cromogeno rosa che assorbe a 532 nm. Dopo l'aggiunta di opportuni agenti riducenti, l'antiossidante compete con il DNA e diminuisce la formazione di cromogeno [4,5].

Saggio di attività citotossica (metodo MTT) [5]

Questo saggio colorimetrico è stato condotto su 4 linee cellulari tumorali: carcinoma epatocellulare (HepG2), ghiandola mammaria (MCF-7), carcinoma epidermoide della laringe (HeP2) e della prostata umana (PC3). Si basa sulla conversione del 3-[4,5-dimetiltiazolo-2-il]-2,5-difeniltetrazolio bromuro (MTT) di colore giallo in un derivato viola per mezzo dell'enzima mitocondriale succinato deidrogenasi. Le cellule sono state trattate con diverse quantità di nanovesicole (100-5 mg/ml) e incubate per 24h. Poi sono stati aggiunti 20 ml di soluzione di MTT (5mg /ml) ed incubate per 4h. Infine, sono stati aggiunti 100 µl di dimetilsolfossido per sciogliere il derivato viola formatosi ed è stata misurata l'assorbanza a 570 nm.

Risultati e discussione

Sono state ottenute delle nanodispersioni monodisperse (bassi valori di indice di polidispersità) con d medi tra 227÷375 nm. Inoltre, l'analisi del ZP conferma una buona stabilità e l'analisi morfologica eseguita mediante TEM conferma la formazione di strutture vescicolari sferiche per tutti i nanosistemi (Fig. 3).

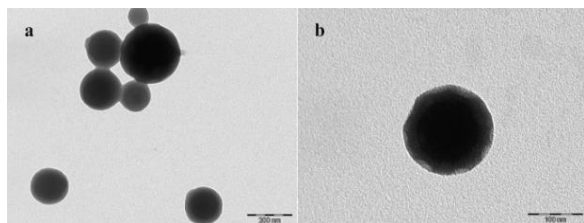


Figura 3. TEM di nanovesicole a base di CA con incorporate PHTs-1 and PHTs-4

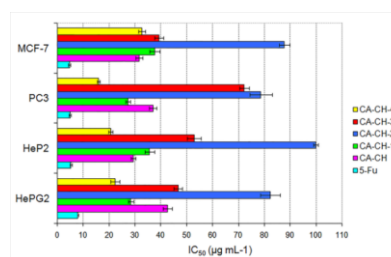


Figura 4. Effetto citotossico (IC_{50}) di tutti i nanosistemi e del 5-fluoruracile su cellule tumorali mediante saggio MTT

In generale, tutti i campioni di nanovesicole, vuote e caricate con PHTs, hanno mostrato una buona attività antiossidante, sia mediante saggio ABTS che come effetto protettivo del DNA (risultati non mostrati). In particolare, i campioni con incorporate le PHTs 1 e 4 mostrano un forte effetto antiossidante, probabilmente dovuto alla combinazione dell'effetto di risonanza e induttivo per la presenza dei gruppi $-OCH_3$ e $-NHNH_2$.

La figura 4 mostra l'effetto citotossico *in vitro* sulle 4 differenti cellule tumorali di tutti i nanosistemi preparati messi a confronto con il 5-fluoruracile (farmaco antitumorale di riferimento). L'indice IC_{50} è definito come la concentrazione del campione che riduce del 50% la vitalità delle cellule trattate. Un primo risultato di questo studio mette in evidenza la moderata citotossicità delle nanovesicole vuote CA-CH su tutte le linee cellulari tumorali e, in generale, un comportamento diverso dei vari nanosistemi sui diversi tumori.

Si conclude che la discreta azione antiossidante ed il moderato effetto citotossico mostrato dalle nanovesicole vuote CA-CH sottolinea l'importante azione del CA che è il componente principale del nanocarrier, e rappresenta un'importante novità di questi nuovi nanosistemi bioattivi rispetto ai comuni nanovettori. Le proprietà biologiche mostrate dalle nanovesicole vuote, sono state migliorate caricando le PHTs 1 e 4. In particolare, l'incorporamento di PHT 4 ha consentito la preparazione di un nanosistema (CA-CH-4) che ha mostrato un forte effetto citotossico su tutte le linee cellulari tumorali testate. In conclusione, la potenza antiproliferativa associata all'azione antiossidante di questi nanosistemi innovativi "green e multifunzionali" potrebbe portare allo sviluppo di nuove terapie per il trattamento del cancro.

Bibliografia

- [1] Wasfy A.F., Aly A.A., Behalo M.S., et al., *Chem. Process Eng. Res.* 10, 20-32 (2013)
- [2] Bloise E., Becerra-Herrera M., Mele G., et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2, 1299-1304 (2014)
- [3] Lissi E.A., Modak B., Torres R., et al. *Free Radic. Res.* 30, 471-477 (1999)
- [4] Abdel-Wahab B.F., El-Ahl A.A.S., Badria F.A. *Chem. Pharm. Bull.* 57, 1348-1351 (2009)
- [5] El-Sherbeni S.A., Moustafa S.MI., Ibrahim A.RS., et al. *Afr. J. Pharm. Pharmacol.* 8,586-597 (2014)

P31

Approccio di *untargeted metabolomics* con LC-HRMS per una diagnosi precoce del “Complesso del Disseccamento Rapido dell’Olivo”

Giuseppe Ciccarella¹, Francesca Baldassarre¹, Cinzia Citti¹, Viviana Vergaro¹,
Giuseppe Cannazza², Angelo De Stradis³, Maria Saponari³

¹ Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche e Ambientali, Università del Salento & UdR INSTM di Lecce, Campus Universitario, Via Monteroni 73100 Lecce, Italia.

² Dipartimento di Scienze Biomediche, Metaboliche e Neuroscienze, Università di Modena e Reggio Emilia, Via Campi 287, 41125 Modena, Italy

³ Istituto per la Protezione Sostenibile delle Piante, UOS Bari, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Bari, Italy

giuseppe.ciccarella@unisalento.it

Keywords: *Xylella fastidiosa*, diagnosi precoce, LC-HRMS, metabolomica

Introduzione

Nel 2010, gli ulivi della penisola salentina (sud-est Italia) hanno cominciato a morire con una condizione di eziologia sconosciuta chiamata "Complesso del Disseccamento Rapido dell’Olivo" (CoDiRO). [1] Gli ulivi secolari sembrano essere i più gravemente colpiti da questa grave malattia. L'insorgenza è stata associata alla presenza di *Xylella fastidiosa* (*Xf*), un Gram-negativo patogeno delle piante che forma un biofilm all'interno dei vasi xilematici, comportando così difficoltà nell'assorbimento di acqua. [2] Il danno sarebbe aggravato dalla presenza di funghi di diversi generi, che colonizzano e necrotizzano l'alburno. [3] In questo scenario, è chiaro come disporre di strumenti in grado di fornire una diagnosi precoce della malattia sia di estrema importanza. Dal momento che il CoDiRO è malattia multifattoriale che sfocia in un patosistema sconosciuto e molto complesso, è necessario avere gli strumenti per riconoscere gli alberi infettati non solo rilevando la presenza del batterio, ma anche altri composti caratteristici coinvolti nella infezione, come quelli rilasciati dalla pianta nella risposta immunitaria. Più di un decennio fa, la metabolomica è emersa come strumento complementare della genomica funzionale e della proteomica allo scopo di accelerare la nostra comprensione delle complesse interazioni molecolari nei sistemi biologici. [4] Negli ultimi anni, la metabolomica ha fatto enormi progressi, grazie anche all'integrazione con tecniche bioinformatiche all'avanguardia. La cromatografia liquida abbinata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione (LC-HRMS), rispetto ad altre piattaforme tecnologiche, è la tecnica più ampiamente applicata in metabolomica, in quanto fornisce analisi qualitative e quantitative rapide, sensibili e selettive e la possibilità di identificare le molecole più interessanti. È stato infatti sviluppato un metodo LC-HRMS e i dati sono stati elaborati attraverso un software online in grado di effettuare un'analisi multivariata.

Materiali e metodi

Estrazione e analisi LC-HRMS

Le foglie raccolte da ciascun campione di olivo sono state immediatamente sottoposte a shock termico di congelamento con azoto liquido e trasferite al laboratorio per l'estrazione. Le foglie sono state estratte con acetato di etile e, dopo evaporazione, sono state risolubilizzate in acqua:acetonitrile 50:50 (v/v). I campioni così preparati sono stati iniettati nel sistema HPLC-HRMS.

Multivariate analysis

I dati risultanti dall'analisi LC-HRMS sono stati elaborati con il software di metabolomica XCMS Online (<https://xcmsonline.scripps.edu/>), che ha estrapolato le variabili responsabili delle differenze

significative tra campioni sani e campioni malati. I risultati sono stati rappresentati graficamente attraverso un'analisi a componenti principali (PCA, Figura 1) e una heatmap (Figura 2).

Risultati e discussione

L'analisi a componenti principali (PCA) fornita dalla piattaforma XCMS Online ha mostrato una perfetta clusterizzazione dei campioni. Come si può vedere dalla Figura 1, i campioni sani e quelli malati vengono raggruppati in zone differenti del grafico.

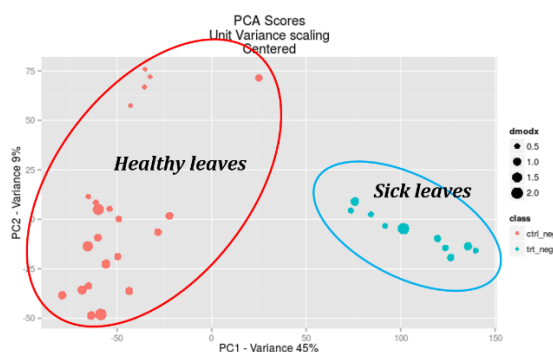


Figura 1. Analisi a componenti principali (PCA) risultante dal confronto di campioni sani e campioni infetti da CoDiRO.

La piattaforma XCMS Online fornisce anche una heatmap, che evidenzia la presenza di composti espressi con differenza significativa tra campioni sani e campioni malati (Figura 2). Gli spot rossi rappresentano molecole che sono espresse esclusivamente o in concentrazioni più elevate in un tipo di campioni piuttosto che in altri. Anche nella heatmap, attraverso il dendrogramma, si può osservare l'evidente separazione in due gruppi diversi di campioni sani e campioni malati.

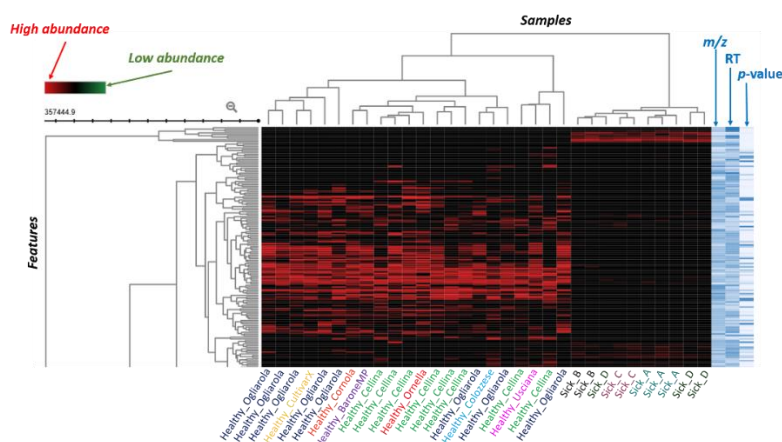


Figura 2. Zoom di una parte della heatmap generata dalla piattaforma XCMS Online.

Ad oggi, nel nostro laboratorio è in corso l'interpretazione più approfondita dei risultati forniti dal software per identificare le molecole più importanti coinvolte nella genesi del CoDiRO e nella risposta immunitaria della pianta, allo scopo di individuare una strategia terapeutica efficace contro questa malattia. Questo obiettivo viene realizzato attraverso il confronto degli spettri di frammentazione (MS/MS) ottenuti sperimentalmente con quelli presenti nei database online.

Bibliografia

- [1] F. Nigro, D. Boscia, I. Antelmi, A. Ippolito, *J. Plant Pathol.*, 95, 659-668 (2014)
- [2] J. D. Janse, A. Obradovic, *J. Plant Pathol.*, 92, S1.35-S1.48 (2010)
- [3] G. P. Martelli, D. Boscia, F. Porcelli, M. Saponari, *Eur. J. Plant Pathol.*, 144, 235-243 (2016)
- [4] T. F. Jorge, J. A. Rodrigues, C. Caldana, R. Schmidt, J. T. van Dongen, J. Thomas-Oates, C. António, *Mass Spectrom. Rev.* doi: 10.1002/mas.21449A (20115)

P32

Energy storage for future: post-lithium ion cells

Silvia Bodoardo, Carlotta Francia, Julia Amici, Daniele Versaci, Usman Zubair,
Alidoost Motjaba, Svetoslava Vankova, Nerino Penazzi

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia - Politecnico di Torino
c.so Duca degli Abruzzi 24 – 10129 Torino

silvia.bodoardo@polito.it

Keywords: lithium sulfur, lithium air, electrochemical storage systems

Introduction

Global warming and reduction of fossil-fuel supplies demand the pursuit of renewable energy sources and sustainable storage technologies. Future of portables devices, electric vehicles and smart grids demands long life and high energy density batteries.

New electrochemical storage systems are needed to answer this request.

In Politecnico di Torino two very interesting technologies are under study, within 2 European projects funded here briefly summarized (H2020 ALISE and FP7 STABLE). Li/S batteries are a post Li ion technology which can provide a sound answer to such requests, as they offer high theoretical capacity (1675 Ah kg^{-1}) and high energy density (2500 Wh kg^{-1}). The second technology, farther to the application, is the rechargeable Li-air battery which, coupling the light Li metal with the inexhaustible source of O_2 of the surrounding air, represents an exciting opportunity.

The development of Li/S system faces several challenges such as low degree of sulfur utilization, gradual capacity fading, poor rate capability and lower Coulombic efficiency mainly due to low conductivity of S, high solubility of intermediate polysulfides, shuttling of polysulfides and lack of morphology restoration

One of the promising strategy is to encage S in conductive matrices to reduce polysulfides solubility while increasing the cathode electronic conductivity. A sustainable solution is proposed here to produce conductive carbon matrices from bio-based materials. Microporous carbons are manufactured by carbonizing cyclodextrin nanosponges and/or pea maltodextrin. Sulfur is incorporated via solvent impregnation and thermal diffusion. Then, the as prepared carbon-sulfur composite is wrapped with reduced graphene oxide or conductive polymers like polyaniline. The obtained cathode material showed an initial discharge capacity of 1130 Ah Kg^{-1} at C/10, maintaining its capacity to 626 Ah Kg^{-1} at C/5 with capacity loss of 0.016% per cycle for more than 60 cycles.

In the case of Li-air systems, nevertheless the most of the studies is carried out in pure oxygen, for many practical applications such as EV, air is the only viable option to supply the battery. In this context, moisture and gases other than O_2 may cause side reactions and corrosion of the Li anode. We report a facile strategy to fabricate a highly effective O_2 selective membrane based on highly hydrophobic fluorinated polymer and cyclodextrins. Several other major issues are responsible for the limited actual capacity and cycle ability. In principal, the high recharge potentials needed to decompose the insulating Li_2O_2 and the parasitic products formed from the electrolyte decomposition during cell discharge result in important energy losses. Palladium nanoparticles, due to the strength of O_2 binding on the Pd surface, have very high intrinsic ORR activities in non-aqueous electrolytes. The use of carbon nanofibers (CNFs) as a support assures high surface area and high pores volume compared to other carbon-based materials. Pd doped mesoporous CNFs produced by electrospinning were used at the cathode of the Li-air pouch cell. Galvanostatic cycling tests in a potential/time controlled mode showed an outstanding cycling life superior to 1500h with more than 150 cycles.

Materials and methods

LiS

Two different approaches were adopted to prepare the cathode materials (sulphur insertion in the carbon structure).

1) *Solution impregnation*:-the first trial involved MPCs:S ratio of 60:40 (1:0.76 in grams). The complete S dissolution in DMSO was obtained at $90 \text{ }^\circ\text{C}$, this was followed by addition of MPCs. The solution

was mixed for 4 h and then cooled down to RT to impregnate MPCs with S crystals. Washing of S/C composite with ethanol 3-4 times. Composite drying at 100 C under vacuum for 24 h.

2) *Thermal Diffusion* :-Diffusion was carried out in Ar flux, -Melting S into the pores of C at 115 °C for 4 hrs, -Rising the temperature at very slow rate to 155 °C for 12 h to ensure diffusion in nanopores; and possible breakdown of S8 to smaller species

Li-air

The Pd CNF cathodic material was synthesized by LEITAT by electrospinning with subsequent thermal treatment processes starting from polyacrylonitrile (PAN, 150.000 mol g⁻¹) and Pd(CH₃COO)₂ and [3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane (AEAPTS).

Organic Nano-sponges are actually a new class of materials able to selectively capture a variety of molecules both lipophilic and hydrophilic, due to their particular 3D-structure with cavities of nanometric size and of tuneable polarity CD-NS can be obtained by crosslinking cyclodextrins with different types of chemicals (e.g. dianhydrides, diisocyanates, epoxides, carboxylic acids with two or more functionalities, etc.), thus obtaining insoluble, 3-D polymers. This membrane was placed before the cathode to prevent the moisture inlet in the cell.

Some results

Cycling tests of the composite material in Li-S cells were carried out at C/5 rate in 0.5M LiNO₃ in 1M LiTFSI in TGDME:DOL (1:1) v/v electrolyte, in the EI-Cell configuration. The results are reported in Figure 1.

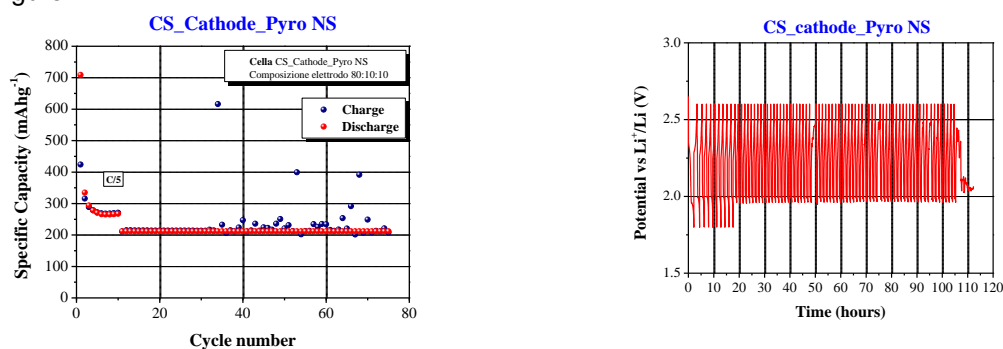


Figure 1 Cycling tests at C/5 rate of S/CD-NS composite material cathode.

The cycling test of Li-air cells were limited in time (discharge/charge duration of 5 h) and voltage (2.25-4.4V vs. Li⁺/Li), with a current density of 20 mA g⁻¹ and a capacity limit of 100 mA h g⁻¹. A Li-air pouch cell with the membrane, (experienced 145 cycles at 98% Coulombic efficiency, which correspond to 1450 h of cell operation (Figure 2). The very good cycling performance is related to the presence of the membrane and to the ability of the CD-NS to entrap water molecules.

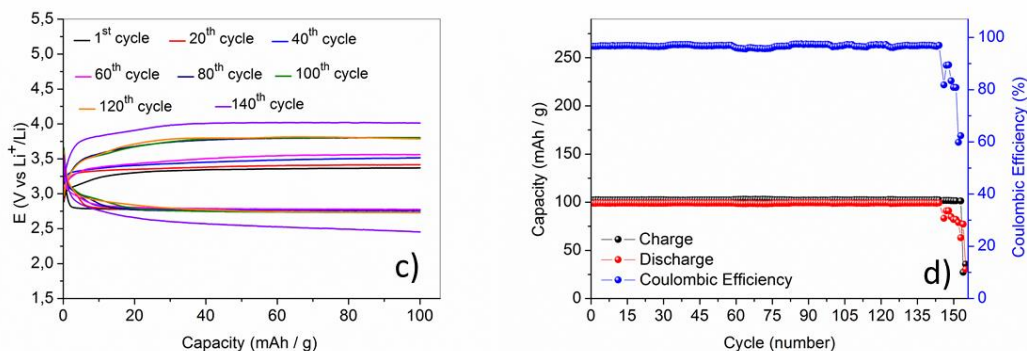


Figure 2. Galvanostatic voltage profiles vs. Capacity and Coulombic efficiency vs. number of cycles of Li-air cells discharged at the curtailed capacity of 100 mA h g⁻¹, applied current density 20 mA g⁻¹, in air 17 % RH; c), d) Li-air cell with the PVDF-HFP_CD-NS membrane.

P33

Imaging multispettrale e metodi chemiometrici per l'analisi dei difetti di prodotti agroalimentari

Alessandro Giraudo¹, Francesco Savorani¹, Elisa Bertone¹, Francesco Geobaldo¹

¹ Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino - Italia

² Quality & Technology, Department of Food Science, Faculty of Science - University of Copenhagen, Rolighedsvej 30, 1958 Frederiksberg C - Denmark

francesco.savorani@polito.it

Keywords: Nocciole, difettosità, analisi multispettrale, chemiometria, modelli predittivi

Introduzione

L'impiego di tecniche chemiometriche, insieme all'analisi d'immagine multispettrale (MSI), sta diventando sempre più comune come metodo d'indagine rapido e non invasivo per la valutazione automatizzata (oggettiva) di caratteristiche quali la sicurezza, l'autenticità e la qualità dei prodotti agroalimentari [1]. In questo studio, è stata presa in considerazione la nocciola, in quanto il settore coricolo riveste un ruolo importante fra le produzioni agroalimentari del Piemonte. La necessità di garantire alti standard qualitativi del prodotto richiede la messa a punto di metodi per l'identificazione puntuale dei difetti caratteristici della nocciola [2]: i) l'avariato, caratterizzato da un imbrunimento solitamente esteso a tutta la superficie del seme ed un eventuale sviluppo di muffa e ii) il cimiciato, causato da punture di insetti infestanti e caratterizzato dall'alterazione delle aree interessate (imbrunimenti localizzati e sviluppo di odori e sapori sgradevoli).

Materiali e metodi

In questo lavoro 48 immagini multispettrali, rappresentative di semi di nocciola sani, avariati e cimiciati, sono state acquisite utilizzando il Videometer (Videometer A/S, Horsholm, Denmark) su 18 lunghezze d'onda discrete comprese tra 430 e 970 nm. Le immagini sono state accorpate in un hypercube sul quale è stata effettuata dapprima l'Analisi delle Componenti Principali (PCA) ed in seguito la Partial Least Square - Discriminant Analysis (PLS-DA).

Risultati e discussione

La proiezione dei campioni nello spazio definito dalle prime due variabili latenti (LVs) del modello PCA (Figura 1) evidenzia una netta separazione delle nocciole avariate. Tramite modellazione gerarchica con PLS-DA cross-validata, il 96-97% delle nocciole avariate sono state correttamente classificate e, una volta rimosse dal dataset, è stato possibile distinguere le nocciole cimiciate da quelle sane. Il metodo proposto risulta idoneo all'automazione e può essere facilmente esteso ad altre matrici alimentari.

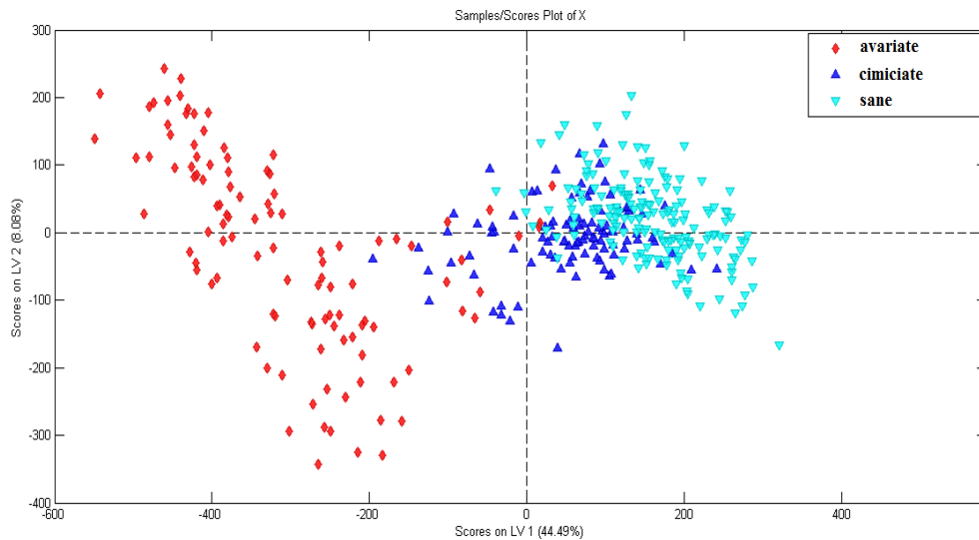


Figura 1. Rappresentazione dei campioni di nocciole secondo il modello PCA

Bibliografia

- [1] A.I. Ropodi, D.E. Pavlidis, F. Mohareb, E.Z. Panagou, G.-J.E. Nychas, "Multispectral image analysis approach to detect adulteration of beef and pork in raw meats", *Food Research International* 67, 12-18, (2015)
- [2] R. Moscetti, W. Saeys, J.C. Keresztes, M. Goodarzi, M. Cecchini, D. Monarca, and R. Massantini. "Hazelnut Quality Sorting Using HD-SWIR Hyperspectral Imaging", *Food Bioprocess Technology* 8(4): 1593-1604, (2015)

P34

Monitoraggio on-line del processo di tostatura del caffè mediante spettroscopia NIR

Elisa Bertone¹, Alessandro Giraudo¹, Francesco Savorani¹, Francesco Geobaldo¹

¹ Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino - Italia

francesco.geobaldo@polito.it

Keywords: monitoraggio online, controllo di processo, qualità alimentare, tostatura, caffè, spettroscopia NIR

Introduzione

La principale trasformazione del caffè prima della commercializzazione è rappresentata dalla tostatura, processo che influenza pesantemente le caratteristiche organolettiche della bevanda. A livello industriale, per soddisfare le aspettative dei consumatori legate ad una qualità costante, il processo richiede un controllo molto attento. Il monitoraggio del colore del caffè durante la tostatura potrebbe costituire uno strumento molto importante per valutare in tempo reale le performance del processo e garantirne la riproducibilità [1].

In questo lavoro viene descritta l'applicazione di un sistema on-line per il monitoraggio del processo di tostatura del caffè, eseguito su un tostino da laboratorio.

Materiali e metodi

Il controllo di processo è realizzato utilizzando una sonda nel vicino infrarosso (Bruker Optics, Germania) posta all'interno del tostino (Probat, Germania). È stata esaminata l'influenza sul colore di diverse variabili sperimentali: la varietà di caffè (Arabica, Robusta e miscele 50/50 p/p), la temperatura (sono stati considerati 4 diversi valori), e l'umidità iniziale dei chicchi; sono stati acquisiti un totale di 800 spettri durante 65 esperimenti di tostatura. Per ottenere il modello di predizione sul colore di tostatura viene utilizzata la Partial Least Square; sono stati utilizzati i parametri Hotelling T^2 e i residui Q per valutare la presenza di campioni outliers [2].

Risultati e discussione

Il modello ottenuto presenta una buona capacità predittiva per la determinazione del colore di tostatura con un RMSECV pari all'1,5 U.A. (in Figura 1 è riportato il grafico del valore predetto vs. reale del colore). Questo studio conferma l'applicabilità della spettroscopia NIR per il monitoraggio on-line del processo di tostatura del caffè. Dopo un'ottimizzazione del metodo si prospetta l'implementazione di questa tecnologia su scala industriale per automatizzare il controllo dei parametri del processo.

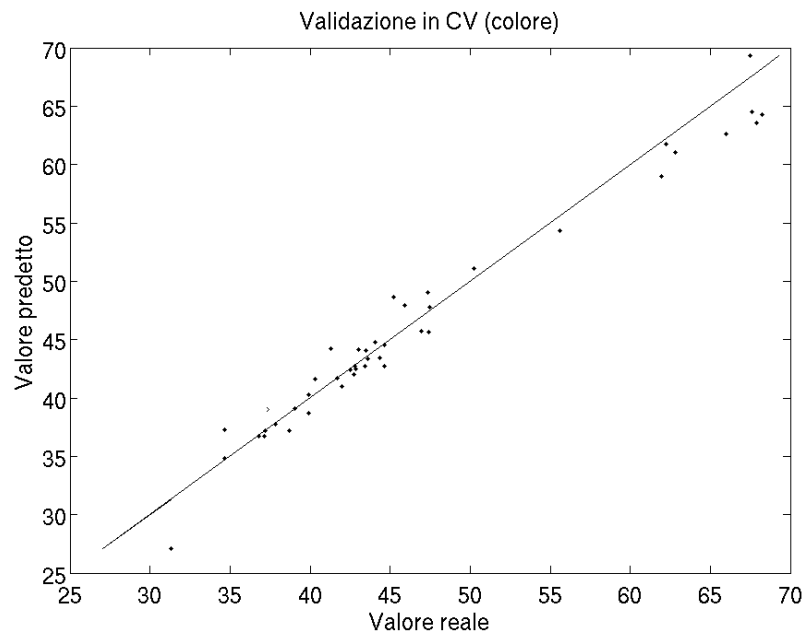


Figura 1. Validazione (cv) del modello per la predizione del grado di tostatura del caffè; RMSECV 1,5 U.A.

Bibliografia

- [1] E. Bertone, A. Venturello, A. Giraud, G. Pellegrino, F. Geobaldo, *Food Control* 59, 683-689 (2016).
- [2] R. L.Mason, J. C.Young, *Multivariate statistical process control with industrial, applications*, SIAM, Philadelphia, (2002)

P35

Potenziamento delle proprietà biologiche di impianti di titanio mediante rivestimento con ibridi nanocompositi a base di poli (ϵ -caprolattone) sintetizzati via sol-gel

Flavia Bollino¹, Elisabetta Tranquillo¹ e Michelina Catauro¹

¹Department of Industrial and Information Engineering, Second University of Naples, Via Roma 29, 81031 Aversa Italy

michelina.catauro@unina2.it

Keywords: metodo sol-gel, ibridi organico-inorganici, bioglass; dip coating

Introduzione

Gli impianti metallici sono, attualmente, i più utilizzati in campo odontoiatrico ed ortopedico. Tuttavia la loro scarsa capacità di osteointegrazione può causarne la precoce mobilizzazione. Per superare tale inconveniente, è possibile modificare la loro superficie mediante l'applicazione di rivestimenti di materiali biocompatibili capaci di favorirne il fissaggio. Il metodo sol-gel dip coating rappresenta una tecnica alternativa di rivestimento con numerosi vantaggi: elevata purezza e omogeneità, basse temperature di lavorazione, spessore ridotto dei film ottenuti, metodo semplice ed economico di preparazione. Inoltre, i materiali preparati con il metodo sol-gel hanno mostrato una elevata bioattività. Lo scopo del presente studio è stato sintetizzare, mediante la tecnica sol-gel, materiali ibridi organico-inorganici bioattivi e biocompatibili, a base di silice e zirconia, contenenti poli(ϵ -caprolattone) (PCL) da utilizzare per il rivestimento di substrati in titanio commercialmente puro di grado 4 (CP Ti gr. 4) al fine di migliorarne le proprietà biologiche [1,2].

Materiali e metodi

Ibridi organico-inorganici ZrO_2/PCL e SiO_2/PCL , contenenti 6, 12, 24, 50 % in peso di componente organica, sono stati sintetizzati mediante il processo sol-gel. Zirconio propossido e tetraetilortosilicato (TEOS) sono stati usati come precursori delle fasi inorganiche. Il Poly(ϵ -caprolattone) (PCL) ($M_w = 65000$) è stato disciolto in cloroformio ed aggiunto alle soluzioni dei precursori. I sol ottenuti, sono stati impiegati per rivestire substrati di CP Ti gr.4, mediante la tecnica dip coating, usando un KSV LM dip coater. La velocità di estrazione utilizzata è stata 25 cm/min. La microstruttura dei film ottenuti è stata analizzata con un microscopio elettronico a scansione (SEM Quanta 200, FEI, Paesi Bassi) dotato di un rivelatore EDAX. La composizione chimica dei rivestimenti ottenuti, è stato analizzata mediante uno spettrometro FTIR Prestige 21 dotato di microscopio a infrarossi AIM-8800 (Shimadzu, Giappone). Al fine di studiarne la bioattività, sia i substrati rivestiti sia quelli non rivestiti sono stati immersi in una soluzione simulante il fluido biologico (SBF) a una temperatura di 37°C. La capacità di stimolare la nucleazione di apatite è stata determinata con l'analisi SEM/EDX. Infine è stata valutata la citotossicità dei rivestimenti utilizzando il saggio del WST-8 su fibroblasti murini NIH 3T3 (ATCC, VA, USA).

Risultati e discussione

Tutti gli spettri mostrano i picchi tipici delle matrici inorganiche (ZrO_2 e SiO_2 rispettivamente) [1,3]. In entrambi i sistemi i picchi nell'intervallo 2840-2928 cm^{-1} sono stati attribuiti agli stretching dei $-CH_2-$ del PCL. Il picco intorno a 1710 cm^{-1} è dovuto allo stretching del C=O del polimero. La sua intensità si riduce al diminuire della quantità di polimero (dalla curva a alla curva b), mentre la sua forma resta pressoché invariata. Nello spettro del PCL puro (curva e), il gruppo C=O da un segnale a 1732 cm^{-1} . Il suo spostamento a numeri d'onda inferiore nello spettro degli ibridi suggerisce la formazione di legami

a idrogeno tra il C=O del PCL e la matrice inorganica. Inoltre, la forma slargata della banda degli O-H, nella regione tra 3200-3600 cm^{-1} , suggerisce che tali legami coinvolgano i gruppi Zr-OH e Si-OH della matrice inorganica.

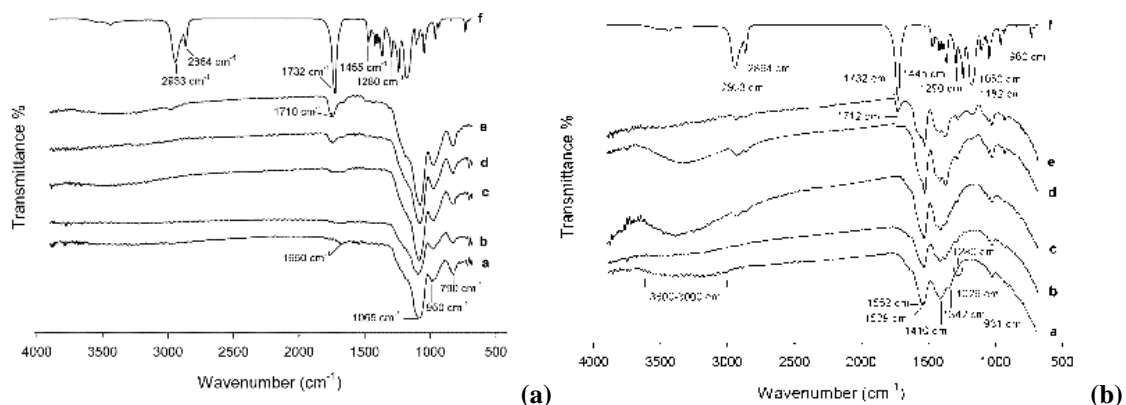


Figura 1. ATR-FTIR spettri dei rivestimenti ibridi di (a) SiO₂/PCL e (b) ZrO₂/PCL. a: 0%PCL; b: 6%PCL; c: 12%PCL; d: 24%PCL e: 50%PCL; f: PCL puro.

I film sottili ottenuti mediante dip coating appaiono trasparenti ed omogenei indipendentemente dalla matrice inorganica utilizzata. I rivestimenti completamente inorganici presentano fratture. La formazione delle crepe diminuisce con l'aggiunto del polimero, fino alla completa scomparsa, ad elevate quantità di PCL. Tale effetto è dovuto ad un incremento dell'elasticità dei coating imputabile al polimero. L'analisi SEM, effettuata dopo diversi tempi di esposizione alla soluzione di SBF (7, 14 e 21 giorni) evidenzia la formazione di globuli tipici dell'idrossiapatite sulla superficie di tutti i campioni già dopo 7 giorni. L'analisi EDX ha registrato per essi un rapporto Ca/P = 1.6 confermando che si tratta di idrossiapatite. Al contrario, pochi globuli sono visibili sulla superficie del campione non rivestito.

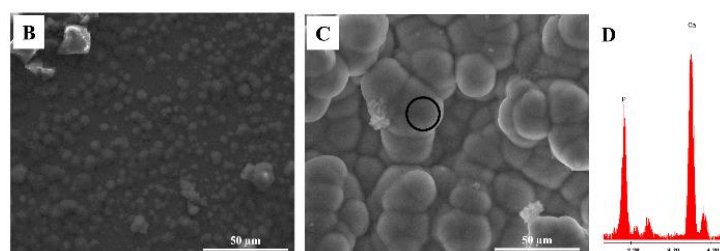


Figura 3. Micrografie SEM dei rivestimenti ibridi SiO₂/PCL e ZrO₂/PCL dopo (a) 7 e (b) 21 giorni in immersione in SBF; (c) analisi EDS del globulo nel cerchio.

Il saggio del WST-8 ha mostrato che la vitalità delle cellule NIH 3T3 in contatto con i rivestimenti risulta migliorata rispetto a quella delle cellule cresciute su CP Ti gr. 4 non rivestito. I valori più alti sono stati ottenuti usando rivestimenti privi di PCL o con PCL al 6%, mentre i rivestimenti contenenti quantità di polimero superiore causano una lieve diminuzione della vitalità. Ciò può essere dovuto alla natura idrofoba del PCL che inibisce l'adesione cellulare. Inoltre, le cellule seminate su rivestimenti di SiO₂/PCL mostrano valori più elevati di vitalità rispetto a quelle seminate su rivestimenti di ZrO₂/PCL. Ciò può essere attribuito all'effetto dei loro prodotti di dissoluzione e di degradazione.

In conclusione il sol gel dip-coating ha mostrato essere una tecnica promettente per la modifica di superfici. I risultati hanno dimostrato che i rivestimenti migliorano la bioattività e la biocompatibilità degli impianti di CP Ti gr.4, soprattutto a basse quantità di PCL. Tuttavia, la sua presenza è necessaria per ottenere rivestimenti senza fratture.

Bibliografia

- [1] M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, Arabian Journal of Chemistry (2014), *in press*.
- [2] M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, Journal of Biomedical Materials Research - Part A, 102, 2, 392-399, (2014)
- [3] M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, P. Mozetic, A. Rainer, M. Trombetta, Materials Science and Engineering C, 45, 395-401, (2014)

P36

Sintesi via sol-gel e caratterizzazione di materiali ibridi SiO₂/PEG contenenti Quercetina con proprietà antiossidanti

Michelina Catauro¹, Elisabetta Tranquillo¹ e Flavia Bollino¹

¹Department of Industrial and Information Engineering, Second University of Naples, Via Roma 29, 81031 Aversa Italy

michelina.catauro@unina2.it

Keywords: materiali sol-gel ibridi, quercetina, bioattività

Introduzione

Studi riportati in letteratura mostrano che l'incorporazione di quercetina, un flavonoide naturale, in una matrice sol-gel conferisce proprietà antiossidanti a tale materiale [1,2]. L'obiettivo del presente lavoro è stato preparare materiali con elevata capacità di osteointegrazione e proprietà antiossidanti. A tale scopo sono stati sintetizzati ibridi nanocompositi organico-inorganici costituiti da una matrice inorganica di silice e polietilenglicole (PEG) come componente organico, in cui è stata incorporata la quercetina [3]. Quest'ultima è capace di inibire lo stress ossidativo e diverse vie infiammatorie che possono causare la mobilitazione precoce dell'impianto. Il PEG è un polimero usato principalmente in campo farmaceutico nelle matrici per il drug delivery. I materiali sono stati sintetizzati mediante la tecnica sol-gel, un metodo di sintesi chimica spesso utilizzato per la preparazione di vetri bioattivi. La bassa temperature di processo combinata con l'elevata omogeneità del sol iniziale, rendono tale metodo ideale per la preparazione di materiali ibridi organico-inorganici, in quanto compatibile con l'incorporazione di sostanze organiche termolabili nella matrice vetrosa.

Materiali e metodi

Gli ibridi organico-inorganici sono stati sintetizzati utilizzando il metodo sol-gel. I materiali ottenuti sono costituiti da una matrice inorganica di SiO₂ in cui sono stati incorporati la quercetina ed un polimero, il polietilenglicole (PEG 400). Sono stati sintetizzati diversi ibridi, che differiscono per la quantità di polimero (6, 12, 24 e 50% in peso) e contengono il 5% di farmaco. Per la sintesi di tutti i materiali è stato utilizzato il tetraetil ortosilicato (TEOS) come precursore della matrice inorganica. Ad una soluzione idroalcolica di TEOS, contenente HNO₃ come catalizzatore, è stato aggiunto il PEG in soluzione alcolica. Successivamente, una soluzione di quercetina in etanolo puro (99.8% Sigma-Aldrich) è stata aggiunta sotto agitazione al sol di SiO₂/PEG. Avvenuta la gelificazione, i prodotti sono stati essiccati in stufa a 50°C per 24h per rimuovere i solventi residui.

La microstruttura dei gel sintetizzati è stata studiata mediante microscopia a scansione elettronica (SEM, Quanta 200, FEI, Paesi Bassi) e microanalisi EDX. La composizione chimica dei materiali e l'interazione tra i componenti sono state studiate con la spettroscopia a infrarossi in trasformata di Fourier (FT-IR). Gli spettri in trasmittanza sono stati registrati nella regione tra 400-4000 cm⁻¹ utilizzando uno spettrometro Prestige 21 (Shimadzu, Giappone).

La bioattività dei materiali è stata valutata immergendo gli ibridi Si/PEG/Que per 7, 14 e 21 giorni in una soluzione simulante il fluido biologico (SBF) a 37°C. Successivamente i campioni prelevati dall' SBF sono stati sottoposti ad osservazione SEM/EDX.

Risultati e discussione

L'analisi SEM non ha mostrato differenze apprezzabili di morfologia tra i campioni sintetizzati. I materiali, indipendentemente dalla quantità di polimero e di farmaco, appaiono nanostrutturati ed omogenei. La spettroscopia FT-IR ha permesso di studiare la natura delle interazioni tra la matrice inorganica di SiO₂ e le componenti organiche (quercetina e PEG) all'interno dei materiali. Gli spettri

degli ibridi contenenti quantità crescenti di polimero sono stati confrontati con lo spettro del PEG puro e della quercetina pura (figura 2(a) e 2 (b)).

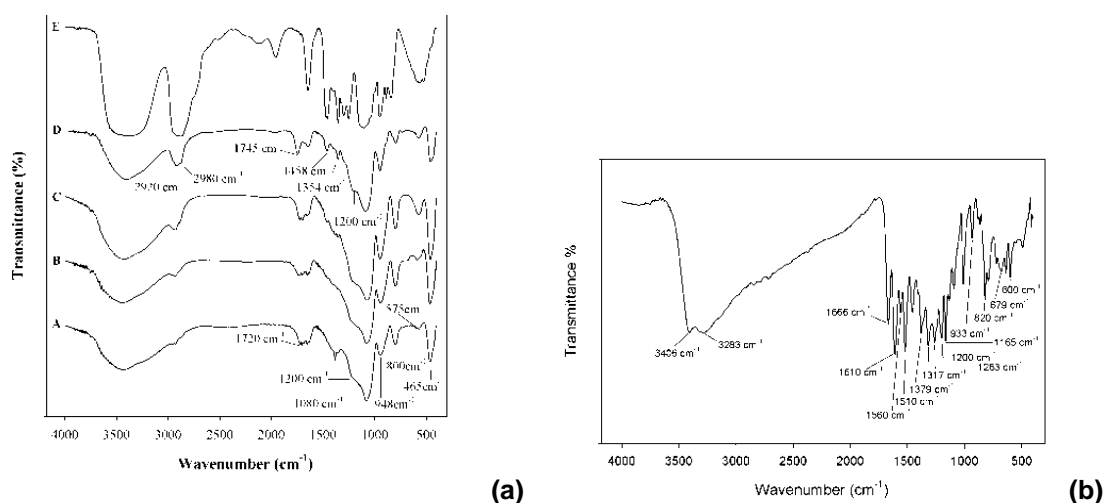


Figura 2. Spettri FTIR di A: Si/PEG6/Que5, B: Si/PEG12/Que5, C: Si/PEG24/Que5, D: Si/PEG50/Que5 e E: PCL puro. (b) spettro FTIR della quercetina pura

In tutti gli spettri degli ibridi sono visibili i picchi tipici della matrice di SiO_2 [3]. Lo shift del picco dei gruppi Si-OH a numeri d'onda inferiori dimostra che i gruppi ossidrilici della matrice inorganica sono coinvolti in legami ad idrogeno. La presenza del PEG nel materiale sintetizzato è dimostrata da alcuni picchi, la cui intensità aumenta con l'aumento della quantità di polimero (vedi da curva A a D). In particolare sono visibili i segnali degli stretching simmetrici e asimmetrici e dei bending dei C-H relativi ai gruppi metilenici del PEG a 2920, 2880, 1354 e 1458 cm^{-1} . Inoltre, è visibile un picco nella regione dei C=O, che è assente negli spettri del PEG, di SiO_2 e della quercetina puri. La sua intensità aumenta e il segnale si sposta a più alti numeri d'onda (dal 1720 a 1745 cm^{-1}) con l'aumento della quantità di polimero. La sua presenza suggerisce che gli -OH terminali del PEG vengano ossidati ad acido carbossilico a causa del forte ambiente acido usato durante il processo di sintesi.

Le osservazioni SEM effettuate dopo la permanenza dei materiali in SBF ha dimostrato che essi sono bioattivi. Il precipitato globulare tipico, che indica la nucleazione dell'idrossiapatite è stato osservato sulla superficie di tutti i campioni già dopo 7 giorni in SBF (Figura 3 (a)). La microanalisi EDX dei globuli osservati (Figura 3 (c)) conferma che il rapporto Ca/P è 1,6, coerentemente con la formula del biomminerale.

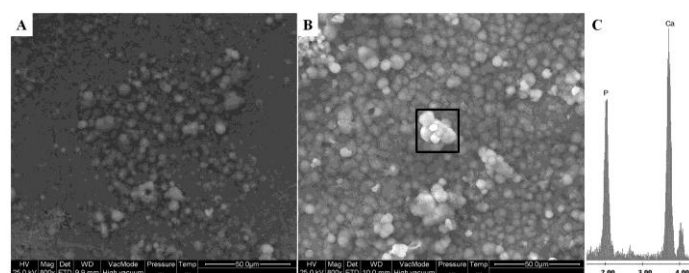


Figura 3. Micrografie SEM dei sistemi Si/PEG/Que dopo (a) 7 e (b) 21 giorni in SBF; (c) microanalisi EDS dei globuli nell'area evidenziata

Bibliografia

- [1] M. Catauro, F. Papale, F. Bollino, S. Piccolella, S. Marciano, P. Nocera, S. Pacifico, *Science and Technology of Advanced Materials*, 16, 3, 035001 (2015)
- [2] M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, S. Piccolella, S. Pacifico, *Materials Science and Engineering C*, 58, 945-952, (2016)
- [3] M. Catauro, F. Bollino, P. Nocera, S. Piccolella, S. Pacifico, *Materials Science and Engineering C*, 68, 205-212, (2016)

P37

Feasibility of quantitative determination of methotrexate with surface-enhanced Raman spectroscopy and multivariate calibration analysis

Stefano Fornasaro¹, Silvia Dalla Marta¹, Alois Bonifacio¹, Marco Rabusin²
and Valter Sergio¹

¹Department of Engineering and Architecture, University of Trieste, Trieste; Italy

²Institute for Maternal and Child Health (I.R.C.C.S.) Burlo Garofolo, UO Pediatric Hemato-Oncology, Trieste; Italy

abonifacio@units.it

Keywords: Nanoparticles, Surface-enhanced Raman scattering, Therapeutic drug monitoring

Methotrexate (MTX) is a widely used anti-cancer drug for the treatment of several types of cancers in children, in particular for leukemia. It can be very efficient to treat leukemia, but only at high doses, where heavy adverse effects can occur. However, these side effects can be avoided by keeping the plasmatic drug concentration below a certain threshold, using a personalized approach called "therapeutic drug monitoring" (TDM). For TDM, methods are needed to rapidly quantify the drug concentration in blood. Available methods are either very expensive, time-consuming or unprecise.

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), exploiting the amplification of the Raman signal by nanostructured metal surfaces with adequate plasmonic properties, can be used to tackle this issue, especially when coupled with chemometrics [1]. Partial least squares (PLS) calibration is particularly suited for this task. In this work, we show the potential of such an approach for the quantification of MTX in serum, in the range from 0.1 to 10 μM of MTX, providing a root mean square error of prediction (RMSEP) of 0.74 μM [2].

References

- [1] A. Bonifacio, S. Cervo, V. Sergio "Label-free surface-enhanced Raman spectroscopy of biofluids: fundamental aspects and diagnostic applications", *Anal Bioanal Chem* (2015) 407 (27): 8265-77
- [2] S. Fornasaro, S. Dalla Marta, M. Rabusin, A. Bonifacio, V. Sergio "Toward SERS-based point-of-care approaches for therapeutic drug monitoring: the case of methotrexate", *Faraday Discuss* (2016) 187:485-99

Correlazioni fra struttura chimica e proprietà barriera in poliammidi per l'imballaggio alimentare

Annamaria Celli,^a Paola Marchese,^a Micaela Vannini,^a Cesare Lorenzetti^b

^a Department of Civil, Chemical, Environmental and Materials Engineering, University of Bologna, Via Terracini 28, 40131 Bologna Italy

^b Tetra Pak SA, Zone Industrielle la Maillarde 2, 1680 Romont, Switzerland

annamaria.celli@unibo.it

Keywords: poliammidi, policondensazione in fuso, MXD6, PA6, proprietà barriera

Introduzione

I materiali per l'imballaggio alimentare presentano varie caratteristiche e prestazioni, legate a diversi fattori, tra cui la loro struttura chimica. Dalla struttura chimica, infatti, dipendono la mobilità della catena, la temperatura di transizione vetrosa (T_g), la capacità di creare legami intermolecolari, la densità e, quindi, anche le proprietà barriera. [1] A questo scopo sono state preparate alcune serie di nuovi materiali (copolimeri a base di PA6 e di MXD6) allo scopo di definire correlazioni fra struttura e proprietà al fine di ottenere materiali ad alte prestazioni per il packaging alimentare.

Materiali e metodi

Reagenti, catalizzatore e antiossidante sono prodotti commerciali e sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. La PA6 (UBE 1022B) è stata fornita da UBE Engineering Plastics.

Le miscele a base di PA6 sono state preparate mescolando la PA6 e le indicate poliammidi in un reattore di vetro a 300°C per 5 minuti.

Le sintesi a partire dai monomeri sono state effettuate sotto flusso di azoto sgocciolando una soluzione acquosa di diammina all'interno del reattore di vetro contenente acetato di sodio, ipofosfito di sodio e l'acido carbossilico. Al termine dello sgocciolamento, l'immersione del reattore nel bagno di sale termostato a 180°C e il flusso di azoto permettono la rimozione dell'acqua e la formazione del "nylon salt". Un graduale aumento della temperatura, fino a 297°C, porta alla fusione del sale e alla successiva policondensazione. La polimerizzazione procede per circa 2 ore. [2,3]

I materiali preparati sono trasformati in film di spessore pari a 100 μm , per fusione (a 270°C) e rapido raffreddamento delle rispettive polveri poste tra i piatti di una pressa Carver mantenuti 6 bar. I campioni sono stati analizzati tramite DSC, DMTA e OTR (23°C, RH90).

Risultati e discussione

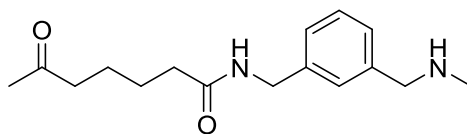
L'indagine sull'effetto della struttura chimica di una poliammide sulle proprietà barriera è molto complesso perché numerosi sono i fattori che influenzano il comportamento finale del materiale. Di seguito, vengono riportati alcuni esempi di nuovi materiali che sono stati sintetizzati ed analizzati.

La PA6, completamente alifatica, migliora notevolmente le sue proprietà barriera grazie alla miscelazione con 20% di poliammidi contenenti gruppi aromatici, come visibile in Tabella 1.

In particolare si osserva che le unità isoftaliche, a causa di una maggiore rigidità della catena, sono più efficaci di quelle tereftaliche nell'abbassare i valori di OTR (campioni PA4I-4T). Inoltre, la butandiammina tende a dare risultati migliori della propandiammina.

L'MXD6 presenta diadi costituite da una diammina aromatica meta-sostituita e da un diacido alifatico (Schema 1). E' un materiale semicristallino, caratterizzato da scarsa sensibilità al vapore acqueo.

Si è osservato che l'introduzione in catena di unità comonomeriche (20 mol%) in cui l'acido alifatico è sostituito da un acido aromatico causa un notevole miglioramento delle proprietà barriera, insieme ad un aumento della rigidità della catena (T_g più alta). Questo effetto è molto significativo nel polimero MXD6/NDCA ed è in generale ottenuto nonostante la scomparsa di cristallinità del copolimero.



Schema 1: unità ripetitiva della poliammide MXD6

D'altra parte, l'ulteriore sostituzione dell'ammina contenente un anello aromatico con un'ammina completamente alifatica causa una maggiore mobilità della catena, con rilassamenti al DMTA visibili attorno a -140°C , che inducono un peggioramento delle proprietà barriera. Questo effetto di peggioramento delle proprietà non viene bilanciato dalla presenza di anelli aromatici nel diacido. E' interessante, quindi, osservare come alla struttura chimica di una poliammide possano essere associate le proprietà barriera.

Tabella 1: Effetto della miscelazione con poliammidi aromatiche sulle proprietà di barriera all'ossigeno della PA6

	Tg [$^{\circ}\text{C}$]	OTR a 90 RH [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$]
PA6	55	1,422
Polimero miscelato (20 mol%)		
PA4I	84	0,914
PA3I	83	1,122
PA6I-6T (70/30)	80	1,187
PA4I-4T(70/30)	83	1,042
PA4I-4T(80/20)	88	0,939
PA4I-3I (80/20)	87	0,959
PA4I-3I (50/50)	81	1,028

Tabella 2: Effetto della presenza di comonomeri sulle proprietà di barriera all'ossigeno dell' MXD6

	diacido (20% mol)	diammina (20% mol)	Tg [$^{\circ}\text{C}$]	d [g cm^{-3}]	OTR a 90 RH [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$]
MXD6	-	-	86	1,23	0,32
MXD6/IPA		-	96	1,20	0,27
MXD6/NDCA		-	101	1,23	0,035
MXD6/IPA-HA			87	1,01	1,13
MXD6/NDCA-HA			91	1,21	0,55

Bibliografia

- [1] J. M. Lagaron, R. Catalá, R. Gavara, *Mater. Sci. & Technol.*, 20, 1-7 (2004)
 [2] C. Berti, A. Celli, P. Marchese, S. Sullalti, M. Vannini, C. Lorenzetti, *Eur. Polym. J.*, 48,1923-1931 (2012)
 [3] M. Vannini, P. Marchese, A. Celli, C. Lorenzetti, *Polym. Eng. Sci.*, 55, 1475-1484 (2015)

Applicazioni della microscopia Raman alla caratterizzazione di elettrodi per batterie al litio

Maurizio Fiorini¹, Adrian H. Lutey², Alessandro Fortunato², Alessandro Ascari²

¹Department of Civil, Chemical, Environmental and Materials Engineering University of Bologna, Via Terracini 28, 40131 Bologna Italy

²Department of Industrial Engineering, University of Bologna, Via Terracini 24, 40131 Bologna Italy

maurizio.fiorini@unibo.it

Keywords: Microscopia Raman, batterie al litio; taglio laser

Introduzione

Il numero di veicoli elettrici e ibridi “plug in” è cresciuto rapidamente negli ultimi anni. Basti pensare che nei soli Stati Uniti le vendite hanno superato le 100.000 unità nel 2014 e nel 2015. E' chiaro che per uno sviluppo e una diffusione ancora più ampi di questo tipo di veicoli a ridottissimo impatto ambientale, un ruolo chiave lo giocheranno le tecnologie per immagazzinare energia elettrica e per produrre le batterie necessarie. Attualmente le operazioni di taglio degli elettrodi per realizzare batterie al litio si avvalgono di sistemi di tranciatura meccanica ispirati alle più tradizionali lavorazioni delle lamiere sottili. Tra i problemi di queste tecniche, l'usura degli utensili da taglio, che richiede quindi frequenti fermi-macchina per sostituire o affilare tali utensili, rappresenta uno dei principali. Il taglio laser, al contrario, non comporta nessun contatto tra la testa di taglio e il materiale da tagliare, è molto preciso e quindi si presenta come un potenziale processo in grado di sostituire il taglio meccanico.

Materiali e metodi

Taglio laser

Diversi tipi di elettrodi sono stati sottoposti a taglio laser. L'anodo utilizzato è costituito da una lamina di rame ricoperta su entrambi i lati con grafite. Due tipi diversi di catodo sono stati studiati. Il primo tipo è costituito da fosfato di ferro-litio (LFP) supportato su lamina di alluminio. Il secondo tipo è stato preparato con ossido di cobalto, sempre distribuito sulle facce di una lamina di alluminio. Nei catodi, i grani di fase attiva sono ricoperti con materiale carbonioso per migliorare la conducibilità elettrica. I tagli degli elettrodi sono stati effettuati con laser a 1064 nm variando la durata dell'impulso, la frequenza di ripetizione e la velocità di taglio. In questo modo sono state individuate le condizioni operative più adatte al taglio degli elettrodi.

Microscopia Raman

Per l'analisi Raman delle incisioni, dei bordi tagliati e delle aree in prossimità dei tagli è stato utilizzato un microscopio Raman DXR della Thermo Fisher con laser a 532 nm. A seconda delle caratteristiche delle aree da analizzare, il fascio laser è stato focalizzato con obiettivi 10x, 20x oppure 50x. Per migliorare la risoluzione, sul percorso del raggio laser è stato selezionato un'apertura pinhole da 25 micron.

Risultati e discussione

Il costo e le proprietà elettrochimiche dei composti utilizzati per la produzione di catodi per batterie a litio hanno evidenziato il fosfato di litio ferro (LFP) come uno tra i materiali più promettenti per la produzione di catodi per batterie al litio [1] grazie ad una elevata densità di energia, una vita utile prolungata, una maggiore sicurezza e migliore compatibilità ambientale rispetto ad altri materiali per elettrodi [2-4,]. I precursori per la produzione di LFP sono abbondanti e economici, tuttavia i costi di produzione dei catodi da assemblare nelle batterie restano abbastanza elevati, principalmente a

causa del costo degli utensili impiegati nelle operazioni di taglio degli elettrodi. Il taglio laser è una tecnologia già applicata in molti settori della lavorazione di precisione di leghe metalliche e può quindi rappresentare un'alternativa al taglio tradizionale anche per gli elettrodi per batterie al litio [5-7].

In una prima serie di prove, catodo e anodo sono stati esposti al fascio di un laser pulsato (lunghezza d'onda 1064 nm, impulsi di durata variabile tra 4 e 200 ns). Grazie alla microscopia Raman è stato possibile studiare le trasformazioni strutturali subite dalla fase attiva di LFP nella zona interessata dal fascio laser e in quella adiacente (zona termicamente influenzata, HAZ). Come illustrato nella figura 1, attraverso la registrazione di "line maps" è possibile misurare la larghezza della HAZ. In particolare, nel caso del LFP che ha la struttura dell'olivina, la scomparsa del picco a 951 cm^{-1} indica una trasformazione strutturale del LFP per dare una diversa struttura meno o non più attiva dal punto di vista elettrochimico.

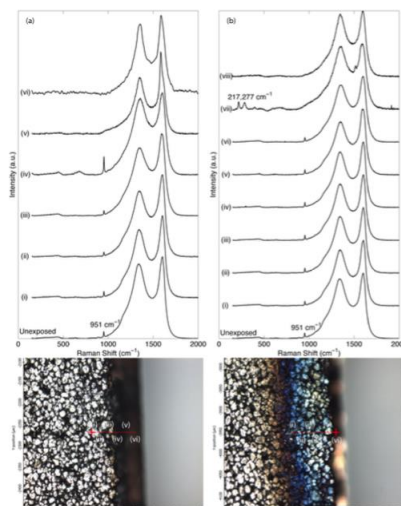


Figura 1. Mappe Raman delle aree adiacenti al bordo tagliato

In una seconda serie di prove, gli stessi elettrodi sono stati tagliati con un laser industriale, a velocità di lavorazione di 1 m/s, ovvero valori compatibili con le esigenze di un processo di taglio industriale.

Nelle due serie di esperimenti condotti in condizioni molto diverse tra loro, è stato osservato che la HAZ è limitata a poche decine di micron dalla linea descritta dal fascio laser. Con la microscopia Raman è stato possibile individuare le principali trasformazioni chimiche subite dal LFP, in particolare l'ossidazione del Fe(II) a Fe(III) e la formazione di una diversa fase solida contenente fosfato di Li e Fe [8]. Le prove di taglio con il laser industriale hanno dimostrato che questa tecnologia può competere con la più tradizionale tecnica di taglio meccanico [9].

Bibliografia

- [1] A. Padhi, K. Nanjundaswamy, J. Goodenough *Journal of the Electrochemical Society* 144 (4) (1997) 1188-1194.
- [2] M. Takahashi, S. Tobishina, K. Takei, Y. Sakurai *Journal of Power Sources* 97-98 (2001) 508-511.
- [3] S-Y. Chung, J. Bloking, Y-M. Chiang *Nature Materials* 1 (2002) 123-128.
- [4] B. Scrosati, J. Garche *Journal of Power Sources* 195 (9) (2010) 2419-2430.
- [5] M. Luetke, V. Francke, A. Techel, T. Himmer, U. Klotzbach, A. Wetzig, E. beyer *Physics Procedia* 12B (2011) 286-291.
- [6] D. Lee, R. Patwa, H. Herfurth, J. Mazumeder *Journal of Power Sources* 210 (2012) 327-338.
- [7] D. Lee, R. Patwa, H. Herfurth, J. Mazumeder *Journal of Power Sources* 240 (2013) 368-380.
- [8] A. Lutey, M. Fiorini, A. Fortunato, A. Ascari, *Applied Surface Science* 322 (2014) 85-94.
- [9] A. Lutey, M. Fiorini, A. Fortunato, S. Carmignato *Applied Physics A* (2015) DOI 10.1007/s00339-015-9083-6

Cell behavior on 3D electrospun nanofiber mats based on a new PLLA triblock copolymer

Martina Fabbri¹, Michelina Soccio², Nadia Lotti², Andrea Munari², Rita Gamberini¹, Bianca Rimini¹, Luis García-Fernandez³, Blanca Vazquez-Lasa³, Julio San Roman³

¹Department of Sciences and Methods for Engineering, University of Modena and Reggio Emilia, Via Amendola 2, Padiglione Morselli, Reggio Emilia, Italy

²Civil, Chemical, Environmental and Materials Engineering Dept., University of Bologna, Via Terracini 28, 40131, Bologna, Italy

³ICTP-CSIC c/ Juan de la Cierva 3, 28006, Madrid, Spain.

Andrea.munari@unibo.it

Keywords: PLLA, copolymers, 3D scaffolds, biocompatibility.

Introduction

During the last decades, biodegradable materials have been studied extensively for medical applications, because they have several advantages over non degradable biomaterials, among those the not needing to remove implants and providing long term biocompatibility. The most common synthetic biodegradable polymers in medical applications are the poly(α -hydroxyacid)s, including poly(glycolic acid) (PGA), poly(lactic acid) (PLA), and polydioxanone (PDS). Poly-lactic acid is characterized by unique features of biodegradability, biocompatibility, thermoplastic processability and eco-friendliness that offer potential applications as commodity plastics, as in packaging, agricultural products, disposable materials and medical textile industry. Because of its favorable characteristics, PLA has been utilized as ecological material as well as surgical implant material and drug delivery systems, and also as porous scaffolds for the growth of neo-tissue. Various devices have been prepared from different PLA types, including degradable sutures, drug releasing microparticles, nanoparticles, and porous scaffolds for cellular applications [1].

The diversification of PLA applications is possible thanks to simple modifications of its physical-chemical structure, obtained by blending or copolymerization with other polymeric or non-polymeric components to achieve the desired behavior. In this framework, 3D mesh-like structure by electrospinning was realized, starting from new PLLA triblock copoly(ester-urethane)s previously designed and synthesized [2]. Dexamethasone is the most widely used anti-inflammatory steroid drugs, and loaded scaffolds were prepared in order to evaluate the application of these three-dimensional supports in surgeries that present the risk of tissue inflammation after implant application. The obtained scaffolds stability and dexamethasone release were investigated in physiological conditions, and the cellular toxicity and proliferation were evaluated using fibroblast of human embryonic skin (HFB), while inflammatory activity was monitored only on murine RAW 264.7 macrophages

Materials and methods

A 3D-mesh-like structure composed by areas of randomly distributed fibers and areas of aligned fibers was created employing the following electrospinning conditions. Polymer concentration: 25% in dichloromethane; flow rate: 0.015 ml/min; voltage: 15 kV; needle inner diameter: 0.50 mm; room temperature; PET mesh support. The use of a PET mesh as a support allowed us to obtain scaffolds with a specific geometry. Analysis by SEM showed that the holes of the mesh are mainly formed by random fibers, while the fibers deposited over the ridges of the mesh acquire an aligned disposition perpendicular to the filaments. The diameter of the fibers ranging from 1 μ m to 7 μ m was produced.

Results and discussion

The novel fully aliphatic copoly(ester-urethane)s have been proven suitable for the realization of 3D mesh-like structure by electrospinning without a decrement in biocompatibility (see Figure 1). At the same time, the encapsulation of an anti-inflammatory steroid drugs (Dexamethasone) it was possible.

In all cases, after 24 days in culture a cellular monolayer was observed on the surface demonstrating the biocompatibility of the three-dimensional constructs.

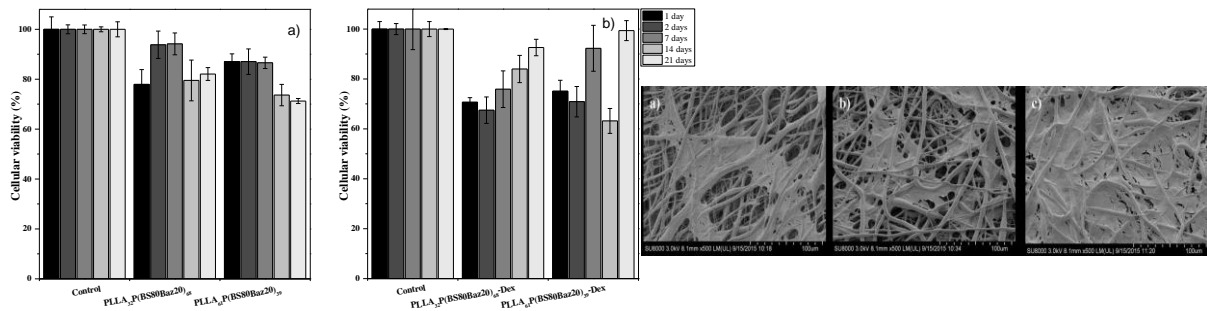


Figure 1. On the left: Alamar Blue assay (b) with or (a) without Dexamethasone. On the right: SEM analysis of PLLA triblock copolymer: (a) 24 hours cells seeding; (b) 7 days cells seeding; (c) 24 days cells seeding.

Dexamethasone released take place in the first hours: in the first 6-8 hours the 80% of the loaded drug is release. The anti-inflammatory tests shows that these fiber mats can be successfully used in the *in loco* treatment of inflammatory disorders, such as the recovery after surgery (see Figure 2).

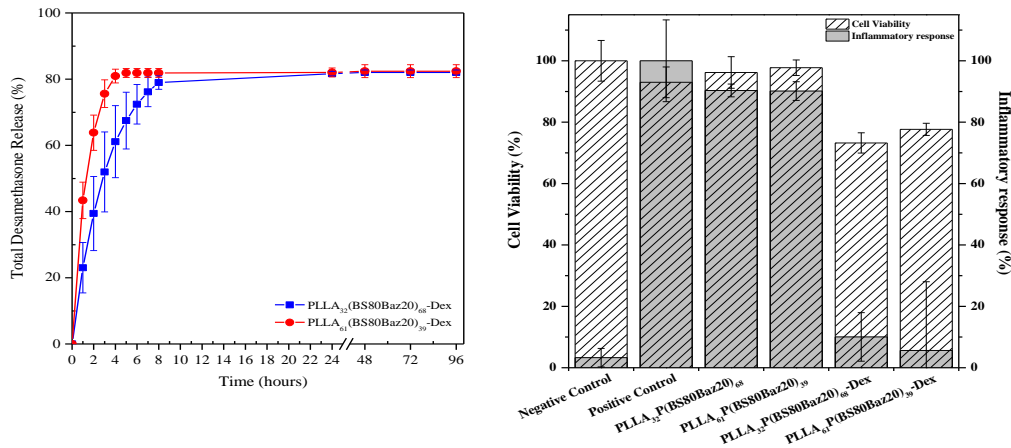


Figure 2. On the left: dexamethasone release; on the right: Anti-inflammatory assay of PLLA triblock copolymer with murine RAW 264.7 macrophages.

Bibliografia

[1] J.R.A.Lasprilla, A.R.G. Martinez, B. H. Lunelli, A. L. Jardini, R. M. Filho, *Biotechnology Advances* 30, 321–328, (2012).

[2] M. Fabbri, M. Soccio, M. Costa, N. Lotti, M. Gazzano, V. Siracusa, R. Gamberini, B. Rimini, A. Munari, L. García-Fernandez, B. Vazquez-Lasa, J. San Roman, *Polymer Degradation and Stability* <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.024>.

Strategie di rinforzo per la preparazione di poliesteri da fonti rinnovabili

Laura Sisti, Grazia Totaro, Micaela Vannini, Annamaria Celli

Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali, Università di Bologna, Via Terracini 28, 40131 Bologna Italia

laura.sisti@unibo.it

Keywords: Biopoliesteri, nano-filler, fibre vegetali, biocompositi

Introduzione

Il tema della protezione ambientale e la necessità sempre crescente di fornire valide alternative ai prodotti derivati dal petrolio hanno determinato un forte interesse rivolto allo sviluppo di polimeri provenienti da fonti naturali e biodegradabili. I poliesteri alifatici rappresentano una classe molto promettente di polimeri cosiddetti eco-friendly: in base alla loro architettura chimica presentano un'ampia varietà di proprietà fisiche, meccaniche e di biodegradabilità. Tra questi, il poli(butilene succinato) (PBS) e l'acido polilattico (PLA), grazie alle loro proprietà termiche e alle buone caratteristiche meccaniche, stanno entrando sempre più nel mercato. Attualmente la ricerca, in vista di un ampliamento delle possibili applicazioni di materiali da fonte rinnovabile, sta cercando di migliorare alcuni aspetti delle loro caratteristiche che li rendono, ad esempio, poco adatti al packaging rigido, o ad essere utilizzati come materiali ad alte prestazioni. Allo scopo di migliorarne, quindi, le performance vengono applicate diverse strategie, tra cui l'utilizzo di filler inorganici e l'utilizzo di fibre vegetali. In questa presentazione verranno mostrate entrambe queste strategie, con i principali risultati ottenuti. In particolare, come nanofillers verrà mostrato l'uso delle idrotalciti organo-modificate e del grafene. Nell'ambito, invece, delle fibre vegetali, la ricerca si è focalizzata sulla valutazione dell'uso di fibre non trattate, fibre trattate attraverso processi eco-compatibili e scarti vegetali derivanti da altri trattamenti, al fine di ridurre al minimo l'impatto ambientale delle lavorazioni.

Materiali e metodi

Nanocompositi

-Polimerizzazione *in situ*: varie percentuali di idrotalciti, sintetizzate ad hoc precedentemente [3] (LDHo), vengono utilizzate direttamente durante il processo tradizionale di polimerizzazione in due stadi del PBS a partire da 1,4-butandiolo e dimetil succinato.

-Compositi multicomponente: il grafene viene disperso elettrofilandolo con PLA. La membrana ottenuta, caricata con grafene, viene utilizzata per la preparazione, attraverso stampaggio per compressione, di compositi con PBS commerciale. Le membrane vengono inserite in strati successivi fino ad un massimo di 4 strati. Il grafene complessivamente utilizzato nel composito finale corrisponde a 120 ppm.

Compositi lignocellulosici

I compositi vengono preparati attraverso stampaggio per compressione di PBS commerciale utilizzando percentuali variabili di fibra lignocellulosica non trattata (cocco, sisal, bagassa, curaua e canapa). La canapa viene utilizzata anche dopo averla sottoposta ad un trattamento microbiologico specifico (retting).

I compositi preparati con gli scarti della lavorazione del riso vengono mescolati in Brabender con il PBS commerciale in percentuale variabile.

Risultati e discussione

Le idrotalciti [1,2] sono materiali inorganici naturali costituiti da miscele di idrossidi lamellari contenenti anioni scambiabili nella regione fra gli strati. Sono utilizzate nei nanocompositi a matrice polimerica poiché presentano notevoli vantaggi, quali facilità di sintesi e di funzionalizzazione, elevata purezza, cristallinità, possibilità di controllo della dimensione delle particelle, composizione chimica modulabile ed elevata biocompatibilità. Questi vantaggi sono stati sfruttati nella preparazione di bionanocompositi attraverso la polimerizzazione *in situ* per ottenere materiali con maggiore viscosità in fuso e migliori proprietà meccaniche (Tabella 1).

Campione	Proprietà a trazione		Proprietà a flessione	
	Sforzo massimo (MPa)	Deformazione a rottura (%)	Sforzo massimo (MPa)	Deformazione a rottura (%)
PBS	25.2 ± 0.5	4.6 ± 0.2	36.5 ± 2.4	4.9 ± 0.5
PBS+3wt% LDHo	32.7 ± 1.4	9.1 ± 1.2	46.5 ± 0.5	8.4 ± 0.5

Tabella 1. Proprietà meccaniche del PBS e del composito PBS – idrotalcite organo modificata (LDHo)

Il grafene, attualmente al centro di numerosi studi, è stato utilizzato per la preparazione di materiali elettrofilati di PLA, che successivamente sono stati utilizzati come rinforzo per il PBS per la preparazione di compositi multicomponenti [3]. Il miglioramento in resistenza a trazione ottenuto è stato del 21% con 120 ppm di grafene. In Fig. 1a è mostrata un'immagine SEM del nanocomposito risultante.

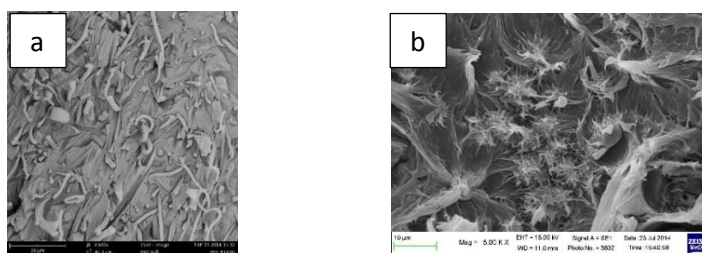


Figura 1. a) Immagine SEM: PBS – PLA/grafene; b) Immagine SEM: PBS – 10 wt% riso

Parallelamente all'uso di nanocariche, sempre utilizzando come matrice il PBS, sono stati preparati compositi rinforzati per stampaggio a compressione a base di fibre lunghe di bagassa, cocco, sisal e curaua non trattate [4,5]. Le analisi condotte hanno mostrato un'ottima adesione del PBS a curaua e sisal, caratteristica che ha portato a migliori prestazioni meccaniche, dovute anche al maggior contenuto di cellulosa di queste due fibre. Allo stesso modo sono stati preparati campioni con canapa tal quale e trattata attraverso un trattamento microbiologico accelerato, che ha permesso l'ottenimento di materiali complessivamente più rinforzati dal punto di vista meccanico, grazie alla maggiore bagnabilità delle fibre [6].

Infine sono stati utilizzati scarti della lavorazione del riso per il compounding in fuso con PBS. L'analisi meccanica ha mostrato un potenziale effetto di rinforzo di questa bio-massa evidenziandone il possibile uso nei biocompositi (Fig. 1b).

Bibliografia

- [1] L. Sisti, G. Totaro, M. Fiorini, A. Celli, C. Coelho, M. Hennous, V. Verney, F. Leroux, *J. Appl. Polym. Sci.*, 130, 1931-194, (2013)
- [2] G. Totaro, L. Sisti, A. Celli, H. Askanian, V. Verney, F. Leroux, *RSC Advances*, 6, 4780-4790, (2016)
- [3] L. Sisti, J. Belari, L. Mazzocchetti, G. Totaro, M. Vannini, L. Giorgini, A. Zucchelli, A. Celli, *Polymer Testing* 50, 283-291, (2016)
- [4] E. Frollini, N. Bartolucci, L. Sisti, A. Celli, *Ind Crops Prod*, 45, 160-169, (2013)
- [5] E. Frollini, N. Bartolucci, L. Sisti, A. Celli, *Polymer Testing* 45, 168-173, (2015)
- [6] L. Sisti, G. Totaro, M. Vannini, P. Fabbri, S. Kalia, A. Zatta, A. Celli, *Polymer Testing*, 81, 56-65 (2016)

Nucleofilicità, Stabilità e Legame Idrogeno di Carbeni N-Eterociclici da Sali di Azolio. Voltammetria Ciclica e Calcoli Ab-Initio

Isabella Chiarotto, Marta Feroci, Fabrizio Gala, Achille Inesi, Luigi Ornano, Giuseppe Zollo

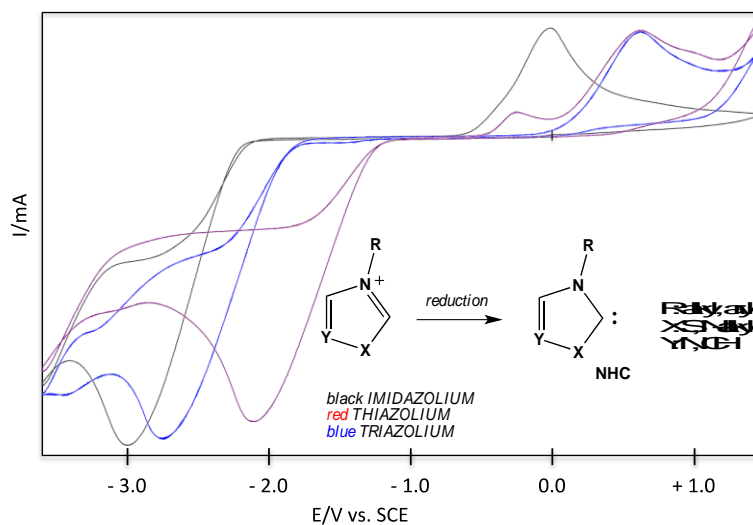
Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria, Sapienza Università di Roma, via Castro Laurenziano, 7, I-00161, Roma

isabella.chiarotto@uniroma1.it

Keywords: carbeni N-eterociclici, voltammetria ciclica, legame idrogeno, calcoli ab-initio

Introduzione

I carbeni N-eterociclici (NHCs) sono molecole neutre che riscuotono molto interesse in virtù del loro utilizzo come leganti in organometallica, come catalizzatori in reazioni nucleofile, in organocatalisi [1]. Data la sua possibile instabilità, generalmente il NHC è generato in situ dalla deprotonazione del sale di azolio corrispondente. La procedura può essere sia chimica sia elettrochimica; con quest'ultima attraverso la riduzione catodica di sali di azolio (puri o in solvente organico) si ottengono i NHCs corrispondenti e idrogeno molecolare [2]



La voltammetria ciclica può dare informazioni sulla presenza (e concentrazione) di NHC in soluzione, quindi è utile per seguire la loro stabilità nel tempo. Inoltre, seguendo l'andamento del potenziale di ossidazione del NHC diversamente sostituiti si possono trarre indicazioni sulla disponibilità del doppietto (misura della nucleofilicità), mentre l'analisi del potenziale di riduzione può fornire una misura della sua acidità. D'altra parte, studi di voltammetria ciclica su NHC in presenza di acidi possono dare indicazioni sul loro comportamento come basi di Brønsted.

L'instabilità del NHC è imputabile in gran parte alla decomposizione (apertura dell'anello); questo evento sembra essere ritardato dalla presenza di un legame idrogeno, che coinvolge il doppietto del NHC, con il solvente, con il sale di azolio da cui proviene, o con altri donatori in soluzione. Un'attenta analisi sulla stabilità del NHC ottenuto da cationi di 1,3-dialchilimidazolio in presenza di differenti anioni e solventi è stata recentemente effettuata dal nostro gruppo [3-4]. Nel presente lavoro è

valutata la stabilità di NHCs derivanti da diversi sali di azolio, in assenza ed in presenza di acidi. L'importanza del legame idrogeno sulla stabilità dei NHCs è discussa e i risultati elettrochimici sono supportati da calcoli ab-initio.

Bibliografia

- [1] M.N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* 510, 485-496 (2014)
- [2] B. Gorodetsky, T. Ramnial, N.R. Branda, J.A.C. Clyburne, *Chemical Commun.* 1972-1973 (2004)
- [3] M. Feroci, I. Chiarotto, F. D'Anna, G. Forte, R. Noto, A. Inesi, *Electrochim. Acta*, 153, 122-129 (2015)
- [4] I. Chiarotto, M. Feroci, G. Forte, A. Inesi, *Electrochim. Acta*, 176, 627-635 (2015).

Reattività dell'Anione Superossido Elettrogenato nei Confronti di Chetoni e Idrossichetoni: Sintesi di Benzammidi

Isabella Chiarotto, Marta Feroci, Luigi Ornano

Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria, Sapienza Università di Roma, via Castro Laurenziano, 7, I-00161, Roma, Italia

marta.feroci@uniroma1.it

Keywords: Anione superossido elettrogenato, benzoino, benzammide, deossibenzoino

Introduzione

Le benzammidi sono molecole molto diffuse con importanti effetti biologici. Benzammidi variamente sostituite sono correntemente usate come farmaci antiemetici, procinetici, antipsicotici, antitumorali, etc.¹

Le sintesi convenzionali delle benzammidi includono la reazione del benzoil cloruro o anidride con un'ammina e l'ammidazione ossidativa delle benzaldeidi. Recentemente è stata riportata la sintesi delle benzammidi, catalizzata dal rame, a partire dal deossibenzoino in condizioni aerobiche.² In particolare questa reazione è stata condotta usando dicloruro di rame in presenza di 1,10-fenantrolina monoidrata alla temperatura of 100°C.

La riduzione elettrochimica mono-elettronica dell'ossigeno molecolare in solvente aprotico porta alla formazione dell'anione superossido.³



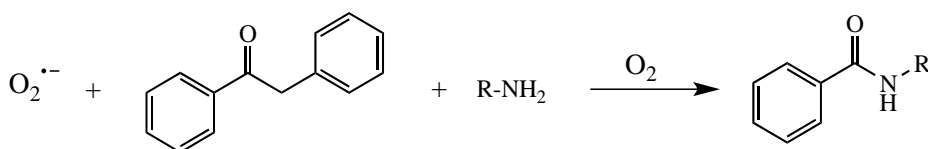
Questa specie mostra una reattività molto varia: come nucleofilo, come base, come riducente. Inoltre, in presenza della molecola genitore (ossigeno molecolare), si comporta da ossidante (in ambiente riducente, al catodo).

Materiali e metodi

Le elettrolisi sono state condotte in un sistema a celle separate, a temperatura ambiente, in atmosfera di ossigeno molecolare alla pressione di 1 atm, usando elettrodi di platino su una soluzione contenente una miscela di chetone e ammina in DMF-0.1 M TEABF₄. Dopo il passaggio di un numero prestabilito di Coulombs, le elettrolisi sono state interrotte ed i prodotti sono stati isolati dopo lavorazione standard.

Risultati e discussione

La reazione tra l'anione superossido elettrogenato e il deossibenzoino in presenza di un'ammina primaria e di ossigeno molecolare porta alla sintesi della corrispondente benzammide:



Questa reazione, nella quale si rompe un legame carbonio-carbonio con successiva o concomitante formazione di un legame carbonio-azoto, può essere attribuita al comportamento dello ione superossido come base ed al comportamento dell'ossigeno molecolare come ossidante.

Verrà presentata un'ipotesi di meccanismo di reazione, supportata dall'isolamento di intermedi di reazione e sottoprodotti; verrà inoltre descritta l'influenza dei vari parametri di reazione (numero di Faradays per mole di deossbenzoio, equivalenti of ammina, temperatura, etc.) sulla resa della benzammide.

Bibliografia

- [1] L. Pani, G. L. Gessa, *Mol. Psych.*, 7, 247-253 (2002).
- [2] W. Fan, Y. Yang, J. Lei, Q. Jiang, W. Zhou, *J. Org. Chem.*, 80, 8782-8789 (2015).
- [3] A. Curulli, M. Feroci, A. Inesi. *J. Chem. Res.* (S), 488-489 (1993); (M), 3320-3338 (1993).

New Molecules for Organic Electronics

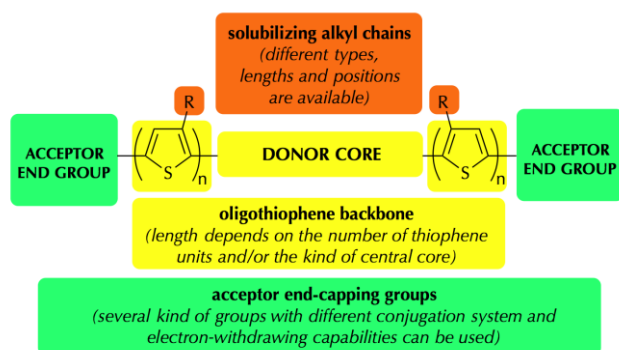
Leonardo Mattiello

Dept. of Basic and Applied Sciences for Engineering, University of Rome "La Sapienza"
Via del Castro Laurenziano 7, 00161 Rome, Italy

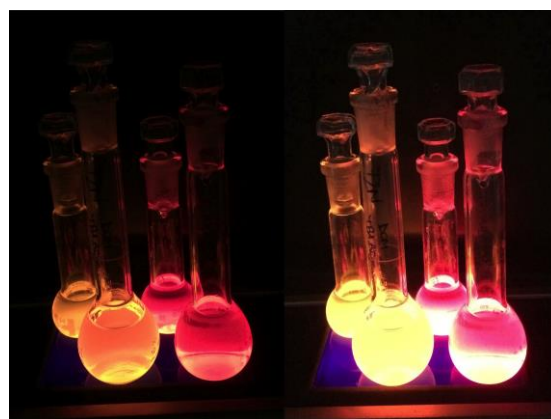
leonardo.mattiello@uniroma1.it

Keywords: organic electronics, organic photovoltaics

Compared to conjugated polymers, small molecules can offer several intrinsic advantages in organic electronics applications [1,2]. They possess well-defined chemical structures, and purity far higher with relatively simple low-cost syntheses and purification methods. Among small molecules for organic photovoltaics [3], thiophene oligomers possess extended π -electron delocalization along the backbone and are good hole-transporting materials. In general, dipolar push-pull chromophores with highly polarizable π -electron systems with donor (D) and acceptor (A) groups possess properties that result from the existence of photoinduced intramolecular charge transfers at quite low energies. Novel oligothiophene derivatives were synthesized, with different lengths (in terms of thiophene units), different solubilizing alkyl chains, different endcapping groups (with different electron-accepting properties that can help to control the tunability of the wavelength range of absorption), and with several "core" architectures: the goal is to obtain new oligothiophenes with better physicochemical, optical and electrochemical properties in order to use them as valuable low bandgap donor materials in organic solar cells [4].



Oligothiophene A-D-A architecture



Oligothiophene solutions under UV light at 254 nm (left) and 365 nm (right)

References

- [1] K. Müllen, G. Wegner (Editors), "Electronic Materials: The Oligomer Approach" Wiley-VCH (2008).
- [2] L. Mattiello; G. Fioravanti; L. Rampazzo. Patents Property of Merck. JP2005538999 (2005); CN100338022 (2007); KR100969179 (2010); EP1534661 (2011); US8188462 (2012).
- [3] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 2020–2067, (2012).
- [4] F. Gala, L. Mattiello, F. Brunetti, G. Zollo, *J. Chem. Phys.* 144, 084310 (2016).

P45

Spinning Disk Reactor technique for the synthesis of nano metric sulfur powder for lithium batteries

M. Pasquali, G. Tarquini, F. Scaramuzzo and A. Dell'era

Università di Roma "La Sapienza"
Dip. Di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria

Abstract: In questo lavoro è stato eseguito un confronto delle caratteristiche morfologiche e le proprietà elettrochimiche in batterie al litio di elettrodi a base di zolfo colloidale ottenuti in laboratorio mediante precipitazione chimica tradizionale da soluzione acquosa e mediante l'uso di un reattore a disco ruotante (Spinning Disk Reactor).

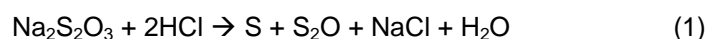
Introduzione: Nel corso degli ultimi anni diversi metodi sono stati utilizzati per la produzione di nanoparticelle di zolfo [1]-[4] tra questi il metodo della microemulsione è uno dei più importanti [5]. L'intero processo avviene a temperatura ambiente e in soluzione acquosa per reazione chimica tra tiosolfato di sodio e acido cloridrico in diverse condizioni fluidodinamiche.

In generale la preparazione di zolfo colloidale ha molti vantaggi come basso costo dei reagenti e l'uso di soluzioni acquose. I limiti di tale procedura sono rappresentati da una scarsa resa e la difficoltà di produrre particelle su scala nanometrica. Al fine di ottenere particelle sub-micrometriche, si devono utilizzare soluzioni molto diluite in modo da evitare l'agglomerazione. È stato dimostrato [5] che è possibile ottenere nanoparticelle di zolfo con un diametro medio di circa 200 nm da soluzioni acquose 5 mM di tiosolfato di sodio e una quantità stechiometrica di acido cloridrico. Utilizzando differenti condizioni fluidodinamiche, come l'uso del reattore a disco rotante (Spinning Disk Reactor) è possibile sintetizzare particelle monodisperse di zolfo nanometrico. L'uso dello SDR consiste essenzialmente di un disco rotante posto orizzontalmente e confinato in un contenitore cilindrico. I reagenti, introdotti nel centro del disco, sono spinti rapidamente verso l'esterno dalla forza centrifuga. In questo modo, un sottile film liquido si forma sulla superficie del disco mentre il tempo di permanenza è minimo. Dopo la miscelazione ottenuta con l'SDR, la soluzione finale termina in un bacino di raccolta alla base del cilindro e successivamente seccata. L'uso del SDR presenta una serie di vantaggi che possono essere riassunti come segue:

- Le condizioni di micromixing sono ottenute nel film liquido che scorre sulla superficie del disco utilizzando l'energia centrifuga;
- il tempo di permanenza ridotta limita la crescita delle particelle dopo la nucleazione consentendo la produzione di particelle con dimensioni nanometriche;
- l'uso di soluzioni concentrate consente di ottenere rese elevate;
- La sintesi tramite SDR è un processo continuo e può essere facilmente scalabile per applicazioni industriali.

In questo lavoro abbiamo mostrato in particolare che utilizzando il SDR in diverse condizioni fluidodinamiche, è possibile ottenere lo zolfo monodisperso di dimensioni nanometriche con prestazioni elettrochimiche superiori, quando viene usato come materiale attivo nelle batterie al litio rispetto allo zolfo colloidale.

Sintesi e Caratterizzazione morfologica dello zolfo. La reazione di preparazione dello zolfo colloidale (SC) può essere scritta nel seguente modo:



La concentrazione dei reagenti sembra essere uno degli aspetti più importanti per controllare la dimensione finale delle particelle. Le soluzioni concentrate di tiosolfato di sodio, provoca la crescita eccessiva delle particelle dovuta all'agglomerazione mentre l'uso di soluzioni diluite non permettono di ottenere rese accettabili.

La sintesi delle nanoparticelle di zolfo mediante SDR consiste in una pompa programmata nella portata che trasferisce la soluzione dei precursori della reazione (1) allo SDR che è stato impostato ad una velocità di rotazione di 1200 rpm.

Per stimare la dimensione delle particelle è stato prelevato un campione di soluzione contenente il materiale ottenuto tramite SC ed e un campione ottenuto dallo SDR ed è stata fatta l'analisi mediante il Dynamyc Light Scattering (DLS). L'analisi morfologica al SEM dei due campioni conferma tale differenza Figure 2 e 3.

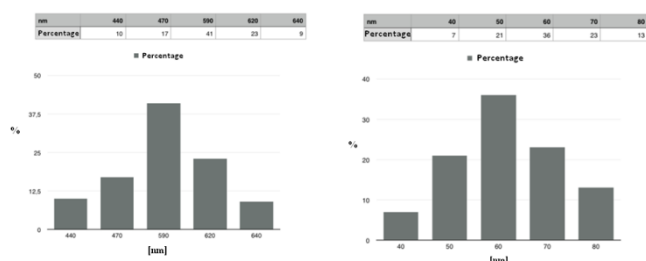


Fig.1: Distribuzione delle dimensioni delle particelle, ottenuta mediante il Dynamyc Light Scattering (DLS) del campione di zolfo colloidale a sinistra e ottenuto con SDR a destra

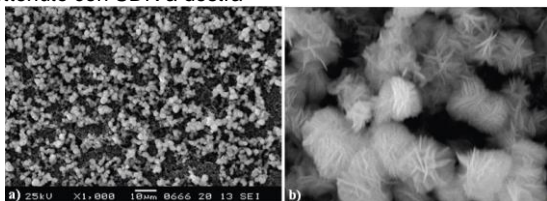


Fig. 2: Immagine SEM del campione ottenuto dalla soluzione colloidale di zolfo a) è un suo ingrandimento b)

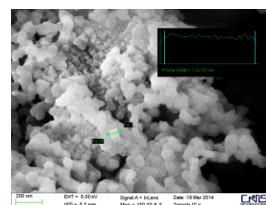


Fig. 3: Immagine SEM del campione ottenuto mediante SDR, nella figura è riportata la misura di una particella e il suo valore è di 82.87 nm.

Caratterizzazione elettrochimica in celle con anodo di litio. Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state fatte usando delle celle a T con litio metallico come anodo e LTFSI (trifluorometanesulfonylimide) in DME-DEGDME (dimetossietano-diethyleneglycol dimethylether) 1:1 in volume come elettrolita. Tutti i test sono stati eseguiti ciclando galvanostaticamente la pila tra 1.6 al 2,8 V.

La più alta capacità del campione preparato con SDR dimostra l'efficacia dell'utilizzo di materiali nanostrutturati di zolfo per la cella Li-S. Da una ciclazione prolungata a C/10 si è ottenuto che i due materiali diminuiscono la loro capacità fino al 20° ciclo dopodiché i valori si attestano rispettivamente a 22 mAh/g per il materiale ottenuto con l'SC e 70 mAh/g per il materiale ottenuto con l'SDC.

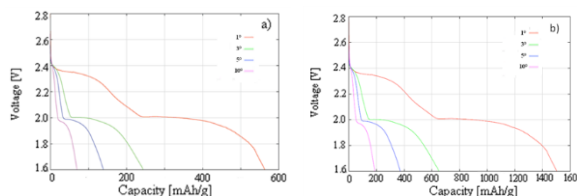


Fig. 4: Curve di scarica a C/10 per il campione ottenuto mediante SC a) e ottenuto con l'SDR b).

Conclusioni: Le nanoparticelle ottenute con la tecnica SDR hanno un diametro medio di circa 60 nm (10 volte minore delle particelle SC. Il confronto tra i due materiali evidenzia come il materiale ottenuto con la tecnica SDR manifesta prestazioni elettrochimiche migliori e una capacità, che dopo 100 cicli, è tre volte maggiore di quella ottenuta con le particelle SC. Entrambi i materiali hanno comunque prestazioni ancora insufficienti per applicazioni in batterie Li/S.

Riferimenti:

- [1] A.S. Deshpande, R.B. Khomane, B.K. Vaidya, R.M. Joshi, A.S. Harle, B.D. Kulkarni, *Nanoscale* es. Lett. 3 (2008) 221.
- [2] Y. Guo, J. Zhao, S. Yang, K. Yu, Z. Wang, H. Zhang, *Powder Technol.* 162 (2006) 83
- [3] Y. Guo, Y. Deng, J. Zhao, Z. Wang, H. Zhang, *Acta Chim. Sin.* 63 (2005) 337 (in Chinese)
- [4] X.Y. Xie, W.J. Zheng, Y. Bai, J. Liu, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1374.
- [5] Rajib Ghosh Chaudhuri, Santanu Paria, *Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions*

P46

Sintesi via sol-gel di ibridi a base di SiO₂ contenenti elevate percentuali di PEG: Studio del comportamento termico, caratterizzazione chimica e biologica

Stefano Vecchio Cipriotti¹, Flavia Bollino², Elisabetta Tranquillo² e Michelina Catauro²

¹Department of Basic and Applied Science for Engineering, Sapienza University of Rome, Via del Castro Laurenziano 7, Building RM017, I-00161 Rome, Italy

²Department of Industrial and Information Engineering, Second University of Naples, Via Roma 29, 81031 Aversa Italy

stefano.vecchio@uniroma1.it

Keywords: sol-gel; ibridi organico-inorganici nanocompositi; bioattività; biocompatibilità

Introduzione

La tecnica sol-gel è un metodo di sintesi chimica svolto a basse temperature per la produzione di materiali vetrosi. La bassa temperatura richiesta dal processo combinata all'elevata omogeneità del sol iniziale, rendono questa tecnica ideale per la fabbricazione di ibridi organico-inorganici nanocompositi attraverso l'incorporazione di molecole termolabili all'interno di matrici vetrose. Nel presente lavoro, sono stati sintetizzati ibridi organico-inorganici costituiti da una matrice inorganica di SiO₂ contenente un'elevata quantità di polietilenglicole (PEG), un polimero biocompatibile. Il comportamento termico dei gel ottenuti è stato studiato mediante analisi termica simultanea TG/DTA per stabilire le migliori condizioni con cui effettuare il trattamento termico necessario dopo il processo di gelificazione. I materiali sono stati, inoltre, caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR e microscopia SEM. Infine è stata valutata la loro bioattività e citotossicità per valutare la possibilità di utilizzo in ambito biomedico [1].

Materiali e metodi

Ibridi organico-inorganici SiO₂/PEG, differenti per il contenuto di PEG (60 e 70% in peso), sono stati sintetizzati utilizzando la tecnica sol-gel. Il tetraetilortosilicato (TEOS) è stato impiegato come precursore della matrice inorganica. Successivamente il polietilenglicole (Mn=400) disciolto in etanolo è stato aggiunto al sol di silice. Dopo la gelificazione è stato studiato il comportamento termico dei gel ottenuti mediante analisi TG/DTA utilizzando un analizzatore termico simultaneo Stanton Redcroft STA-1500 in atmosfera inerte di Ar nel range 10-750 °C. La struttura chimica dei materiali ottenuti è stata analizzata utilizzando uno spettrometro FT-IR Prestige 21 (Shimadzu), mentre la loro morfologia è stata osservata al microscopio elettronico a scansione (SEM, Quanta 200, FEI). La bioattività dei materiali è stata valutata immergendo i campioni per 21 giorni in una soluzione simulante il fluido biologico (SBF) a 37°C. La formazione di idrossiapatite sulla loro superficie è stata provata analizzando i campioni rimossi dall'SBF con le tecniche FTIR e il SEM/EDX. La citotossicità è stata valutata utilizzando il saggio del WST-8 su fibroblasti murini NIH 3T3 (ATCC, USA) messi a contatto con i materiali per 24h.

Risultati e discussione

La termanalisi TG/DTA (Figura 1) ha rilevato che i materiali, fino a 200°C, subiscono un processo di disidratazione in due fasi e mostrano un comportamento identico. Nell'intervallo 200-400°C, sono osservati tre diversi effetti esotermici, accompagnati da perdite in peso di circa 35 e 58% rispettivamente per i materiali contenenti 60 e 70% di PEG. In tale intervallo avviene simultaneamente la degradazione dei nitrati e del polimero che termina a 600°C.

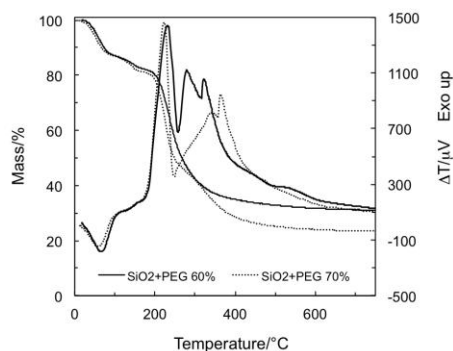


Figura 1. TG/DTA dei due materiali ibridi.

Gli spettri FTIR di tutti i materiali sono stati confrontati con quelli del PEG puro (figura 2). Gli spettri dei materiali ibridi SiO₂/PEG (curve b e c) mostrano tutti i segnali tipici dell'SiO₂ (curva a). Sono, inoltre, visibili alcuni picchi del polimero la cui intensità aumenta con la quantità di PEG (stretching e bending dei C-H a 2918-2879 cm⁻¹ e 1471-1456 cm⁻¹). Inoltre, si osserva un cambiamento di forma della banda degli -OH e dei gruppi Si-OH che suggerisce il coinvolgimento di tali gruppi in legami a idrogeno con le catene polimeriche.

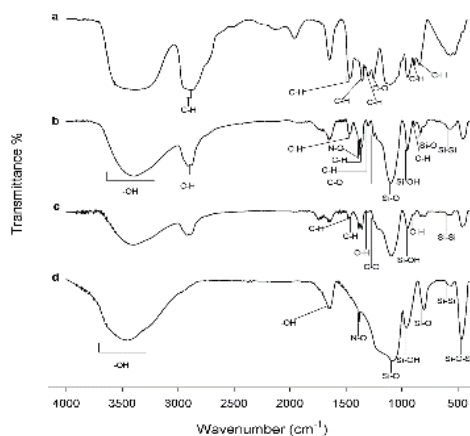


Figura 2. Spettro FTIR di a) PEG puro; b) SiO₂ + PEG 70%; c) SiO₂ + PEG 60%; d) SiO₂

Le micrografie SEM non mostrano differenze significative tra i diversi materiali. Essi appaiono tutti omogenei e nanostrutturati. Dopo 21 giorni di immersione in SBF, l'analisi SEM ha rilevato la formazione di globuli sulla superficie dei materiali (figura 3) e la microanalisi EDS ha permesso di identificarli come idrossiapatite, poiché il rapporto atomico Ca/P è 1,6 coerentemente con la formula chimica del minerale.

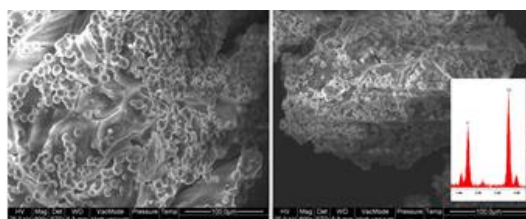


Figura 3. SEM dei materiali dopo immersione in SBF per 21 giorni e spettro EDS dei globuli.

Il saggio di citotossicità mostra che le cellule in presenza dei materiali sono più vitali rispetto alle cellule di controllo. I migliori risultati sono stati ottenuti per materiali contenenti il 70% di PEG, probabilmente a causa di un parziale rilascio di polimero.

Bibliografia

- [1] M. Catauro, R.A. Renella, F. Papale, S. Vecchio Cipriotti, *Materials Science and Engineering C*, 61, 51-55, (2016)

P47

Photochemistry of iodides of hetero-analogues of 2-styryl- and 2,6-distyryl-(1-methylpyridinium)

Giuseppe Consiglio, Salvatore Failla,¹ Cosimo G. Fortuna,¹ Anna Spalletti²

¹Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, 95125 Catania, Italy

²Dipartimento di Chimica, Università di Perugia, 06123 Perugia, Italy

sfailla@dii.unict.it

Keywords: Push-pull compounds, 1,2-diarylethenes, DNA interaction.

Push-pull compounds such as 1,2-diarylethene analogues bearing quaternized pyridine or imidazole donor group at one side and a π -excessive pentatomic group (acceptor) at the other side, can have interesting applications in optoelectronics[1] and in the tumor therapy.[2,3]

The relaxation properties of the excited states of some trans-1,2-diarylethene or all-trans-1,4-distyrylbenzene analogues, where one aryl group is a methylpyridinium or dimethylimidazolium group and the other one is a phenyl, furyl or pyrrolyl group, have been investigated in buffered aqueous solution. Their behaviour was compared with that of thiophene analogues previously investigated.[4] All these compounds generally undergo efficient trans \rightarrow cis photoisomerization with high quantum yields while the yield of the radiative deactivation is very small at room temperature.

Some experiments on the interactions with DNA, which might affect the cell metabolism, showed a modest binding affinity for the compounds with one ethenic bond and two aromatic rings. The complexation constant increases substantially in compounds with two ethenic bonds (three aromatic rings) and in the halogen-substituted compounds. The formation of ligand-DNA complexes affects only slightly the competition of the radiative/reactive relaxation from the lowest excited singlet state.

Bibliografia

- [1] S. Bradamante, A. Facchetti, G. A. Pagani, *J. Phys. Org. Chem.* 10 (1997) 514.
- [2] B. Juskowiak, M. Chudak, *Photochem. Photobiol.* 79 (2004) 137.
- [3] V. Barresi, D. F. Condorelli, C. G. Fortuna, G. Musumarra, S. Scirè, *Bioorg. Med. Chem.* 10 (2002) 2899.
- [4] E. Marri, U. Mazzucato, C. G. Fortuna, G. Musumarra, A. Spalletti, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 179 (2006) 314.

Aggregates of defined stereochemical scaffolds: aggregation of Schiff-base zinc(II) complexes derived from *trans*-1,2-diaminocyclohexane

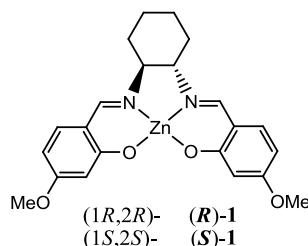
Giuseppe Consiglio, Ivan Pietro Oliveri, Santo Di Bella, Salvatore Failla,
and Paolo Finocchiaro

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, I-95125 Catania, Italy

sfailla@dii.unict.it

Keywords: Zn(II) salen complexes, Molecular aggregation, Chiral helicites

Bis(salicylaldiminato) zinc(II) Schiff-base complexes have recently been investigated for their interesting aggregation properties. In fact, these Lewis acidic complexes aggregate via intermolecular Zn...O interactions, either in solution of non-coordinating solvents or in the solid state, giving a variety of supramolecular structures [1-3] and self-assembled nanostructures [4]. To further probe the effect of the bridging diamine upon the aggregation properties of such complexes, here we report a study in solution, through detailed ¹H NMR, DOSY NMR, and optical spectroscopic investigations, of some Zn(II) Schiff-base complexes derived from the chiral *trans*-1,2-diaminocyclohexane.



¹H NMR data in CDCl₃ solution at relatively high concentrations suggest the existence of three different species, **1A-C**, the first of which is predominant. While **1B** and **1C** are characterized as dimeric species, **1A** is consistent with an oligomeric species containing about 20 monomeric units. Heating or after standing chloroform solutions of **1** all species are irreversibly converted into **1C**. The isolated (*R*)-**1C** and (*S*)-**1C** products are characterized as a Zn₂L₂ species having distinct optical absorption and CD features compared to those of chloroform solutions of (*R*)-**1** and (*S*)-**1**. Chloroform solutions of **1C** are very stable and hardly disaggregable. Overall these data suggested to propose for Zn₂L₂ an helicate structure with a tetrahedral coordination around the Zn(II) metal ion, as a consequence of the rigid stereochemistry of the *trans*-1,2-diaminocyclohexane chelate bridge. This proposed structure explains the unusual spectroscopic properties observed for (*R*)-**1C** and (*S*)-**1C** and their Lewis acidity. In particular, the tetrahedral coordination around the Zn(II) ions fulfilling the coordination sphere of the metal centers reduces their Lewis acidic character.

References

- [1] G. Consiglio, S. Failla, P. Finocchiaro, I. P. Oliveri, S. Di Bella, *Inorg. Chem.*, **51**, 8409, (2012).
- [2] G. Consiglio, S. Failla, P. Finocchiaro, I. P. Oliveri, S. Di Bella, *Dalton Trans.*, **41**, 387, (2012).
- [3] G. Consiglio, I. P. Oliveri, F. Punzo, A. L. Thompson, S. Di Bella, S. Failla, *Dalton Trans.*, **44**, 13040, (2015).
- [4] I. P. Oliveri, S. Failla, G. Malandrino, S. Di Bella, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 15335, (2013).

P49

Standardizzazione della misura di tensioni residue in film sottili con tecniche innovative e tradizionali: progetto ISTRESS

Laura E. Depero¹, Mariangiola Brisotto¹, Marcello Gelfi¹, Marco Sebastiani³

¹Department of Mechanical and Industrial Engineering, INSTM Unit, University of Brescia

²Department of Materials Engineering, University of Roma Tre

laura.depero@unibs.it

Keywords: Tensioni residue, film sottili, XRD2, FIB, DRAST.

Introduzione

Gli stress residui derivanti da fasi di produzione o di trasformazione possono limitare le prestazioni e ridurre considerevolmente la durata dei materiali nanostrutturati, film sottili, rivestimenti e MEMS.

Le tecniche consolidate per la loro misura su scala micrometrica hanno forti limitazioni di risoluzione spaziale e di valutazione dello spessore che sono fondamentali per lo studio di questi materiali e microdispositivi.

Per superare questi limiti è stata proposta una tecnica innovativa, recentemente sviluppata presso l'Università di Roma Tre, basata sulla rimozione controllata di materiale di dimensioni micrometriche, realizzata tramite microscopio a fascio ionico focalizzato FIB [1].

Nel progetto FP7, denominato ISTRESS, è stato costituito un consorzio europeo formato da centri di ricerca universitari e aziende, per la validazione e la standardizzazione di questo protocollo di misura anche attraverso la validazione con le tradizionali tecniche non distruttive di misura delle tensioni residue.

L'unità di Ricerca di Brescia coinvolge i gruppi di Chimica per le Tecnologie e di Metallurgia del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale e nel progetto è responsabile della valutazione delle tensioni residue con la tecnica tradizionale di diffrazione a raggi X e della loro correlazione con le proprietà strutturali e microstrutturali dei materiali.

Questa tecnica ha il vantaggio di essere non distruttiva e adatta ai film sottili perché possiede una buona sensibilità alla superficie. D'altro canto, può valutare le sollecitazioni solo nei materiali cristallini e i suoi risultati possono diventare critici in presenza di tessitura o di gradienti di stress elevati, che spesso si verificano nei film sottili [2].

In questi casi, il metodo XRD classico di misura delle tensioni residue, noto come "metodo del $\sin^2\psi$ ", può determinare forti deviazioni dalla linearità ma può essere sostituito dal metodo DRAST (Debye Rings Analysis for Stress) [3] basato sull'analisi della deformazione degli anelli di Debye.

Per ulteriori informazioni sul progetto: www.stm.uniroma3.it/iSTRESS/

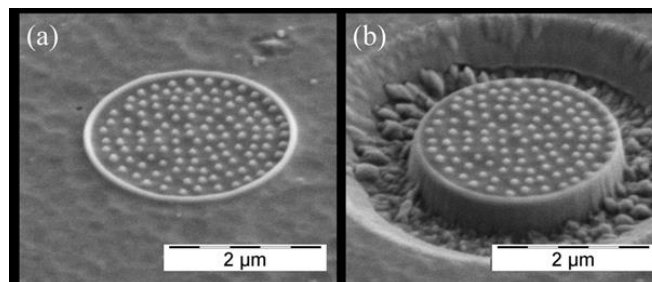


Figura. 1 : immagini SEM acquisite prima e dopo la microfresatura .

Materiali e metodi

Le immagini XRD² dei campioni del Round Robin del progetto sono state raccolte da un microdiffrattometro D / max- RAPID della Rigaku. con radiazioni Cu K α . Il fascio incidente è stato collimato fino al diametro di 0,3 e l'angolo incidente è stato fissato a 15 °.

La valutazione delle tensioni residue è stata effettuata utilizzando il metodo DRAST, confrontando poi i valori di stress ottenuti con la tecnica FIB.

I campioni analizzati, denominati C01 e C02, hanno un film di TiN, mentre i multilayer C03 e C04 sono costituiti da Ti-Pt e Ti-Pt-Au.

Risultati e discussione

L'analisi microstrutturale dei campioni C01 e C02 con riporto di TiN mostra un'elevata orientazione preferenziale lungo la direzione <111>. Il valore di stress, data la tessitura del film, è stata ricavata utilizzando il metodo DRAST studiando l'anello (111).

I valori di stress sono stati confrontati con quelli ottenuti utilizzando uno strumento Seifert e il metodo χ per l'analisi dello stress, studiando i picchi 111 e 422.

Il confronto dei risultati (Tab. 1) mostra un buon accordo tra i valori trovati con i due diversi metodi e indica che il campione C01 è leggermente più stressato del C02.

campione	DRAST (111) MPa	X-mode (111) MPa	X-mode (422) MPa
C01	-1080	-940	-1014
C02	-948	-920	-944

Tabella. 1 : valori di stress ottenuti con due metodi utilizzando la tecnica XRD

Anche i valori di stress ottenuti sui campioni multilayer di Ti-Pt e Ti-Pt-Au utilizzando la tecnica XRD tradizionale confrontata con la tecnica innovativa FIB mostrano un buon accordo (Tab. 2) [4].

campione	UNIBS-XRD-DRAST (MPa)		UNIROMATRE-FIB (MPa)	
	Au	Pt	Au	Pt
C03	-	+899	-	+784
C04	+288	+837	+228	+1104

Tabella. 2 : valori di stress ottenuti con la tecnica tradizionale XRD e innovativa FIB

I risultati ottenuti dal progetto ISTRESS nella valutazione, standardizzazione e modellazione della distribuzione delle tensioni residue su scala sub micrometrica forniranno alle aziende tecnologie abilitanti per la progettazione e la produzione efficiente di micro-dispositivi innovativi con migliori prestazioni e una riduzione dei costi di sviluppo.

Bibliografia

- [1] A.M. Korsunsky, M. Sebastiani, E. Bemporad, "Residual stress evaluation at the micrometer scale: Analysis of thin coatings by FIB milling and digital image correlation", *Surf. Coat. Technol*, 205, 2393–2403, (2010)
- [2] U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A.C. Vermeulen, E.J. Mittemeijer, "Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction" *J. Appl. Cryst.*, 38, 1–29, (2005)
- [3] M. Gelfi, E. Bontempi, R. Roberti, and L. E. Depero, "X-ray diffraction Debye Ring Analysis for STress measurement (DRAST): a new method to evaluate residual stresses", *Acta Mater.* 52-3 (2004) 583-589
- [4] E. Bemporad, M. Brisotto, L.E. Depero, M. Gelfi, A.M. Korsunsky, A.J.G. Lunt, M. Sebastiani, "A critical comparison between XRD and FIB residual stress measurement techniques in thin films", *Thin Solid Films*, 572, 224-231, (2014)

P50

Spettroscopia elettronica dello stato di transizione dei processi di autoionizzazione collisionale

Stefano Falcinelli¹, Marzio Rosi¹, Simonetta Cavalli², Fernando Pirani², Franco Vecchiocattivi¹

¹Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale, Università di Perugia, Via G.Duranti 93, 06125 Perugia, Italy

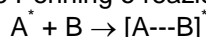
²Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy

stefano.falcinelli@unipg.it

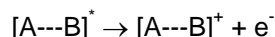
Keywords: stato di transizione, autoionizzazione collisionale, ionizzazione Penning

Introduzione

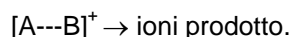
Quando una specie eccitata A^* , avente un contenuto energetico più elevato del potenziale di ionizzazione di una molecola bersaglio B, collide con essa si realizza un processo di autoionizzazione collisionale, anche noto come ionizzazione Penning o reazione di chemi-ionizzazione.



Dove A e B possono essere specie atomiche o molecolari e $[A\cdots B]^*$ è un complesso di collisione intermedio che si forma in uno stato autoionizzante e che evolverà, rilasciando la propria energia in eccesso, espellendo un elettrone



Il complesso di collisione ionico $[A\cdots B]^+$ può quindi procedere nella sua evoluzione dinamica verso la formazione delle specie ioniche finali



In generale, i processi di autoionizzazione collisionale sono d'interesse, sia da un punto di vista applicativo che fondamentale, in settori quali la chimica delle radiazioni, lo sviluppo di sorgenti laser ad eccimeri, i processi di combustione, la chimica-fisica dei plasmi, le scariche elettriche, la chimica atmosferica e l'astrochimica [1]. Varie sono le tecniche sperimentali utilizzate nello studio di queste reazioni. Esse prevedono l'utilizzo dei fasci molecolari incrociati (si studia l'evento reattivo in condizioni di singola collisione) accoppiati alle tecniche diagnostiche della spettrometria di massa (che permette rivelazione e caratterizzazione delle specie ioniche prodotte) o della spettroscopia elettronica, detta anche "Penning Ionization Electron Spectroscopy" (PIES) in grado di misurare l'energia cinetica degli elettroni emessi dal complesso di collisione $[A\cdots B]^*$ intermedio eccitato. In quest'ultimo caso, si esegue una vera e propria spettroscopia elettronica dello stato di transizione per queste reazioni che consente di ottenere importanti informazioni riguardo alla struttura elettronica, alla geometria e alle interazioni intermolecolari caratterizzanti il sistema autoionizzante. Nel nostro laboratorio siamo in grado di eseguire entrambe queste tipologie di determinazioni sperimentali [2].

Metodo sperimentale e risultati

In questo lavoro sono presentati gli spettri PIES ottenuti sperimentalmente nello studio dell'autoionizzazione collisionale di molecole idrogenate semplici, quali H_2O , H_2S e NH_3 indotta da atomi metastabili di neon $Ne(^3P_{0,2})$. Gli spettri elettronici ottenuti vengono confrontati con quelli provenienti da un calcolo teorico condotto utilizzando un metodo semiclassico sviluppato nel nostro laboratorio. Questo metodo teorico si basa sull'assunzione che, nell'evoluzione dinamica microscopica di questi processi, l'evento di ionizzazione avvenga essenzialmente al cosiddetto "turning point" della collisione (punto di massimo avvicinamento tra i due partner collisionali A^* e B). Gli spettri PIES misurati e calcolati (ad una energia di collisione media di 40 meV) per due dei tre sistemi studiati sono riportati in Figura 1, evidenziandone le rispettive differenze. Dalla Figura 1 si nota come gli spettri sperimentali, rispetto a quelli calcolati presentano uno shift negativo nella scala delle energie cinetiche elettroniche. Questo è dovuto al fatto che, se il calcolo viene effettuato assumendo un'interazione

nulla tra le particelle collidenti, si simula la condizione che si ha nella fotoionizzazione della molecola bersaglio (vedi Figura 1 – pannello in alto a sinistra e relativo allo spettro da noi misurato nella fotoionizzazione di molecole d'acqua). Al fine di poter riprodurre lo spettro elettronico nel caso dell'autoionizzazione collisionale, bisogna tenere in conto che le particelle collidenti esercitano un'interazione fra loro che, nel caso delle molecole idrogenate prese in esame, è attrattiva e piuttosto intensa. La presenza di un'interazione attrattiva che caratterizza la superficie di energia potenziale (PES) $A^+ + B$ porta inevitabilmente ad uno shift negativo nella scala delle energie cinetiche elettroniche che sarà tanto più marcato quanto maggiore sarà l'entità di tale interazione, in accordo alla teoria comunemente accettata nella descrizione della dinamica microscopica di questi processi [2,3].

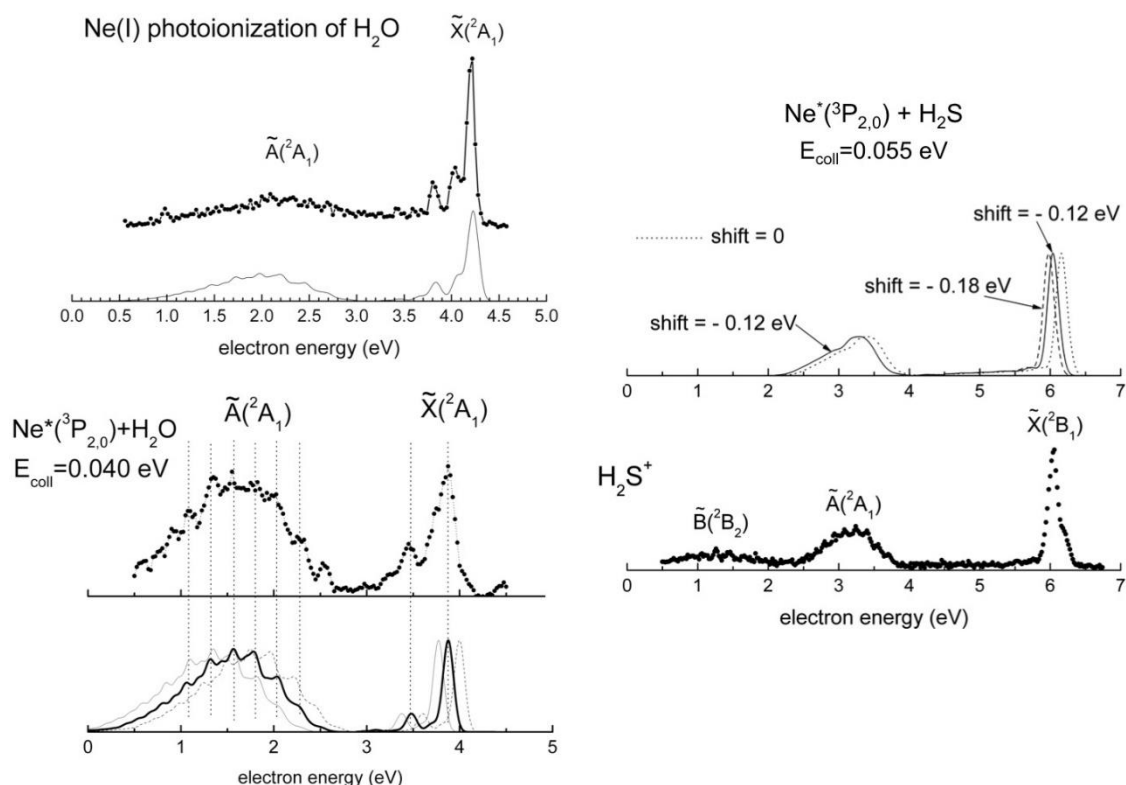


Figura 1. Spettri elettronici di fotoionizzazione e di ionizzazione Penning di molecole di H_2O e H_2S prodotti da fotoni $Ne(I)$ (73.6 and 74.4 nm) e atomi metastabili di $Ne^*(^3P_{0,2})$, rispettivamente. In Figura sono riportati in maniera comparativa sia gli spettri misurati che quelli provenienti dal calcolo teorico.

Dagli spettri di Figura 1, si può immediatamente valutare lo shift energetico negativo che caratterizza di due sistemi $Ne-H_2O$, H_2S studiati. Nel caso dell'acqua abbiamo shift negativi di -140 ± 20 per la formazione dello stato elettronico fondamentale X del complesso ionico $[Ne---H_2O^+]$ e di -300 ± 20 per il rispettivo stato elettronico eccitato A, evidenziando una natura fortemente attrattiva e anisotropa della PES relativa. Si noti che tali shift costituiscono di fatto una misura diretta della profondità della buca di potenziale caratterizzante la PES in questione [4]. Nel caso dell'acido solfidrico, invece, tali shift negativi sono meno pronunciati (essi sono riportati nel pannello di destra di Figura 1), dimostrando che la PES, in questo caso, oltre ad essere meno anisotropa, è caratterizzata da un'interazione attrattiva meno intensa. Maggiori dettagli saranno forniti nel corso della conferenza assieme ai dati sperimentali e teorici relativi al terzo sistema studiato, $Ne-NH_3$, che dimostra caratteristiche simili a quelle ottenute nell'autoionizzazione collisionale dell'acqua.

Bibliografia

- [1] S. Falcinelli, F. Pirani, F. Vecchiocattivi, *Atmosphere* 6, 299–317, (2015).
- [2] S. Falcinelli, A. Bartocci, S. Cavalli, F. Pirani, F. Vecchiocattivi, *J. Chem. Phys.* 143, 164306, (2015).
- [3] S. Falcinelli, A. Bartocci, S. Cavalli, F. Pirani, F. Vecchiocattivi, *Chem. Eur. J.* 22, 764–771 (2016).
- [4] S. Falcinelli, M. Rosi, et al. *J. Phys. Chem. A.*, in press (2016). doi:10.1021/acs.jpca.6b00795

P51

Calcoli di struttura elettronica e RRKM sulla reazione $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{OH}$

Marzio Rosi,¹ Stefano Falcinelli,¹ Nadia Balucani,² Noelia Faginas Lago,² Cecilia Ceccarelli,³ Dimitrios Skouteris⁴

¹DICA, Università degli Studi di Perugia, 06125 Perugia, Italia

²DCBB, Università degli Studi di Perugia, 06123 Perugia, Italia

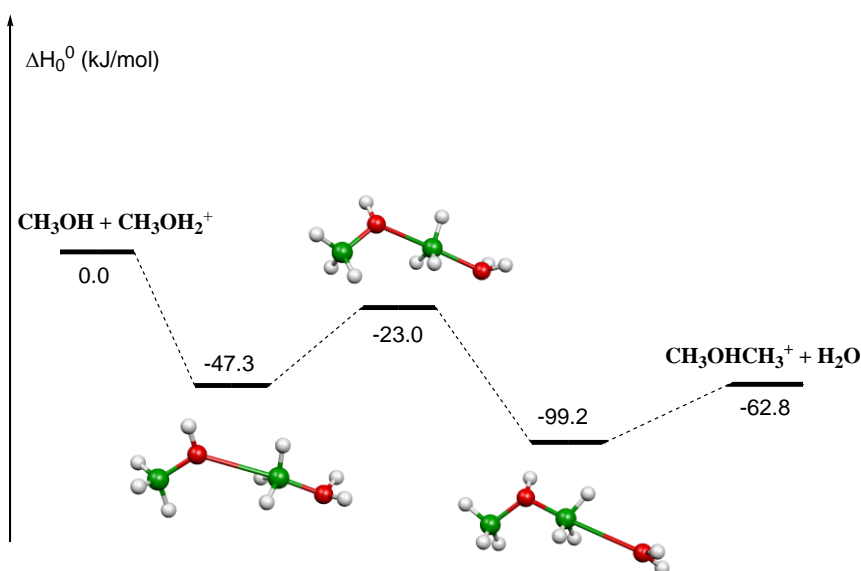
³Institute de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, 38041 Grenoble, Francia

⁴Scuola Normale Superiore, 56126 Pisa, Italia

marzio.rosi@unipg.it

Keywords: Calcoli ab initio, Astrochimica, Spazio interstellare

La reazione $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ è stata considerata per molto tempo di fondamentale importanza per la formazione di etere dimetilico gassoso nello spazio interstellare. Ciò nonostante, dopo una serie di prove sperimentali che hanno mostrato che l'etere dimetilico protonato non è in grado di formare quantità significative di etere dimetilico neutro attraverso ricombinazione elettronica [1], la reazione $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ è stata esclusa dai nuovi modelli astrochimici. Recenti lavori tuttavia hanno suggerito che la reazione di trasferimento protonico con l'ammoniaca può essere un processo sufficientemente efficiente per spiegare la presenza di CH_3OCH_3 interstellare [2]. In questo poster presentiamo uno studio teorico preliminare sulla reazione $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{OH}$, sotto riportata in forma schematica. Lo scopo è di ottenere una descrizione più accurata del sistema, poiché i vecchi dati cinetici che hanno fornito coefficienti di velocità a temperatura ambiente sono stati ottenuti in condizioni sperimentali che non consentono di escludere collisioni a tre corpi, come affermato dagli stessi autori [3].



Bibliografia

[1] M. Hamberg et al. 2010, A&A, 514, A83

[2] V. Taquet, E. S. Wirstrom, S.B. Charnley <http://arxiv.org/pdf/1602.05364.pdf>

[3] Z. Karpas, M. Meot-Ner 1989, J Phys Chem, 93, 1859

Complessi luminescenti di Eu^{3+} in acetonitrile: sensing di anioni e influenza dell'acqua

Georgina Faura¹, Fabio Piccinelli², Mattia Trevisani², Marco Leonzio², Marco Bettinelli², Andrea Melchior¹, Marilena Tolazzi¹

¹Dipartimento Politecnico di Ingegneria e Architettura, Laboratorio di Tecnologie Chimiche, Università di Udine, via Cotonificio 108, 33100 Udine, Italia.

²Laboratorio di Materiali Luminescenti, DB, Università di Verona, e INSTM, UdR Verona, Strada Le Grazie 15, 37134 Verona, Italia.

fauramunoz.georgina@spes.uniud.it

Keywords: lantanidi, sensing, anioni, luminescenza, speciazione

Introduzione

I complessi di anioni trivalenti dei lantanidi sono usati in diversi campi come la sintesi organica, la catalisi e in biomedicina [1]. Le applicazioni in campo medico sono legate alle loro proprietà luminescenti, con tempi di emissione lunghi [2] e un effetto antenna particolarmente efficiente [3].

I complessi luminescenti di Eu^{3+} vengono impiegati come sensori di anioni sia in acqua che in solventi organici. In lavori precedenti sono stati effettuati studi di speciazione e di luminescenza sui complessi di Eu^{3+} con una nuova classe di leganti derivanti da piridine e furani (Fig.1; L1, L2 e L3). Questi leganti sono di facile sintesi e caratterizzazione e sono stati utilizzati come sensori per l'anione nitrato, utilizzando come solvente acetonitrile (AN) anidro [4-7]. Nella maggior parte delle applicazioni i solventi organici non sono rigorosamente privi di acqua: diventa quindi molto importante studiare le proprietà di questi complessi in solventi organici non anidri, che rappresentano un sistema più vicino alle reali applicazioni.

In questo lavoro presentiamo uno studio sulla formazione di complessi di Eu^{3+} triflato con i leganti L1, L2 e L3 in AN non anidro (wAN), effettuata utilizzando la spettroscopia UV-Vis. Inoltre vengono investigate le proprietà di sensing per gli anioni NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- e ClO_4^- , tramite l'analisi degli spettri di luminescenza.

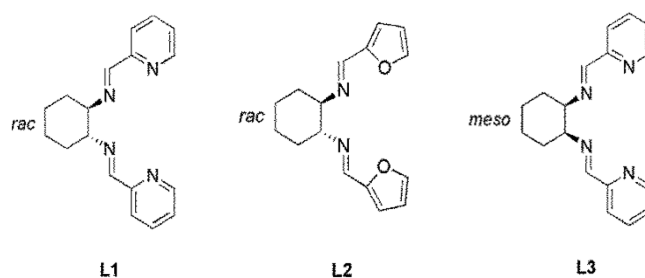


Figura 1. Leganti usati in questo lavoro.

Materiali e metodi

wAN è ottenuto per distillazione senza l'utilizzo di agenti disidratanti e la concentrazione di acqua presente in esso è stata determinata con il metodo Karl Fischer. I leganti sono ottenuti seguendo il protocollo descritto in letteratura [6].

Titolazioni spettrofotometriche

Le titolazioni UV-Vis sono state realizzate aggiungendo una soluzione di Eu^{3+} ad una soluzione di legante in wAN (Concentrazione legante $2\text{-}8 \cdot 10^{-5}$ M, ratio concentrazione legante/concentrazione

metallo finale ~3). Le costanti di stabilità sono state calcolate usando i programmi HypSpec [8]. L'analisi statistica dei risultati è stata effettuata con Solverstat [9,10].

Luminescenza

Gli spettri di emissione e di eccitazione sono stati misurati a temperatura ambiente con uno spettrofluorimetro Jasco fp8200 (lampada Xe). Gli esperimenti di sensing di anioni sono stati effettuati per addizione di aliquote del sale anionico (0.5 equivalenti per addizione) ad una soluzione del complesso in wAN (rapporto stechiometrico legante/metallo 1:1, concentrazione iniziale Eu^{3+} 0.1 mM).

Risultati e discussione

Il ruolo degli atomi donatori nel legante è critico (per esempio, L2 presenta la miglior sensibilità verso il nitrato), così come la stereochimica: solo l'isomero trans piridinico L1 migliora la risposta luminescente per l'anione bromuro (Fig. 2). Inoltre si osserva un efficiente effetto antenna per i complessi dei leganti basati su piridine che li candida come potenziali sensori di anioni in solventi polari.

I complessi in wAN sono EuL e EuL_2 (L=L1, L2, L3) come in AN anidro, marcatamente meno stabili dei corrispondenti in AN anidro ($\Delta \log \beta_j > 3$; $j=1,2$). Il diverso grado di solvatazione, inner e outer sphere, di Eu^{3+} e dei leganti in presenza di acqua può rendere conto della diversa stabilità dei complessi.

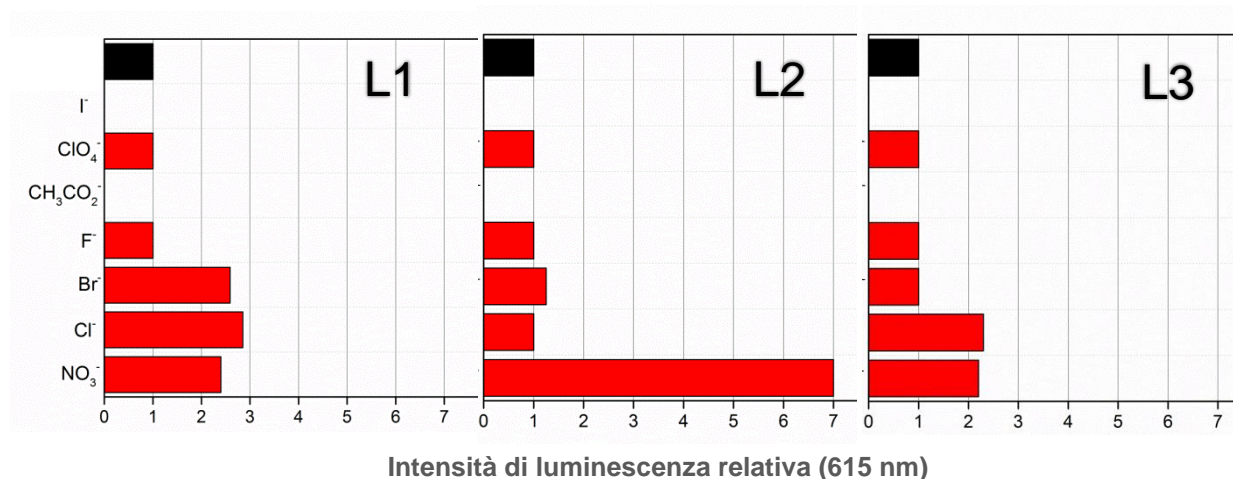


Figura 2. Intensità di luminescenza relativa per ogni anione e legante $\text{Eu}^{3+}/\text{L}=1:1$.
In nero $\text{LEu}(\text{OTf})_3$ da solo (OTf = triflato, L= L1, L2, L3).

Bibliografia

- [1] M. Shibasaki, N. Yoshikawa, *Chem. Rev.*, 102, 2187-2209 (2002)
- [2] S. Pandya, J. Yu, D. Parker, *Dalton Trans.*, 2756-2766 (2006)
- [3] J.C.G. Bünzli, J.-C.G. Bünzli, *Chem. Rev.*, 110, 2729-2755 (2010)
- [4] F. Piccinelli, A. Melchior, A. Speghini, M. Monari, M. Tolazzi, M. Bettinelli, *Polyhedron*, 57, 30-38 (2013)
- [5] F. Piccinelli, M. Bettinelli, A. Melchior, C. Grazioli, M. Tolazzi, *Dalton Trans.*, 44, 182-192 (2015)
- [6] F. Piccinelli, M. Leonzio, M. Bettinelli, M. Monari, C. Grazioli, A. Melchior, M. Tolazzi, *Dalton Trans.*, 45, 3310-3318 (2016)
- [7] F. Piccinelli, A. Speghini, M. Monari, M. Bettinelli, *Inorg. Chim. Acta*, 385, 65-72 (2012)
- [8] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta*, 43, 1739-1753 (1996)
- [9] C. Comuzzi, P. Polese, A. Melchior, R. Portanova, M. Tolazzi, *Talanta*, 59, 67-80 (2003)
- [10] S. del Piero, A. Melchior, P. Polese, R. Portanova, M. Tolazzi, *Ann Chim*, 96, 29-49 (2006)

SPION funzionalizzate con 3-MPA per l'adsorbimento di metalli.

Sara Gràcia Lanas¹, Andrea Melchior¹, Manuel Valiente², Marilena Tolazzi¹

¹Dipartimento Politecnico di Ingegneria e Architettura, Laboratori di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Udine, Via del Cottonificio 108, 33100 Udine, Italy

²Departamento de Química, Centre GTS, Universitat Autònoma de Barcelona, Campus Bellaterra Edificio CN, Barcelona, Spain

gracialanas.saraisabel@spes.uniud.it

Keywords: SPION, surface modification, heavy metals removal, precious metals recovery

Introduzione

I metalli pesanti rappresentano una minaccia per gli organismi viventi in quanto possono essere altamente tossici anche a basse concentrazioni, causando varie malattie e disturbi [1,2]. Negli ultimi anni, lo sviluppo di settori come impianti di placcatura dei metalli, attività di estrazione, industrie di fertilizzanti, concerie, batterie, industrie della carta e pesticidi, hanno contribuito direttamente o indirettamente allo scarico di metalli pesanti tossici nell'ambiente [1,2]. A differenza dei contaminanti organici, questi non sono biodegradabili e tendono ad accumularsi negli organismi viventi [1,2]. I metalli pesanti tossici di particolare interesse nel trattamento delle acque reflue includono cromo, cadmio, piombo, zinco, rame, nichel, arsenico e mercurio e la loro rimozione dall'ambiente risulta essere un problema ambientale globale. Contemporaneamente, anche i metalli preziosi sono ampiamente utilizzati nell'industria, nell'agricoltura e in medicina [3]. La loro crescente domanda per la produzione di catalizzatori e nelle industrie collegate in combinazione con le limitate risorse disponibili, ha portato a un interesse crescente per il recupero di questi elementi [4].

Materiali adsorbenti magnetici (come Nanoparticelle di Ossido di Ferro Super paramagnetico, SPION) possono essere uno strumento interessante per la rimozione/ricupero di questi ioni dal mezzo acquoso, in quanto esse possono disperdersi nel campione da trattare e venire recuperate facilmente mediante un campo magnetico. Le SPION non modificate presentano però una bassa capacità di adsorbimento [3] di tali ioni metallici.

Lo scopo di questo studio è sintetizzare SPION e funzionalizzarle con il gruppo funzionale mercapto, per la rimozione selettiva di metalli pesanti come Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{6+} e inoltre, per il recupero di metalli preziosi come Ag^+ e Pt^{4+} del mezzo acquoso, caratterizzando i processi di adsorbimento in termini di capacità di carico e parametri termodinamici.

Metodi sperimentali

Le SPION sono state sintetizzate e funzionalizzate con acido 3-mercaptopropionico (3-MPA) seguendo la procedura pubblicata in letteratura e successivamente caratterizzate con i metodi standard (SEM, TEM, BET, FT-IR, XRD e TGA), mentre il processo di adsorbimento dei metalli è stato studiato mediante una nuova metodologia che combina la spettroscopia con plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES) e la calorimetria isoterma di titolazione (ITC). In lavori di letteratura precedenti ΔH_{ads} (entalpia d'adsorbimento) correlata con l'adsorbimento del metallo è stata sempre calcolata mediante l'equazione di van't Hoff: in questo studio ITC è applicata per la prima volta per la determinazione di ΔH_{ads} . Nel nostro metodo, i dati ottenuti con l'ICP-OES sono stati fittati con l'isoterma di Langmuir per ottenere il valore della costante d'adsorbimento (K_{ads}). In seguito, la K_{ads} è stata usata per calcolare la concentrazione di metallo libera per ogni aggiunta di titolante nelle titolazioni calorimetriche, con lo scopo di fittare il calore sperimentale e finalmente ottenere il valore di

ΔH_{ads} per il processo di adsorbimento del metallo. Inoltre, ITC viene anche utilizzata come screening del materiale adsorbente, in modo di discriminare il candidato ottimale per applicazioni di rimozione/recupero di metalli.

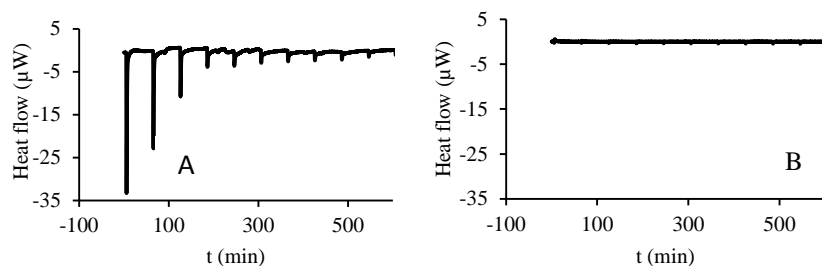


Figure 1. Una misura ITC rappresentativa per l'adsorbimento di argento (A) e piombo (B) in SPION funzionalizzate con 3-MPA a pH 5. Ogni picco rappresenta un'iniezione della soluzione di metallo su 0.7mL di una sospensione di SPION funzionalizzate $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Bibliografia

1. Juned, Md.; Ahmed, K.; Ahmaruzzaman, M. J. *Water Process Eng.* **2016**, *10*, 39-47.
2. Fe, F.; Wang, Q. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92*, 407-418.
3. Tahmasebi, E.; Yamini, Y. *Microchim. Acta* **2014**, *181*, 543-551.
4. Zhou, L.; Xu, J.; Liang, X.; Liu, Z. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182*, 518-524.
5. Madrakian, T.; Afkhami, A.; Zadpour, B.; Ahmadi, M. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 1160-1166.

Studio di Dinamica Molecolare dell'Adsorbimento di Ciprofloxacina su Nano-Tubi di Carboni

Daniele Veclani, Andrea Melchior, Marilena Tolazzi

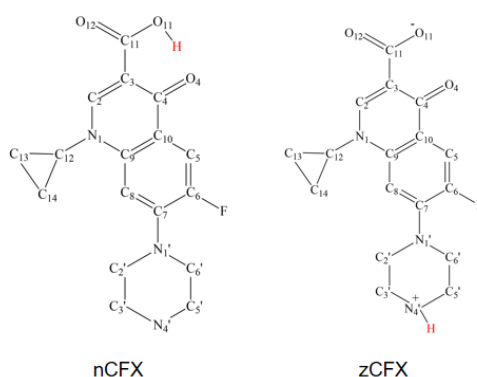
Dipartimento Politecnico di Ingegneria e Architettura, Laboratori di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Udine, Via del Cotonificio 108, 33100 Udine, Italy

veclani.daniele@spes.uniud.it

Keywords: Fluorochinoli, Ciprofloxacina, Nano-tubi di Carbonio, Dinamica Molecolare,

Introduzione

I Fluorochinoli sono una classe di antibiotici sintetici, utilizzati nel trattamento di malattie infettive sia negli esseri umani che negli animali. Negli ultimi anni l'uso irrazionale di tali antibiotici ha portato all'inquinamento delle acque, del suolo e del cibo, provocando, inoltre, un incremento del fenomeno di farmaco-resistenza verso questa classe di antibiotici [1]. Diventa quindi estremamente importante studiare le proprietà di tali composti, sia per la rimozione di tali specie dall'ambiente, sia per l'incremento delle proprietà farmacologiche. In questo lavoro è stato scelto come modello rappresentativo la ciprofloxacina (CFX, Schema 1), il fluorochinolone più prescritto al mondo, dov'è stato studiato l'adsorbimento su nano-tubi di carboni (CNT).



Schema 1. Forma neutra e zwitterionica della ciprofloxacina.

I nano-tubi di carbonio (CNT) vengono applicati come sistemi adsorbenti per la rimozione di inquinanti ambientali a causa della loro elevata capacità di adsorbimento e della buona capacità di rigenerazione [2]. Sperimentalmente il meccanismo di adsorbimento proposto costa in due fasi: una veloce saturazione della superficie esterna del CNT seguita da una fase più lenta dove la specie diffonde all'interno della struttura porosa [3]. Lo scopo del lavoro è quello di valutare l'adsorbimento di CFX, nella forma neutra (nCFX) e zwitterionica (zCFX), sulla superficie esterna del CNT e di studiarne la diffusione all'interno di esso. Si sono scelte queste due forme perché sperimentalmente è stato dimostrato che in acqua a pH 7 si ha la formazione di tali specie [4].

Materiali e metodi

E' stato costruito un CNT (14,14) armchair (diametro circa 2 nm) è di lunghezza di 6 nm con idrogeni terminali, le cariche, sia dei carboni che degli idrogeni, sono state poste a 0. L' adsorbimento di zCFX e nCFX su CNT è stato condotto attraverso simulazioni di dinamica molecolare utilizzando il pacchetto Gromacs 5.0.4, usando come forze field il GROMOS. Inizialmente sono state condotte simulazioni in vuoto per valutare l'energia di interazione (E_{int}) tra il CFX e il CNT. Successivamente sarà calcolata l'energia di legame (ΔG_{bind}) attraverso la tecnica di ombrella sampling [5] studiando, in acqua,

l'avvicinamento di zCFX e di nCFX alla superficie esterna del CNT e l'incapsulamento all'interno di esso.

Risultati e discussione

Lo studio è iniziato andando a valutare il tipo di interazione che si genera tra nCFX e zCFX e CNT nel vuoto sia all'interno che all'esterno di quest'ultimo. In Figura 1 vengono riportate strutture di nCFX e di zCFX all'interno e all'esterno del CNT.

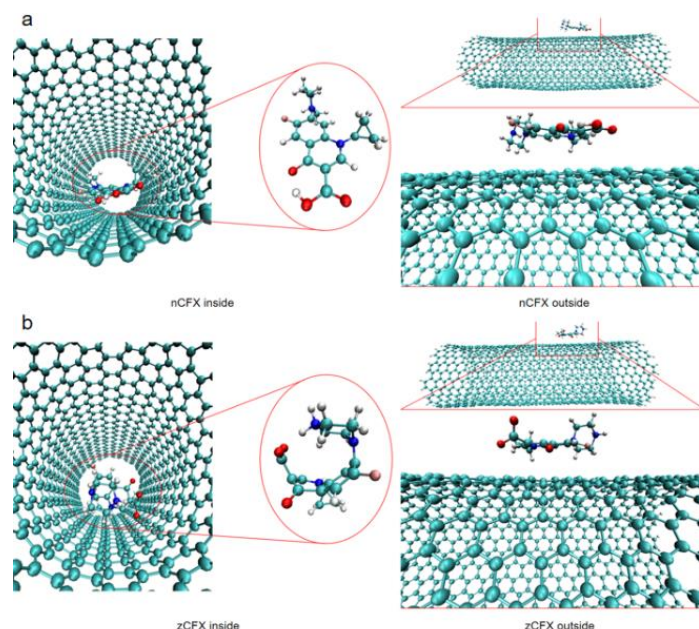


Figura 1. Strutture di nCFX (a) e di zCFX (b) all'interno e all'esterno del CNT di un singolo snapshot.

L'energia di interazione ($E_{\text{int}} = E_{\text{CNT+CFX}} - (E_{\text{CNT}} + E_{\text{CFX}})$ dove $E_{\text{CNT+CFX}}$ è l'energia potenziale del complesso CFX e CNT, E_{CNT} è l'energia potenziale solo del CNT nella configurazione che ha nel complesso, E_{CFX} è l'energia potenziale solo del CFX nella configurazione che ha nel complesso) viene riportata in Tabella 1

Tabella 1. Energie di interazione tra CNT e nCFX e zCFX

	E_{int} kcal mol ⁻¹
nCFX inside	-33.6
nCFX outside	-24.8
zCFX inside	-30.8
zCFX outside	-24.9

Possiamo osservare che sia per nCFX che per zCFX sia ha una E_{int} più negativa quando si trovano all'interno del CNT rispetto a quando si trovano sulla superficie esterna. E sembra che la forma neutra abbia una energia di interazione leggermente maggiore (circa 3 kcal mol⁻¹) rispetto la forma zwitterionica. Possiamo quindi concludere che nel vuoto il CFX è più stabilizzato quando si trova all'interno del CNT. Il lavoro proseguirà andando a calcolare ΔG_{bind} attraverso la tecnica di umbrella sampling.

Bibliografia

- [1] A. Rusu, C. Hancu, V. Uivarosi, *Environ. Chem. Lett.* 13, 21–36, (2015)
- [2] J. Yu, X. Zhao, L. Yu F. Jiao J. Jiang X. Chen, *J Radioanal Nucl Chem*, 299, 1155–116, (2014)
- [3] M. C. Ncibi, M. Sillanpää, *J. Hazard. Mater.*, 298, 102–110, (2015)
- [4] A. Rusu, G. Toth, L. Szocs, J. Kokosi, M. Kraszni, A. Gyeresi, B. Noszal, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 66, 50–57, (2012)
- [5] G. M. Torrie, J. P. Valleau, *J. Comput. Phys.*, 23, 187-199, (1977)

Aza[5]helicene/MWCNTs selective sensors

Francesca Fontana¹, Giovanni Neri², Federica Melone, Daniela Iannazzo, Salvatore Leonardi

²Department of Engineering and Applied Sciences, University of Bergamo, Viale Marconi 5, 24044 Dalmine BG Italy

²Department of Engineering, University of Messina, 98166 Messina, Italy

francesca.fontana@unibg.it

Keywords: Multi-walled carbon nanotubes, aza[5]helicenes, sensors, phenols, epinephrine

Introduction

Organic materials based on π -conjugated molecules are intensively studied nowadays in the field of organic semiconductors as a complement to the shortcomings of inorganic semiconductors [1, 2]. Organic semiconductors offer, with respect to current inorganic-based technology, greater substrate compatibility, device processability, flexibility, large area coverage, and reduced cost. Recently, we prepared a composite resistive gas sensor based on diazabenzo[*gh*]perylene / MWCNTs thin films on alumina [3], showing large variations of the electrical resistance with varying the relative humidity and acetic acid concentration. In this work we covalently bonded a derivatized monoaza[5]helicene to MWCNTs, realizing a composite material for phenol sensing. The three-dimensional helical π -system anchored on MWCNTs possesses a combination of chirality and electron transfer efficiency, which could lead to the development of novel electrode materials with inherently strong chiral properties.

Materials and methods

Preparation of the sensing material

Multi walled carbon nanotubes were treated with concentrated nitric acid and with SOCl_2 to obtain MWCNT-COCl. This material was then reacted with functionalized 5-aza[5]helicene (**2**), obtained by treating 5-aza[5]helicene (**1**) with the Fenton reagent (hydrogen peroxide/ $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) in methanol as solvent (Fig.1).

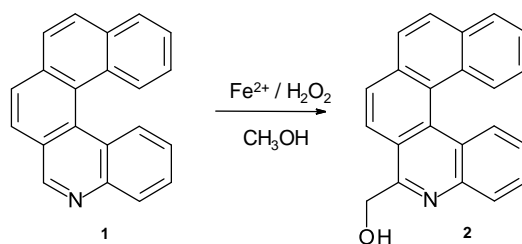


Figure 1. Functionalization of 5-aza[5]helicene.

An ester was formed between MWCNTs and compound (**2**), giving rise to the formation of the sensing material (Figure 2).

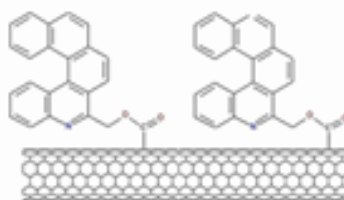


Figure 2. Modified nanotubes.

Sensor fabrication

The sensor was fabricated by using a commercial screen printed three-electrode consisting of a ceramic planar support equipped with a carbon working electrode, a carbon counter electrode and a silver pseudo-reference electrode. A dense solution of active material was obtained dispersing a suspension of the 5-aza[5]helicene-CH₂O-CO-MWCNTs in ethanol, casting this solution onto the surface of the working electrode and allowed it to dry at room temperature.

Results and discussion

CV curves were recorded in the presence of different hydroquinone concentrations. A reversible couple of peaks was detected after hydroquinone addition, and a remarkable increase in both the cathodic and anodic peak current was observed on the modified electrodes with increase in hydroquinone concentration. Further, the oxidation and reduction peak shifts to more positive and negative potential, respectively, as the concentration of hydroquinone increased. The current peak was found to increase linearly with the scan rate. These results indicate that in the scan range studied the electrode reaction is mainly an adsorption controlled process. The linear sweep voltammetry curves of the electrode show a linear relationship with HQ concentration. Under the reported conditions, the proposed voltammetric sensor could detect HQ in the linear range of 0–0.5 mM, with a sensitivity of 1872 $\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$, much larger than that obtained with bare SPCE electrode.

We then applied the electrode to the selective detection of epinephrine (EP, Fig.3), an important neurotransmitter. The electron transfer rate of EP at bare electrode is slow, because it is often adsorbed on the surface of bare electrode for subsequent passivation. Further, EP and ascorbic acid always exist together in biological environment and their close values of the oxidation potentials result in an overlapping voltammetric response. Interestingly, on our modified electrode, a large peak-to-peak separation was detected (0.250 V) accompanied by a larger enhancement of the peak anodic current, which is enough for avoiding undesired interferences. This is clearly due to the larger over potential of EP on the modified electrode surface, while the potential of ascorbic acid is not affected.

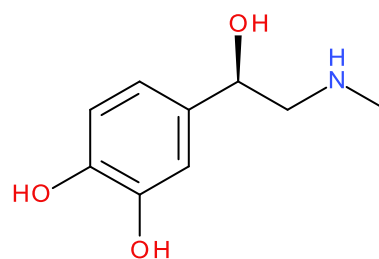


Figure 3. Epinephrine

Concluding, due to the enhanced electrocatalytic activity and enlarged separation of the anodic peak potential of epinephrine in the presence of ascorbic acid at the 5-aza[5]helicene-CH₂O-CO-MWCNTs/SPCE modified electrode, the linear sweep voltammetry (LSV) determination of EP, with detection limit (S/N = 3) of 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, was demonstrated.

Bibliografia

- [1] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W.Wu, and E. P. Woo, *Science* 290, 2123 (2000)
- [2] D.R. Gamota, P. Brazis, X. Kalyanasundaram, J. Zhang, *Printed Organic and Molecular Electronics*, Kluwer Academic Publishers, NY, USA, 2004
- [3] F.Fontana, T.Caronna, N.Donato, M.Latino, A.Bonavita, G.Rizzo, G.Neri "Novel Organic / MWCNTS Semiconductor Composite For Resistive Gas Sensors" AISEM2010 Messina, 8-10/2/2010

Rimozione di ibuprofene da matrice liquida mediante adsorbimento su argille e successiva degradazione fotocatalitica

Isabella Natali Sora¹, Elena De La Fuente Garcia¹, Paola Gallo Stampino²

¹Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate, Università di Bergamo,
Viale Marconi 5, 24044 Dalmine (BG)

²Dipartimento di Chimica, Materiali ed Ingegneria Chimica "G. Natta", Politecnico di Milano,
Piazza Leonardo da Vinci, 32, 20133 Milano

isabella.natali-sora@unibg.it

Keywords: Microinquinanti, argille, fotocatalisi

Introduzione

In questo lavoro è stato studiato l'utilizzo di argilla, in qualità di materiale adsorbente, abbinata a fotocatalizzatori per sviluppare una tecnologia efficiente ed ecocompatibile per la mineralizzazione di microinquinanti recalcitranti, quali sono i composti farmaceutici, che sono difficilmente rimossi dagli effluenti degli impianti di depurazione dei reflui urbani. Il microinquinante modello utilizzato in questa sperimentazione è l'ibuprofene (IBP), un farmaco antinfiammatorio non steroideo che è presente nei reflui acquosi della provincia di Milano in concentrazione pari a 1,5 µg/L (anno 2014). Il processo testato prevede tre stadi: l'adsorbimento mediante l'argilla dell'ibuprofene in matrice liquida, il rilascio dell'inquinante in vasca di trattamento e successivamente la sua degradazione in presenza di un idoneo fotocatalizzatore e perossido d'idrogeno. Il catalizzatore utilizzato è la ferrite di lantanio che assorbe la radiazione luminosa nell'intervallo del visibile.

Materiali e metodi

I materiali utilizzati nelle prove di adsorbimento sono stati: argilla appartenente al gruppo delle smectiti, ibuprofene (Sigma-Aldrich), solventi (etanolo, glicole propilenico). Un quantitativo noto di ibuprofene è stato disciolto in una soluzione di glicole propilenico in acqua (in rapporto 80:20) e adsorbito dall'argilla per 24 ore. La concentrazione iniziale di ibuprofene è stata variata tra 1,2 e 50 mg/L. Successivamente l'ibuprofene adsorbito nell'argilla è stato rilasciato in modo controllato in una nuova soluzione. Per valutare la concentrazione del principio attivo nelle soluzioni sono stati usati i dati di assorbanza misurati con uno spettrofotometro UV-Vis, con cammino ottico di 10 mm. La ferrite di lantanio LaFeO₃ è stata preparata con il metodo di *solution combustion synthesis*. La degradazione fotocatalitica è stata fatta usando un reattore Rayonet munito di 8 lampade (8 W, GE lighting) che emettono radiazione luminosa nella regione del visibile. Sospensioni acquose di ibuprofene 10 mg/L, di H₂O₂ 0,003 M, di LaFeO₃ 130 mg/L, sono state irraggiate per 5 ore in contenitori cilindrici di vetro Pyrex sotto continua agitazione magnetica.

Risultati e discussione

La capacità di rimozione dell'ibuprofene da parte dell'argilla è stata stimata pari a 1 mg/g. L'efficienza di rimozione dell'ibuprofene è stata maggiore per bassi valori del pH. La degradazione fotocatalitica in presenza di LaFeO₃ e H₂O₂ è stata 42% rispetto alla concentrazione iniziale dopo 5 ore di irraggiamento [1]. Il principale intermedio della reazione di degradazione dell'ibuprofene è stato identificato nel 4-isobutylacetophenone.

Bibliografia

[1] I. Natali Sora, D. Fumagalli, Fast photocatalytic degradation of pharmaceutical micropollutants and ecotoxicological effects, 9th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA), Strasbourg, France, June 13 – 17, 2016.

Il fattore di struttura dinamico incoerente di polimeri ad anello: risultati teorici e dati sperimentali QENS

Fabio Ganazzoli¹, Giuseppina Raffaini¹, Valeria Arrighi²

¹Dipartimento di Chimica, Materiali ed Ingegneria Chimica 'G. Natta', Politecnico di Milano, Italy

²Institute of Chemical Sciences, School of Engineering and Physical Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, EH14 4AS, UK

fabio.ganazzoli@polimi.it

Keywords: poli(dimetil silossano), polimeri ciclici, stretched exponential, scattering di neutroni

Introduzione

La topologia molecolare gioca un ruolo importante nelle proprietà dei polimeri, come mostrato ad esempio dal confronto tra polimeri lineari e ramificati (a stella, a pettine, ...). Queste proprietà si riflettono sia nelle dimensioni medie molecolari (il raggio di girazione) sia nelle proprietà dinamiche (diffusione, reologia, scattering quasi-elastico con il fattore di struttura dinamico). I polimeri ad anello sono stati meno studiati in parte per il problema di sintesi di macrocicli ad alto peso molecolare (la ciclizzazione è molto poco probabile con catene lunghe). In questa comunicazione, riportiamo alcuni risultati teorici per il fattore di struttura dinamico di catene cicliche e lineari di poli(dimetil silossano), o PDMS, confrontati con dati sperimentali ottenuti nel fuso tramite scattering quasi-elastico di neutroni (QENS) su campioni a basso peso molecolare, privi quindi di entanglement intermolecolari.

Teoria

La trattazione teorica per i fusi si basa sulla teoria di Rouse-Zimm con l'equazione stocastica di Langevin, tenendo conto della connettività molecolare e delle proprietà conformazionali locali con la forza elastica di origine entropica agente sulle singole unità, della forza dissipativa di attrito col mezzo e della forza Browniana, ignorando l'interazione idrodinamica [1,2]. I modelli conformazionali adottati, che determinano la rigidità locale, sono il modello bead-and-spring completamente snodato (modello "freely jointed", o FJ), ed un modello realistico del PDMS, in cui la geometria e le conformazioni locali (probabilità degli stati rotazionali) sono descritte con la teoria degli Stati Isomerici Rotazionali per l'unità ripetitiva $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ [3]. Le equazioni dinamiche sono risolte con una trasformazione in modi normali di movimento, la cui forma funzionale dipende solo dalla topologia molecolare (lineare o ciclica), e l'ampiezza è legata alle proprietà conformazionali, ottenendo anche lo spettro dei tempi di rilassamento con cui calcolare il fattore di struttura dinamico $S(Q, t)$. Per lo scattering incoerente:

$$S(Q, t) = \frac{1}{N} \sum_i \exp \left[-\frac{Q^2}{6} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \right]$$

in cui N è il numero di unità ripetitive, e Q è il modulo del vettore di scattering ($Q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$, con θ = angolo di scattering, e λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente), mentre la funzione di auto-correlazione temporale contiene un termine diffusivo ed uno intramolecolare: $\langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle = 6Dt +$

$\langle r_{ii}^2(t) \rangle$. Qui, D è il coefficiente di diffusione del centro di massa, mentre il termine intramolecolare è ottenuto da un'opportuna sovrapposizione dei modi normali. Nella teoria Rouse-Zimm, per un fuso privo di entanglement si ha $D = k_B T / N \zeta$, in cui ζ è il coefficiente di attrito della singola unità ripetitiva.

Risultati e discussione

Il fattore di struttura dinamico $S(Q, t)$ è in genere ottenuto sperimentalmente tramite una trasformata di Fourier della quantità misurata $S(Q, \omega)$, in cui $E = \hbar \omega$ indica l'energia scambiata fra la radiazione

incidente ed il campione, corrispondente nel caso dello scattering quasi-elastico all'allargamento del picco elastico. $S(Q,t)$ è spesso fittato empiricamente con una funzione stretched exponential $S(Q,t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$, normalmente usata per descrivere la dinamica di processi attivati in ambienti confinati. Nell'analisi delle misure sperimentali, si assume che β e τ possano dipendere da Q . Usando la stessa analisi, i risultati teorici di $S(Q,t)$ fittati empiricamente con lo stretched exponential danno per l'esponente β una dipendenza modesta da Q nel range $0.2 < Q \cdot l < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$, in cui l è la lunghezza dell'unità ripetitiva (distanza tra due atomi di Si adiacenti, ad esempio) per i due modelli (FJ e PDMS). E' interessante notare che in entrambe le topologie per il modello FJ si ha $\beta \approx 0.5$, mentre per il PDMS si ha un valore vicino a 0.65, che è in buon accordo col dato sperimentale [4,5]. Il tempo caratteristico τ invece dipende da Q secondo la legge di potenza $\tau = \tau_{\text{eff}} \cdot Q^{-\alpha}$, come i dati sperimentali [4,5]. In questo caso, i valori teorici di τ_{eff} , riportati in Fig. 1 in funzione di N mostrano un'interessante differenza fra i polimeri lineari e quelli ad anello per bassi pesi molecolari, mentre il valore asintotico per $N \rightarrow \infty$ non dipende dalla topologia.

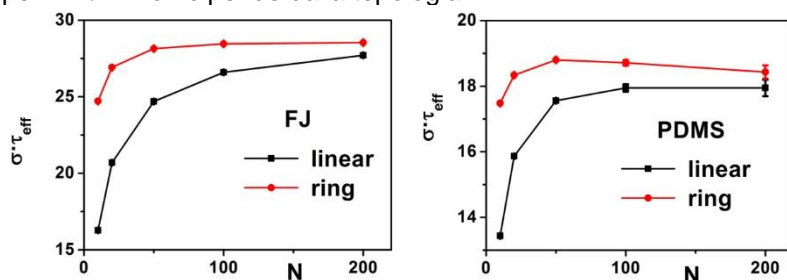


Figura 1. Grafico del tempo caratteristico τ_{eff} in unità σ ($= 3 k_B T / \zeta^2 l^2$, dove ζ è il coefficiente di attrito dell'unità ripetitiva) in funzione di N per la catena FJ e per la catena di PDMS.

In particolare, indipendentemente dal modello conformazionale considerato la catena ad anello mostra un valore maggiore di τ_{eff} , rispetto alla catena lineare, il che indica che gli oligomeri ciclici hanno un rilassamento intramolecolare più lento dovuto al vincolo topologico della chiusura ad anello. Inoltre, nella catena di PDMS questo effetto si somma a quello dovuto alla sia pur modesta rigidità conformazionale di questo polimero, producendo così un massimo poco pronunciato di τ_{eff} per $N \approx 50$. E' importante notare che la stessa differenza è stata osservata sperimentalmente con i dati di scattering quasi-elastico, come mostrato in Fig. 2

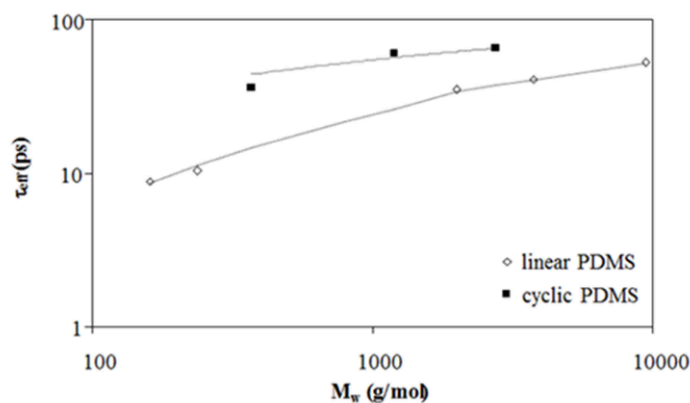


Figura 2 Grafico sperimentale del tempo caratteristico τ_{eff} in funzione del peso molecolare medio M_w .

Bibliografia

- [1] M. Doi, S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics, Clarendon Press, Oxford, (1986)
- [2] G. Allegra, F. Ganazzoli, Chain Configuration and Dynamics in the Gaussian Approximation Adv. Chem. Phys., 75, 265-348 (1989)
- [3] F. Ganazzoli, G. Raffaini, V. Arrighi, The stretched-exponential approximation to the dynamic structure factor in non-entangled polymer melts, Phys. Chem., Chem. Phys., 4, 3734-3742 (2002)
- [4] V. Arrighi, S. Gagliardi, C.H. Zhang, F. Ganazzoli, J.S. Higgins, R. Ocone, M. T. F. Telling, A unified picture of the local dynamics of poly(dimethylsiloxane) across the melting point, Macromolecules, 36, 8738-8748 (2003)
- [5] V. Arrighi, F. Ganazzoli, C.H. Zhang, S. Gagliardi, New interpretation of local dynamics of poly(dimethyl siloxane) observed by quasielastic neutron scattering, Phys. Rev. Lett., 90, 058301-1 – 058301-4 (2003)

Aggregazione di ciclodestrine anfifiliche in solventi non polari: evidenze di strutture su grandi scale da simulazioni atomistiche di Dinamica Molecolare e da misure in soluzione

Giuseppina Raffaini,¹ [Fabio Ganazzoli](mailto:fabio.ganazzoli@polimi.it),¹ Antonino Mazzaglia²

¹ Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica 'G. Natta', Politecnico di Milano, Italia

² CNR-ISMN Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, c/o Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche ed Ambientali, Università di Messina, Italia

fabio.ganazzoli@polimi.it

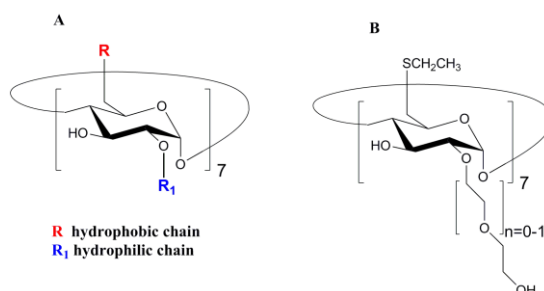
Keywords: aggregazione; ciclodestrine anfifiliche; nanoparticelle, dinamica molecolare; auto-assemblaggio

Introduzione

Ciclodestrine anfifiliche (aCD) chimicamente modificate con sostituenti idrofobici ed idrofilici formano aggregati e nanostrutture di grande interesse. Questi sistemi, normalmente studiati in acqua come nanovettori es. per il drug delivery aggregano anche in solventi apolari, come qui mostrato con simulazioni atomistiche e misure di light scattering dinamico. In precedenza [1] abbiamo studiato le interazioni di queste aCD nel vuoto ed in acqua considerando l'interazione tra poche molecole per capire le geometrie di interazione: l'aggregazione è dovuta alla sinergia di diversi contributi, tra cui l'inclusione delle catene polari e/o non polari nella cavità della propria molecola o di una vicina grazie ad interazioni dispersive o dipolari e pochi legami di idrogeno, ma anche alle interazioni tra le superfici laterali che possono quindi formare strutture più estese. Queste interazioni sono più deboli delle precedenti, ma permettono aggregazioni più estese, diventando ancor più importanti in sistemi più grandi. Riportiamo qui i risultati ottenuti da nuove simulazioni effettuate con un gran numero di molecole nel vuoto usando un approccio bottom-up, assieme ad alcuni risultati di esperimenti di light scattering dinamico.

Simulazioni molecolari

Le simulazioni di meccanica e dinamica molecolare (MM e MD) sono state effettuate sul composto qui mostrato ($n = 0$) [1].



La formazione di aggregati con otto o più molecole è stata modellata con due sistemi indipendenti ottenuti ponendo a caso otto molecole in una cella cubica di 61.5 Å. Dopo un'ottimizzazione preliminare, per entrambe le repliche è stata eseguita una simulazione MD di 100 ns, con ulteriore ottimizzazione finale. Sistemi ancora più grandi sono stati modellati duplicando gli assi delle celle periodiche, ottenendo una cella con assi di 123.0 Å, quindi un volume e un numero di molecole (in totale 64 aCD) otto volte più grandi. In questi sistemi, la simulazione MD è stata fatta per 50 ns, anche se un equilibrio apparente è stato raggiunto dopo i primi 2 ns. Il solvente polare è stato modellato eseguendo le simulazioni nel vuoto.

Risultati e discussione

Le due simulazioni indipendenti di otto molecole hanno dato luogo in un caso alla formazione di un cluster isolato di molecole che formano un ellissoide prolatto (Fig. 1 a sinistra), e nell'altro ad una struttura estesa in filari infiniti (Fig. 1 a destra) con lo stesso schema di interazioni prima descritto. Il primo aggregato ha un'energia inferiore al secondo, ma la stabilità di entrambi i cluster durante le simulazioni di Dinamica Molecolare indica che entrambi corrispondono a conformazioni cineticamente "robuste".

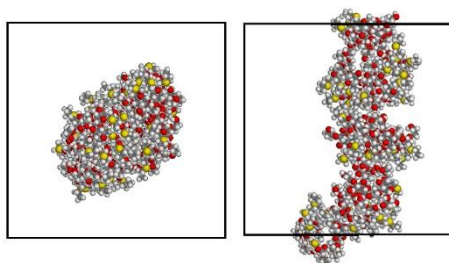


Figura 1 Aggregati di 8 molecole: a sinistra il cluster isolato (ellissoide prolatto con semiassi di 21.0 e 14.5 Å, a destra il filare infinito con raggio della sezione (assumendo struttura cilindrica) di ca. 14 Å

Sistemi più grandi sono stati modellati con una supercella di 123.0 Å con 64 molecole indipendenti. Le simulazioni di Dinamica Molecolare hanno portato alla formazione di nanostrutture bidimensionali con lunghezze caratteristiche dell'ordine di circa 10 nm stabilizzate dalle numerose interazioni intermolecolari di natura dipolare e dispersiva [2].

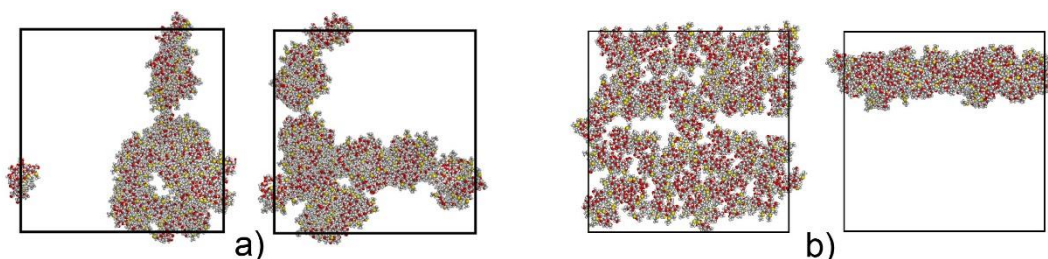


Figura 2 Le nanostrutture bidimensionali ottenute con 64 molecole che formano una struttura bidimensionale nanoporosa (a sinistra) o una membrana (a destra)

Gli esperimenti di light scattering dinamico indicano la presenza di aggregati con un raggio idrodinamico dell'ordine di 80 nm e una modesta polidispersità. Questi risultati indicano che ciclodestrine modificate in modo anfifilico possono formare nanoaggregati su larga scala anche in solventi apolari.

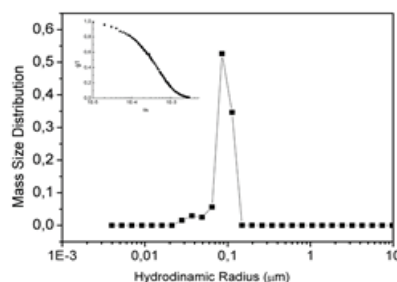


Figura 3. Distribuzione del raggio idrodinamico misurato in diclorometano. L'inserto mostra la funzione di autocorrelazione sperimentale

Bibliografia

- [1] G. Raffaini, A. Mazzaglia, F. Ganazzoli, Aggregation behaviour of amphiphilic cyclodextrins: the nucleation stage by atomistic molecular dynamics simulations, *Beilstein J. Org. Chem.* 11, 2459–2473 (2015)
- [2] G. Raffaini, F. Ganazzoli, A. Mazzaglia. Aggregation behavior of amphiphilic cyclodextrins in a nonpolar solvent: evidence of large-scale structures by atomistic molecular dynamics simulations and solution studies, *Beilstein J. Org. Chem.* 12, 73-80 (2016)

The metabolic profile of *Aspergillus* extracts by HR-MAS NMR Spectroscopy combined with multivariate statistical analysis.

F Castiglione,[‡] M. Ferro,[‡] M. Cosentino,[†] D. Guarneri,[†] C Farina,[†] A. Pugliese,[‡] W. Panzeri[§] and A. Mele^{‡§}.

[‡]Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering "G. Natta", Via L. Mancinelli, 7 20131 Milano, Italy

[†] Microbiology Institute, ASST "Papa Giovanni XXIII", piazza OMS 1, 24127 Bergamo, Italy
andrea.mele@polimi.it

[§]CNR-ICRM Via L. Mancinelli, 7 20131 Milano, Italy

Aspergillus is an ubiquitous fungal genus whose conidia are present in the air we breathe, but does not normally cause illness. In those people with a weakened immune system [1] *Aspergillus* is a true opportunistic filamentous fungus. Common *Aspergillus* infections include Invasive Aspergillosis (IA), Allergic BronchoPulmonary Aspergillosis (ABPA) and aspergilloma. Unfortunately, today the overall mortality for aspergillosis in immunosuppressed patients is high, till 60%. [2] This phenomenon is also connected to the resistance of some strains to specific antifungal. In this scenario the importance to know the metabolic content of different isolated *Aspergillus* strains comes out clearly in order to understand the resistance mechanism to certain drugs. The present work is part of the preliminary stage of the study on the antifungal-resistant *Aspergillus*. The work is focused on the characterization, based on the metabolic profile, of phenotypes of the isolated *Aspergillus* species using ¹H High Resolution Magic Angle Spinning (HR-MAS) NMR spectroscopy. [3,4] Four different *Aspergillus* species were studied: *A. niger*, *A. fumigatus*, *A. flavus* and *A. terreus*. A significant number of replicates of *Aspergillus* extracts were characterized by conventional ¹H HR-MAS spectra. Moreover, in order to discriminate the metabolic profile of each *Aspergillus* strain, multivariate statistical analysis (PCA, PLS-DA) was also performed on the ¹H-NMR data. This combined approach is useful to identify peculiar strain-specific biomarkers. The results show some evidence of metabolic differences in the studied strains.

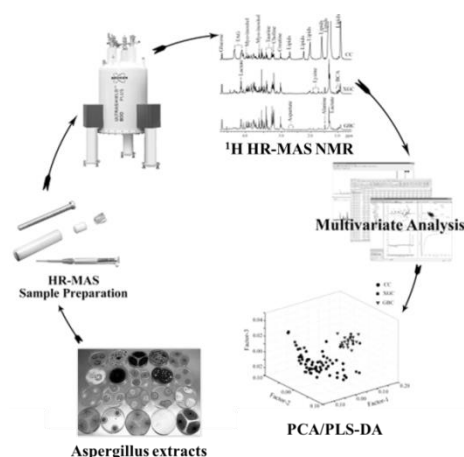


Fig. 1. ¹H HR-MAS NMR / multivariate analysis for the *Aspergillus* extracts characterization.

References

- [1] N. Escobar et al. *Front Microbiol.* **7**:438. doi: 10.3389/fmicb.2016.00438. eCollection (2016).
- [2] G. Chamilos et al. *Haematologica.* **91**, 986-989 (2006)
- [3] C. Wu et al. *Sci. Rep.* **5**, 10868 (2015)
- [4] P. Forgue et al. *J. Proteome Res.* **5**, 1916-1923 (2006)

Modellazione molecolare degli inibitori di corrosione nel calcestruzzo armato

G. Raffaini, M.V. Diamanti, M. Ormellese, F. Ganazzoli

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica 'G. Natta', Politecnico di Milano, Italia

giuseppina.raffaini@polimi.it

Keywords: Dinamica molecolare; calcestruzzo armato; film passivante

Introduzione

Gli inibitori di corrosione nel calcestruzzo armato sono usati per impedire la corrosione indotta da ioni Cl^- , ma il meccanismo molecolare con cui agiscono non è chiaro, specie per l'interazione con il film passivante presente sulla superficie dell'armatura metallica. Con metodi di meccanica e dinamica molecolare (MM e MD) abbiamo quindi studiato l'adsorbimento di cinque inibitori di corrosione organici sulla superficie passivata di $\gamma\text{-FeOOH}$ per capirne l'interazione in ambiente alcalino. Sperimentalmente, si osserva un forte fisisorbimento degli inibitori sul substrato, mentre la distribuzione dei gruppi funzionali (carbossilati o ammine) può controllarne l'efficienza rispetto alla corrosione indotta da Cl^- . Le simulazioni mostrano la diversa efficacia di questi inibitori: i tartrati hanno il miglior comportamento grazie alla forte interazione, la buona ricopertura superficiale e la repulsione nei confronti di Cl^- dato dai COO^- esposti. Anche il benzoato si adsorbe fortemente e in modo uniforme, un fattore cruciale per inibire la corrosione. Il glutammato mostra l'adsorbimento più forte con una distribuzione dei COO^- simile a quella del tartrato, mentre le ammine mostrano un debole effetto inibitore, in accordo con i dati sperimentali.

Metodologia di simulazione

Le simulazioni sono state eseguite usando una metodologia adottata in precedenza [1] con il force-field CVFF usando metodi classici MM e MD. Il protocollo di simulazione è analogo a quello usato per l'adsorbimento di proteine e molecole piccole sulla superficie di biomateriali [1-3]: I) minimizzazioni di energia (MM) delle molecole di inibitore presso la superficie a bassa e ad alta concentrazione per studiare l'adsorbimento iniziale su una superficie nuda, o lo stadio finale ad alta ricopertura superficiale. II) simulazioni MD per determinare lo stato di adsorbimento finale all'equilibrio a T ambiente e la geometria di equilibrio più stabile. La superficie studiata è quella di $\gamma\text{-FeOOH}$, e gli inibitori considerati sono il benzoato, il tartrato, il glutammato, la dimetiletanolammina (DMEA) e la trietilentetrammina (TETA) [4].

Risultati e discussione

1. Adsorbimento iniziale

Le molecole di inibitore considerate sono riportate in Fig. 1 assieme alla corrispondente energia di interazione ottenuta per l'adsorbimento della molecola isolata su $\gamma\text{-FeOOH}$.

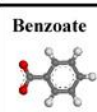


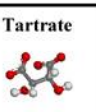
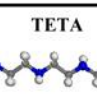
Interaction Energy				
				
-72 kJ/mol	-43 kJ/mol	-86 kJ/mol	-90 kJ/mol	-77 kJ/mol

Figura 1 Le molecole di inibitore e l'energia di interazione con la superficie di $\gamma\text{-FeOOH}$.

Nelle singole molecole adsorbite, il benzoato ed il glutammato formano un legame a H con la superficie di $\gamma\text{-FeOOH}$ tramite COO^- , ed il tartrato un legame a H con COO^- ed uno con OH. D'altro canto, DMEA and TETA (e in genere le ammine) non formano legami a H con la superficie. Le energie di interazione indicano che il tartrato ed il glutammato hanno l'adsorbimento più forte, e DMEA il più

debole.

2. Strato di molecole di inibitore sulla superficie di γ -FeOOH

Per studiare l'interazione di molte molecole di inibitore, si sono modellate diverse molecole poste sia ordinatamente, sia casualmente vicino ad una superficie periodica. I risultati mostrati corrispondono al caso più studiato di 36 molecole poste a caso presso la superficie, in quanto permettono meglio di studiare la ricopertura superficiale dopo le simulazioni MD. L'arrangiamento finale di Fig. 2 mostra un monostrato di molecole (solo per TETA lo strato è più spesso per la maggior lunghezza molecolare) che ottimizzano sia le interazioni col substrato, sia quelle intermolecolari con legami a H.

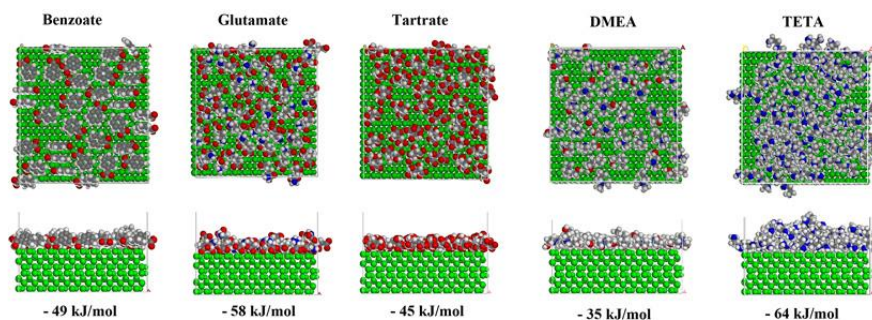


Figure 2. L'arrangiamento finale di 36 molecole di inibitore. Per ciascun caso, viene anche riportata in basso l'energia di interazione per molecola.

La distribuzione dei gruppi esposti agli ioni Cl^- dell'ambiente esterno è analizzata con la PDF, cioè la densità di probabilità dei gruppi più importanti (gli atomi di O dei COO^- e degli OH o gli atomi di N delle ammine) in funzione della distanza dalla superficie, mostrata in Fig. 3 [4].

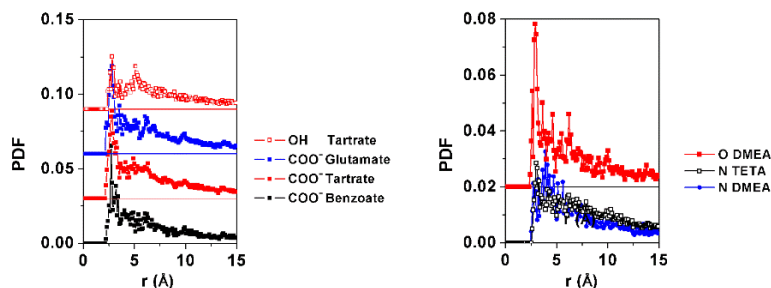


Figure 3 La PDF degli atomi di O o N in funzione della distanza r dagli OH della superficie per i gruppi funzionali in legenda (a sinistra gli inibitori anionici, a destra quelli neutri).

Il primo picco della PDF, a 2.7 Å dalla superficie, corrisponde agli atomi di O di COO^- vicini agli OH della superficie, mentre il secondo picco corrisponde agli atomi esposti, in particolare a 5.1 Å per l'ossigeno dell'OH esposto nel caso del tartrato. Questa caratteristica, assieme alla presenza del secondo COO^- presente nel tartrato che dà luogo alla spalla che si estende fino a oltre 6 Å, spiega in termini di repulsione elettrostatica la buona attività di inibitore di corrosione del tartrato nei confronti degli ioni Cl^- . Le simulazioni MM e MD si rivelano essere anche in questo tipo di studio un utile strumento per capire fenomeni di adsorbimento superficiale e l'effetto delle molecole adsorbite sul comportamento della superficie.

Bibliografia

- [1] G. Raffaini, F. Ganazzoli Simulation Study of the Interaction of Some Albumin Subdomains with a Flat Graphite Surface, *Langmuir*, 19, 3403-3412 (2003).
- [2] G. Raffaini, F. Ganazzoli, Understanding the performance of biomaterials through molecular modeling: crossing the bridge between their intrinsic properties and the surface adsorption of proteins, *Macromol. Biosci.*, 7, 552-566 (2007).
- [3] G. Raffaini, L. Melone, C. Punta, Understanding the topography effects on competitive adsorption on a nanosized anatase crystal: A molecular dynamics study, *Chem. Commun.* 49 7581-7583 (2013).
- [4] M.V. Diamanti, E.A. Pérez Rosales, G. Raffaini, F. Ganazzoli, A. Brenna, M. Pedferri, M. Ormellese, Molecular modelling and electrochemical evaluation of organic inhibitors in concrete, *Corrosion Science*, 100, 231-241 (2015).

Studio di dinamica molecolare di effetti topografici sull'adsorbimento competitivo su un nanocristallo di TiO₂ anatasio

Giuseppina Raffaini¹, Lucio Melone², Carlo Punta¹

¹ Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica 'G. Natta', Politecnico di Milano, Italia

² Università Telematica e-Campus, Via Isimbardi 10, Novedrate 22060, Italia

giuseppina.raffaini@polimi.it

Keywords: Dinamica molecolare; adsorbimento; fotochimica, TiO₂ anatasio

Introduzione

La "reazione di Minisci" che vede la possibilità di effettuare una sostituzione di basi eterocicliche protonate tramite radicali nucleofili centrati su atomi di carbonio [1,2] è una reazione organica versatile particolarmente utile per applicazioni in campo biomedicale e biologico, grazie alla grande varietà di fonti di radicali ed alle condizioni di alta regio- e chemo-selettività. In questi ultimi anni è stata proposta questa stessa reazione ma foto-indotta (Figura 1), utilizzando luce solare e TiO₂ come foto-catalizzatore.

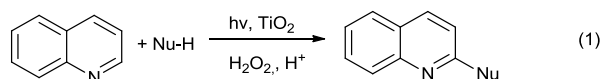


Figura 1 "Reazione di Minisci" foto-catalizzata da TiO₂.

Recentemente è iniziato uno studio teorico basato su metodi di Meccanica Molecolare (MM) e di Dinamica Molecolare (MD), metodi che permettono una descrizione atomistica sia della superficie di TiO₂ utilizzata [3,4], sia della specifica base eterociclica protonata usata nella reazione fotochimica. Con questi metodi teorici è stato studiato non solo l'adsorbimento a bassa e ad alta concentrazione di chinolina protonata su una particolare faccia cristallografica dell'anatasio ma anche l'adsorbimento competitivo su un nano-cristallo di anatasio [5].

Metodologia di simulazione

Usando metodi MM e MD a livello atomistico sono stati studiati gli effetti topografici sia dell'adsorbimento fisico della chinolina protonata, scelta qui come base eterociclica modello (vedi Figura 1), su differenti piani cristallografici di TiO₂ nella forma polimorfa di anatasio, sia l'adsorbimento fisico competitivo su un ideale nano-cristallo di anatasio [5].

Usando lo stesso protocollo di simulazioni adottato in precedenti lavori [3,4] in cui è stato studiato l'adsorbimento di proteine su superfici, in particolare anche polimorfi di TiO₂, è stata calcolata l'energia d'interazione tra la molecola di chinolina protonata e tre diverse facce cristallografiche: (0 0 1) che espone gruppi idrossilici in superficie, (0 0 -1) che espone atomi di Titanio ed infine (1 0 0) che espone atomi di Ossigeno a ponte tra atomi di Titanio. Utilizzando simulazioni MD è stato studiato il ricoprimento superficiale, totale o parziale, che può aver luogo a seconda della superficie considerata e della concentrazione usata.

Risultati e discussione

Innanzitutto è stata studiata l'energia di interazione della singola molecola di chinolina adsorbita sulle diverse facce cristallografiche considerate. Questa risulta meno favorevole sulla faccia (0 0 1), quella più idrofilica; l'energia di interazione calcolata sulla superficie (1 0 0) è più stabile di 30.0 kJ/mol, quella calcolata sulla superficie (0 0 -1) risulta ancora più stabile di ben 132.4 kJ/mol.

È stato poi studiato l'adsorbimento a bassa e ad alta concentrazione di chinolina. In Figura 2 sono riportati gli stati di adsorbimento finali ottenuti seguendo il protocollo di simulazioni proposto in

precedenti lavori [3,4], dopo simulazioni MD ed ottimizzazione della geometria assunta dal sistema al termine della simulazione quando lo stato di equilibrio è stato raggiunto.

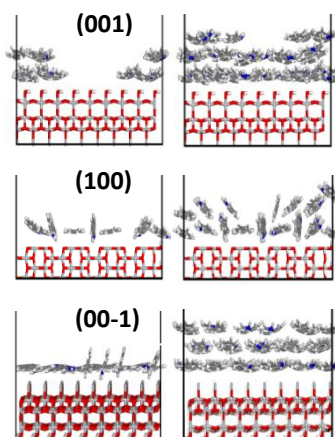


Figure 2. Disposizione delle molecole di chinolina a bassa concentrazione a sinistra e ad alta concentrazione a destra sulle differenti facce cristalografiche dell'anatasio riportate in figura.

Laddove è stata calcolata una bassa energia d'interazione, sulla faccia (0 0 1) a bassa concentrazione si osserva solo un parziale ricoprimento della superficie, ad alta concentrazione un ricoprimento totale, grazie anche alle favorevoli interazioni tra molecole di chinolina disposte parallele tra loro.

Sulla faccia (1 0 0) in cui è stata calcolata un'energia di interazione intermedia si osserva il ricoprimento totale della superficie, con particolare regolare disposizione a filari di molecole di chinolina sia parallele sia perpendicolari alla superficie, in uno monostrato a bassa concentrazione, in un doppio strato di cui il secondo poco più disordinato a concentrazione più alta.

Sulla superficie (0 0 -1), sulla quale è stata calcolata la più favorevole energia di interazione si osserva il ricoprimento totale della superficie in particolare a più strati paralleli fra loro a concentrazione più alta.

Lo studio dell'adsorbimento a bassa e ad alta concentrazione di chinolina è stato fatto anche su di un ideale nanocristallo di anatasio. In Figura 3 è riportato lo stadio finale dopo una simulazione MD ed ottimizzazione della geometria assunta dalle molecole adsorbite, in particolare sulla faccia (0 0 -1) a multistrati paralleli, sulla faccia (1 0 0) in disposizione sia parallela sia perpendicolare rispetto alla superficie, come già osservato sulla singola superficie. Interessante osservare che laddove era stata calcolata una bassa energia d'interazione, dopo un parziale ricoprimento della superficie nello stadio iniziale dell'adsorbimento, nello stadio finale dopo MD run le molecole sono migrate sulle altre facce, lasciando non rivestita la faccia (0 0 1).

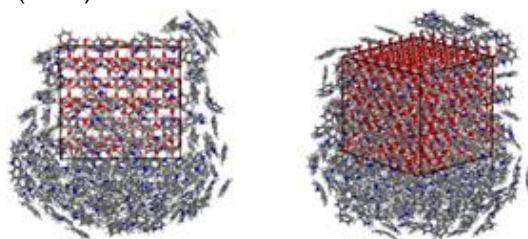


Figure 3 Stadio di adsorbimento finale di molecole di chinolina ad alta concentrazione adsorbite su un nano-cristallo ideale di TiO_2 anatasio.

Bibliografia

- [1] T. Caronna, C. Gambarotti, L. Palmisano, C. Punta, F. Recupero, J. Photochem. Photobiol. A, Sunlight-induced reactions of some heterocyclic bases with ethers in the presence of TiO_2 - A green route for the synthesis of heterocyclic aldehydes 171, 237 (2005).
- [2] C. Punta, F. Minisci, Trends Het. Chem., 13, 1 (2008).
- [3] G. Raffaini, F. Ganazzoli, Molecular modelling of protein adsorption on the surface of titanium dioxide polymorphs, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 370, 1444-1462 (2012).
- [4] G. Raffaini, F. Ganazzoli, Surface Topography Effects in Protein Adsorption on Nanostructured Carbon Allotropes, *Langmuir*, 29, 4883-4893 (2013).
- [5] G. Raffaini, L. Melone, C. Punta, Chem. Commun., 49, 7581 (2013).

Elettrofilatura di Membrane di Policaprolattone: Realizzazione e Caratterizzazione Morfologica

Liberata Guadagno^{1,2}, Giuseppina Russo¹, Gerrit W. M. Peters³, Marialuigia Raimondo¹, Ramon H. M. Solberg⁴, Vittoria Vittoria^{1,2}

¹ Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Salerno, Via Giovanni Paolo II 132, 84084 Fisciano (SA)

² Nano-Mates – Research Centre for NANOMaterials and nanoTEchnology, Università di Salerno, Via Giovanni Paolo II 132, 84084 Fisciano (SA) Italy

³ Polymer Technology Group, Dep. Mechanical Engineering, Eindhoven University of Technology (TU/e) – P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, the Netherlands

⁴ IME Technologies, Eindhoven, the Netherlands – www.imetechnologies.nl

lguadagno@unisa.it

Keywords: Membrane, Policaprolattone (PCL), Diclofenac/Idrotalcite-HTLc-DIK, Elettrofilatura; Analisi AFM

Introduzione

Lo sviluppo di sistemi di rilascio controllato di farmaco basati sull'inclusione di molecole attive in matrici polimeriche è di notevole interesse in settori multidisciplinari che vanno dall'ingegneria dei materiali al settore medico/farmacologico. Le tecniche tradizionali di incorporazione di molecole antinfiammatorie a basso peso molecolare all'interno delle matrici polimeriche hanno mostrato 2 rilevanti svantaggi: (1) la migrazione del farmaco è troppo rapida e (2) il rilascio del farmaco non può essere facilmente controllato. Dispositivi biomedici basati su un'argilla modificata con farmaci antinfiammatori commerciali [per esempio, diclofenac sodico (DIK), un farmaco antinfiammatorio non steroideo] sembrano superare questi punti critici. L' Idrotalcite caricata con diclofenac sodico (HTLc-DIK o HDik) può essere dispersa all'interno di un'opportuna matrice polimerica, ad esempio un poliestere alifatico come il poli (ε-caprolattone) (PCL) per fornire benefici rilevanti [1]. Il componente attivo può essere rilasciato tramite un processo di de-intercalazione che si verifica a causa dello scambio ionico o reazioni di spostamento. La velocità di rilascio dipende dalla diffusione attraverso la matrice. La presenza di composti stratificati nel materiale può dare un rilascio controllato del principio attivo a causa di un equilibrio tra lo scambio ionico e il processo di diffusione. In questo lavoro, abbiamo formulato e caratterizzato membrane che possono agire come dispositivi biomedicali con una struttura atta a ridurre l'infiammazione locale e migliorare la rigenerazione tissutale. Questi sistemi sono stati realizzati disperdendo omogeneamente idrotalcite lamellare caricata con diclofenac sodico (HTLc-DIK) in una matrice polimerica di poli-caprolattone (PCL). Le membrane sono state ottenute attraverso la tecnica di elettrofilatura che ha dimostrato molti vantaggi rispetto ad altre tecniche. La procedura sperimentale e i criteri impiegati hanno mostrato di essere estremamente efficaci nel migliorare le potenzialità applicative. La microscopia a forza atomica (AFM) evidenzia un'interessante struttura delle fibre elettrofilate. Esse mostrano una morfologia lamellare che è solo leggermente modificata con l'inclusione dell'argilla intercalata nei dispositivi per controllare i fenomeni di rilascio del farmaco.

Materiali e Metodi

Il policaprolattone è stato scelto come matrice polimerica per la realizzazione dei dispositivi biomedicali. È un poliestere biodegradabile alifatico caratterizzato da una natura idrofila. I parametri strutturali lo rendono un buon candidato per applicazioni di ingegneria del tessuto osseo. Per la progettazione di dispositivi attivi sono state scelte le seguenti molecole: a) Diclofenac Sodico (DS), un farmaco nella categoria dei farmaci FANS (farmaci anti infiammatori non steroidei), b) HTLc-DIK (idrotalcite caricata con Diclofenac Sodico), sintetizzato usando idrotalcite e diclofenac sodico (HTLc-

DIK), che permette di controllare il fenomeno di rilascio del farmaco [2]. La soluzione utilizzata per realizzare le membrane è stata preparata seguendo una specifica procedura [3]. La tecnica di Elettrofilatura impiegata ha permesso di fabbricare fibre polimeriche con diametri nell'intervallo di scala nano-micro.

Risultati e discussion

Le membrane elettrofilate sono state caratterizzate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e microscopia ottica.

La morfologia delle fibre è stata esaminata mediante microscopia a forza atomica (AFM). Le immagini AFM sono riportate in Fig.1.

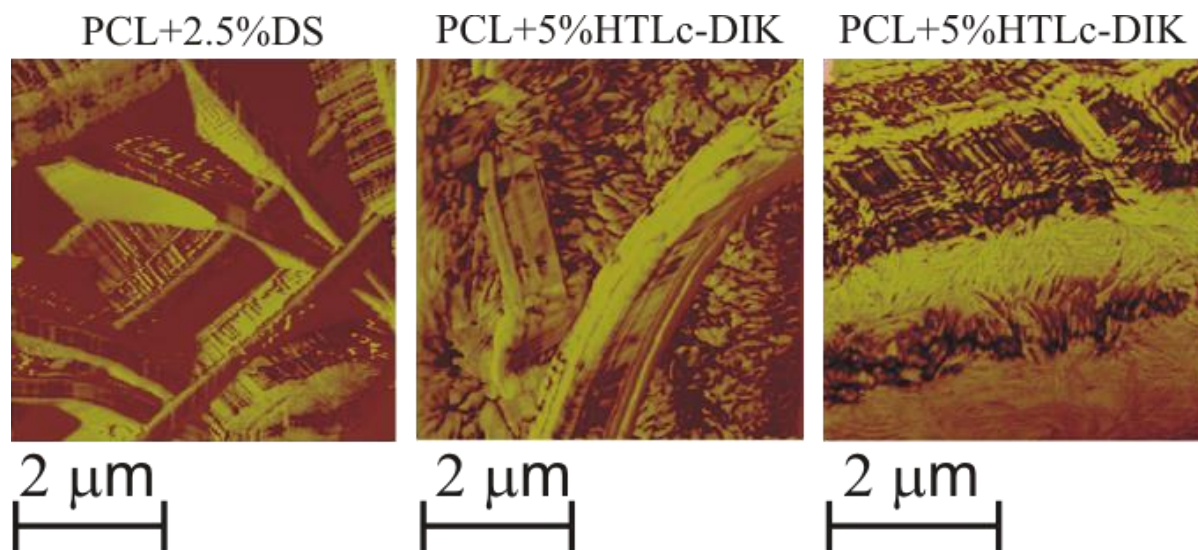


Figure 2. Micrografie AFM di PCL+2.5%DS e PCL+5%HTLc-DIK a due diversi ingrandimenti

Le immagini AFM evidenziano due aspetti fondamentali della morfologia delle fibre: a) tutte le fibre mostrano una morfologia lamellare caratterizzata da lamelle perpendicolari alla direzione longitudinale delle nanofibre; b) l'inserimento di HTLc-DIK disturba l'allineamento delle lamelle senza cambiamento sostanziale della morfologia. Quest'ultimo aspetto svolge un ruolo chiave nei fenomeni di rilascio del farmaco. In particolare, è stato osservato che la frazione coinvolta nel fenomeno del rilascio è segregata sui lati esterni delle lamelle del PCL e risulta omogeneamente distribuita lungo le fibre.

Bibliografia

- [1]. U. Costantino, F. Montanari, M. Nocchetti, F. Canepa, A. Frache, *J Mater Chem*, 17, 1079-1086, (2007)
- [2] G. Russo, G. Lamberti, *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (6), 3551-3556, (2011)
- [3] L. Tamaro, G. Russo, V. Vittoria, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2009 (2009), Article ID 238206, 8 pages doi:10.1155/2009/238206

Resina epossidica multifunzionale a base di grafene e silsesquiossani poliedrici oligomerici per strutture aeronautiche ad elevate prestazioni

Marialuigia Raimondo, Carlo Naddeo, Liberata Guadagno

Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Salerno, Via Giovanni Paolo II 132,
84084 Fisciano (SA)

mraimondo@unisa.it

Keywords: Materiali aeronautici nanostrutturati, grafite esfoliata, silsesquiossani poliedrici oligomerici (POSS), resistenza alla fiamma, resina epossidica multifunzionale

Introduzione

I materiali strutturali termoindurenti possono essere progettati per essere applicati come resine multifunzionali. Strategie di successo finalizzate a ridurre l'inflammabilità delle resine epossidiche, aumentando contemporaneamente la conducibilità elettrica, sono estremamente importanti nel campo delle applicazioni aeronautiche ed aerospaziali [1-3]. Miglioramenti nella percolazione elettrica e nelle prestazioni meccaniche sono stati ottenuti mediante un'azione combinata dovuta ad un fine bilanciamento tra il grado esfoliazione e la chimica dei bordi del grafene che promuove l'interazione interfacciale tra polimero e strati di carbonio [2]. L'attuale tecnologia chimica nanostrutturata mirata ad incrementare la resistenza alla fiamma di materiali polimerici e compositi è basata sui silsesquiossani poliedrici oligomerici (POSS). Si tratta di molecole ibride organico-inorganico [1,3] con formula empirica $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, in cui ogni atomo di silicio posto sui vertici della gabbia poliedrica è legato ad un atomo e mezzo di ossigeno (sesqui), interposto tra gli atomi di silicio in geometria tetraedrica, e ad un gruppo idrocarburico R (-ano). Questo lavoro presenta la formulazione di un sistema epossidico multifunzionale basato su grafite carbossilata parzialmente esfoliata (CpEG) all'interno del quale è stato solubilizzato il glicidil POSS (GPOSS) che agisce da ritardante di fiamma. L'aumento del valore dell'indice di ossigeno (LOI) e la diminuzione del valore del picco della velocità di rilascio del calore (PHRR), osservati quando viene usato il GPOSS, unitamente alle elevate proprietà elettriche e meccaniche ed alla buona termostabilità impartite dai blocchi autoassemblati di CpEG per interazioni attrattive tra particelle di grafene carbossilate ai bordi confermano che la realizzazione del nanocomposito multifunzionale per strutture aeronautiche ad elevata prestazione è avvenuta con successo.

Materiali e metodi

La nanocarica CpEG, caratterizzata dal 60% di fase amorfa e contenente un'elevata concentrazione di gruppi carbossilici ai bordi degli strati grafenici (circa il 10% in peso), è stata preparata con una procedura di esfoliazione da grafite naturale utilizzando una tradizionale intercalazione acida seguita da un rapido trattamento termico ad alta temperatura (900°C) con espansione della distanza interstrato tra i piani grafenici [2]. Il ritardante di fiamma GPOSS (*Hybrid Plastics Company*) è funzionalizzato con gruppi ossiranici. La matrice epossidica (TBD) è stata preparata mescolando la resina tetrafunzionale (TGMDA) con il diluente reattivo (BDE) ed usando come agente reticolante un'ammina primaria aromatica (DDS). Il nanocomposito multifunzionale TBD+5%GPOSS+1,8%CpEG è stato preparato disperdendo omogeneamente, mediante ultrasuonizzazione per 20 min, CpEG all'1,8% in peso nella miscela TBD+5%GPOSS contenente GPOSS solubilizzato al 5% in peso. Tutte le

miscele sono state sottoposte ad un ciclo di cura a doppio stadio: un primo stadio isoterma a 125°C per 1h ed un secondo isoterma a 200°C per 3h. La resistenza alla fiamma dei campioni epossidici reticolati è stata caratterizzata mediante misure LOI (ASTM 2863) ed il test della calorimetria a perdita di massa (ISO 13927) che ha consentito di ottenere i valori PHRR. L'analisi morfologica è stata effettuata mediante un microscopio elettronico a scansione (SEM-JSM-6700F, JEOL) operante a 3kV. La Fig.1 mostra le strutture chimiche dei composti usati per le formulazioni epossidiche e l'osservazione visiva della nanocarica CpEG.

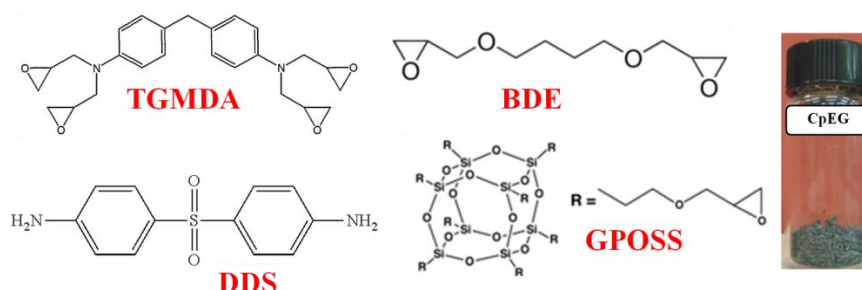


Figura 1. Strutture chimiche dei composti ed osservazione visiva della nanocarica CpEG

Risultati e discussione

Dalla tabella in Fig.2 risulta evidente che, quando il GPOSS viene usato come ritardante di fiamma, per il nanocomposito multifunzionale TBD+5%GPOSS+1,8%CpEG si registra un elevato valore LOI (30 rispetto a 25 della stessa resina contenente solo CpEG e 27 che, ad oggi, è il più alto valore ottenuto per le matrici epossidiche in aeronautica) ed un sostanziale decremento del PHRR rispetto al valore 882 del campione epossidico nanocaricato senza GPOSS. Per il nanocomposito multifunzionale si rileva inoltre che l'inclusione della nanocarica CpEG determina un significativo incremento del tempo di ignizione (80 s rispetto ai 64 s del campione TBD+1,8%CpEG senza GPOSS) e un basso valore di PHRR/ T_{ig} indicativo di un'efficace azione ritardante di fiamma. L'immagine SEM della superficie di frattura del nanocomposito multifunzionale mostra per i nanofogli di grafene una morfologia molto soffice coerente con un'alta percentuale di grafite esfoliata. Il sistema multifunzionale progettato e realizzato sembra soddisfare ampiamente i requisiti di processo che lo rendono adatto per applicazioni strutturali in campo aeronautico.

FORMULAZIONI	LOI (%O ₂)	PHRR (kW/m ²)	T _{ig} (s)
TBD	27	540	40
TBD+5%GPOSS	33	327	42
TBD+1,8%CpEG	25	882	64
TBD+5%GPOSS+1,8%CpEG	30	560	80

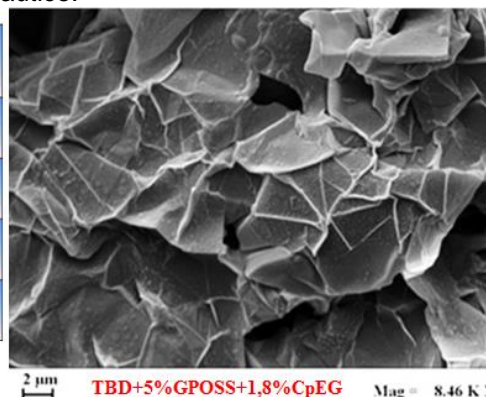


Figura 2. Tabella con valori LOI e PHRR dei campioni testati e micrografia SEM della resina epossidica multifunzionale TBD+5%GPOSS+1,8%CpEG

Bibliografia

- [1] M. Raimondo, S. Russo, L. Guadagno, P. Longo, S. Chirico, A. Mariconda, L. Bonnaud, O. Murariu, Ph. Dubois, *RSC Advances*, 5(15), 10974-10986 (2015)
- [2] L. Guadagno, M. Raimondo, L. Vertuccio, M. Mauro, G. Guerra, K. Lafdi, B. De Vivo, P. Lamberti, G. Spinelli and V. Tucci. *RSC Advances*, 5(46), 36969-36978 (2015)
- [3] L. Guadagno, M. Raimondo, P. Longo, L. Bonnaud, O. Murariu, Ph. Dubois, S. Russo, G. Iannuzzo. Multifunctional epoxy resin with enhanced flame resistance. European Patent Application EP2883896 (A1) – 17.06.2015

Determinazione della conservabilità dell'uva da tavola mediante misure ^1H NMR

Piero Mastrorilli, Vito Gallo, Mario Latronico

DICATECh, Politecnico di Bari, via Orabona, 4 I-70125, Bari, Italy

p.mastrorilli@poliba.it

Keywords: NMR, uva da tavola, conservabilità

Introduzione

Una delle principali cause di perdita economica nella produzione e nella commercializzazione di uva da tavola destinata al consumo fresco è il deperimento inatteso di interi lotti in campo, in cella e soprattutto durante le fasi di trasporto. Il deperimento delle uve da tavola è causato da specifici microorganismi (batteri, lieviti o funghi), inevitabilmente presenti sulla superficie delle bacche. Tali organismi, nelle opportune condizioni ambientali, si sviluppano degradando le bacche, rendendo così l'uva di scarsa qualità e molto spesso non commerciabile. Ad oggi esistono numerosi sistemi per la riduzione dell'azione deleteria dei microorganismi sulle uve da tavola ma in nessun caso essi vengono effettuati con la reale cognizione della propensione dell'uva alla conservazione. Tali trattamenti vengono effettuati sia su uve che naturalmente si conserverebbero per lunghi periodi, sia su uve dalla scarsa propensione alla conservazione per le quali qualsiasi trattamento risulterebbe inutile. Di conseguenza, gli operatori del settore sostengono costi non trascurabili per prolungare la shelf life dell'uva senza valutare se il trattamento per un ben definito lotto è opportuno oppure può essere evitato. In questa presentazione descriveremo un metodo chimico basato sulla misura delle concentrazioni relative di tre analiti che consente la determinazione della propensione alla conservazione di uva da tavola.

Materiali e metodi

Nel corso della sperimentazione eseguita per la messa a punto di questa invenzione sono stati registrati più di 5000 spettri NMR di uve da tavola delle cultivar Red Globe, Italia, Crimson, Black Magic, Superior Seedless, Melissa, Thompson, Palieri e Victoria. Durante la sperimentazione, per assicurare la rappresentatività di ciascun lotto, le bacche sono state campionate come segue:

in campo si è proceduto prelevando tre bacche (a livello basale, intermedio e apicale) per ciascun grappolo selezionato percorrendo uno zig-zag immaginario lungo il vigneto in modo da raccogliere bacche per un peso complessivo di circa 2 Kg/Ha;

in cella si è proceduto prelevando tre bacche (a livello basale, intermedio e apicale) per ciascun grappolo estratto da cassette selezionate nelle posizioni basse, medie, alte, interne ed esterne della pedana in modo da raccogliere bacche per un peso complessivo di circa 1 kg ogni 1.000 kg di uva.

Risultati e discussione

Per poter prevedere in maniera scientifica la propensione alla conservazione dell'uva da tavola abbiamo innanzitutto selezionato, fra le numerose sostanze contenute nell'uva, quelle che potessero essere coinvolte nei processi di deperimento della bacca, individuando, allo scopo, l'etanolo, l'1,2-propandiole e l'arginina. La scelta di queste tre molecole, di seguito analiti target, è stata effettuata dopo aver considerato la variazione delle loro concentrazioni nei campioni analizzati e il loro ruolo biochimico nell'uva da tavola. La variazione della concentrazione degli analiti target è stata osservata in un'ampia popolazione di campioni. Ciascun campione è stato ottenuto da un lotto omogeneo di uva

da tavola dove per lotto omogeneo si intende un quantitativo di uva da tavola monovarietale prodotta da piante allocate nello stesso vigneto e sottoposte alle stesse pratiche agronomiche e di stoccaggio. Lo studio si è avvalso di approfondimenti di natura biochimica circa i meccanismi di difesa delle piante che coinvolgono l'arginina e i processi fermentativi che portano alla formazione di etanolo e di 1,2-propandiole. Si è assunto come fattore di qualità, cioè di alta propensione alla conservazione, il contenuto di arginina, un amminoacido che si accumula nella bacca durante il periodo di maturazione, mentre si sono assunti come fattori di incipiente degrado, vale a dire, di bassa propensione alla conservazione, l'1,2-propandiole e l'etanolo, in quanto coinvolti nei processi di fermentazione. È stato, poi, definito un indice di propensione alla conservazione (I_{PC}) del campione di uva oggetto di analisi come quel parametro numerico che rappresenti su scala, per esempio da 0 a 100, la propensione del frutto a conservare le proprietà organolettiche e nutrizionali di un prodotto sano e commerciabile. L'indice I_{PC} , il cui valore è inversamente proporzionale alla conservabilità dell'uva, si ottiene, per ogni cultivar di interesse, dopo aver collezionato i dati su un numero sufficientemente elevato di campioni, che consentono di determinare le frazioni (FR) di ciascuno dei tre analiti target etanolo, 1,2-propandiole e arginina. Nello specifico, si effettua il calcolo dell'indice I_{PC-100} nel tempo per campioni di uno stesso lotto omogeneo e conservati nelle stesse condizioni di imballaggio, temperatura, umidità e atmosfera, nella stessa cella. Quindi si relazionano i diversi indici I_{PC-100} tra loro calcolati nel tempo, in funzione dei giorni di permanenza del lotto nella cella, calcolando una retta interpolante come quella mostrata in Figura 1 e che riguarda un lotto omogeneo di uva cv. Palieri. Nel caso mostrato, la propensione alla conservazione diventa scarsa, cioè l'indice I_{PC-100} raggiunge valori inferiori a 40, dopo 36 giorni di stoccaggio in cella.

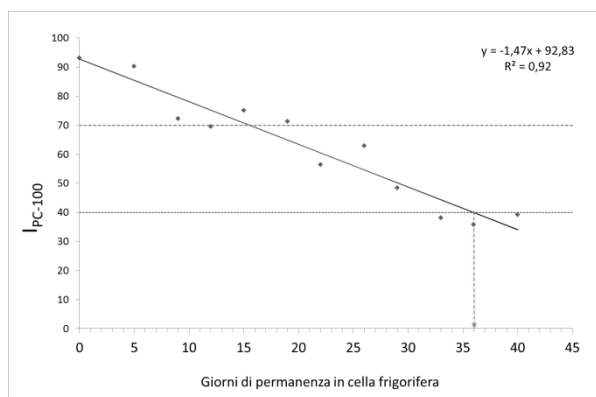


Figura 1.

Una volta calcolata la retta interpolante, è possibile, a seguito della introduzione di un ulteriore lotto della medesima cultivar in quella specifica cella frigorifera, calcolare il valore di I_{PC-100} per determinare il numero di giorni residui di quel lotto, attraverso l'analisi delle frazioni degli analiti target nel campione di uva del lotto ulteriore.

Selective transfer hydrogenolysis of aromatic ethers promoted by the heterogeneous Pd/Fe catalyst

Francesco Mauriello¹, Emilia Paone, Maria Grazia Musolino, Rosario Pietropaolo

¹Dipartimento DICEAM, Università Mediterranea di Reggio Calabria, Loc. Feo di Vito, I-89122 Reggio Calabria, Italy.

francesco.mauriello@unirc.it

Keywords: Lignin, C–O bond cleavage, Catalytic Transfer Hydrogenolysis (CTH), Aromatic ethers, Heterogeneous catalysis, Palladium.

Introduction

Lignocellulosic biomasses represent key renewable substrates for production of chemicals and biofuels [1]. Lignin is unique among biomass components being characterized by an aromatic substructure with a large amount of C–O bonds. One of the major challenges in the catalytic valorization of lignin is the selective cleavage of the C–O bond preserving its aromatic nature [2]. Among several catalytic processes useful for this purpose, “bio-hydrogenolysis” has gained a lot of attention, representing an important and rather broad area of research in modern green chemistry [3]. In the last years, the heterogeneous Pd/Fe catalyst (prepared by the coprecipitation technique) has shown superior performance in several catalytic reactions including the catalytic transfer hydrogenolysis (CTH) of polyols and aromatic/aliphatic esters [4-6].

In this context, the selective cleavage of the C–O bond of benzyl phenyl ether (PBE), a model molecule of the α -O-4 linkage in lignin, was investigated under CTH conditions using 2-propanol as H-donor. In presence of the heterogeneous Pd/Fe catalyst, at 240°C and within 90 minutes, PBE was fully converted (100% conversion) to toluene and phenol as the only reaction products (100% aromatic yield). The CTH of 2-phenethyl phenyl ether (PPE) and diphenyl ether (DPE) was also explored in order to extend the investigation to β -O-4 and 4-O-5 lignin bonds breaking.

Materials e methods

2-phenethyl phenyl ether (PPE) was purchased from Frinton Laboratories and used without further purification. All other chemicals were purchased from Alfa-Aesar and used without further purification. Pd/Fe catalyst with a nominal palladium loading of 5 wt % was prepared by coprecipitation technique. An aqueous solution of palladium nitrate (Fluka) and iron(III)nitrate nonahydrate (Fluka) was added dropwise to an aqueous solution of Na₂CO₃ (1M). The precipitate was filtered off, washed with water and dried overnight at 120 °C. Thereafter, the sample was reduced at 300 °C for 2 h under flowing hydrogen.

The benchmark catalysts Pd/C (5 wt % Pd) was purchased from commercial sources and reduced at 300 °C for 2 h under flowing hydrogen before use.

Catalytic reactions were performed in a 160 mL stainless-steel reactor (Parr Instruments). The reactor was loaded with a suspension of catalyst (0.25 g) in a solution of the desired substrate in 2-propanol (60 mL, 0.1 M). The reactor was purged with N₂ (99.99%), the system was then pressurized with the desired gas (N₂ or H₂), stirred at 500 rpm, and, finally, heated up to the reaction temperature. At the end of the reaction, the reactor was cooled to RT, the pressure released and the composition of the organic phase was analyzed by gas chromatography.

Conversion and selectivity to the product (i) were calculated on the basis of Equations (1) and (2), respectively.

$$\text{Conversion} = \frac{n_i(\text{sub}) - n_t(\text{sub})}{n_i(\text{sub})} \times 100 [\%] \quad \text{Eq.1}$$

$$\text{Selectivity} = \frac{n_t(i)}{n_t(\text{sub})} \times 100 [\%] \quad \text{Eq.2}$$

n_i : molar amount of the defined substrate at time 0; n_t : molar amount of the defined substrate at time t; $n_t(i)$: molar amount of the product (i) at time t

Results and discussion

Using Pd/Fe as catalyst and 2-propanol as H-source, under batch conditions, an appreciable BPE (0.1 M) conversion (19,7%) was achieved at temperature as low as 180°C (Table 1). The conversion of BPE increased by increasing the reaction temperature and it was fully converted into phenol and toluene at 240°C (Table 1). Cyclohexane and methyl cyclo-hexane were not detected, clearly indicating that the cleavage of the etheric C–O bond occurs as the primary reaction route under the reaction conditions adopted. To verify the low tendency of the Pd/Fe catalyst in the aromatic ring hydrogenation, phenol and toluene were subjected to the same reaction conditions as employed for BPE. In both cases, products derived from aromatic ring hydrogenation were not observed. The higher tendency of the bimetallic Pd-Fe system in the C–O bond breaking without parallel hydrogenation of the aromatic ring was deeply investigated with computation studies and explained with a strong preference for adsorption of the aromatic ring onto exposed Fe atoms [11]. The performance of Pd/Fe was also compared with that of Pd/C as benchmark catalyst. Pd/C was found to be not active in C–O bond breaking at 180 (0% conversion) while, at 210°C and 240 °C, a very low conversion of BPE was achieved (4,0 and 8,1% respectively) suggesting that bimetallic Pd–Fe sites positively promote the C–O bond cleavage as already reported in the past in the CTH of polyols and aromatic/aliphatic esters.

Substrate	Temperature [°C]	Conversion [%]	Aromatic Yield [%]
1	180	19,7	100
1	210	49,4	100
1	240	100	100
2	240	22	100
3	240	>2	-

Table 1. Transfer hydrogenolysis of aromatic ethers (1:BPE; 2: PPE; 3 DPE) in the presence of Pd/Fe catalyst (90 min, 10 bar N₂).

Reaction of PPE at 240°C shows a lower conversion (22%) and a 100% yield in aromatics (ethyl benzene and phenol). Thus, experimental data demonstrate again that the Pd/Fe catalyst has a high selectivity towards the β -O-4 bond cleavage, while the phenyl ring is not involved. On the contrary, under the reaction conditions adopted, DPE was not converted at all. These results can be explained taking into consideration that the 4-O-5 linkage is the most thermally stable bond having a higher bond dissociation energy (314 kJ/mol) with respect to the β -O-4 (289 kJ/mol) and the α -O-4 (218 kJ/mol) C–O bonds.

Bibliography

- [1] Gallezot, P. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 1538–1558.
- [2] Deuss, P. J.; Barta, K. *Coordination Chemistry Reviews* 2016, 306 (Part 2), 510–532.
- [3] Ruppert, A. M.; Weinberg, K.; Palkovits, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51 (11), 2564–2601.
- [4] Mauriello, F.; Ariga, H.; Musolino, M. G.; Pietropaolo, R.; Takakusagi, S.; Asakura, K. *Applied Catalysis B, Environmental* 2015, 166-167, 121–131.
- [5] Mauriello, F.; Vinci, A.; Espro, C.; Gumina, B.; Musolino, M. G.; Pietropaolo, R. *Catal. Sci. Technol.* 2015, 5 (9), 4466–4473.
- [6] Cozzula, D.; Vinci, A.; Mauriello, F.; Pietropaolo, R.; Müller, T. E. *ChemCatChem* 2016, 8 (8), 1515–1522.
- [7] Hensley, A. J. R.; Hong, Y.; Zhang, R.; Zhang, H.; Sun, J.; Wang, Y.; McEwen, J.-S. *ACS Catal.* 2014, 4 (10), 3381–3392.

Synthesis and study of Co_3O_4 /graphene oxide and functionalized graphene oxide composites

Vincenza Modafferi, Saveria Santangelo, Maria Grazia Musolino

Dipartimento DICEAM, Università "Mediterranea" di Reggio Calabria, Loc. Feo di Vito, 89122 Reggio Calabria, Italy

mariagrazia.musolino@unirc.it

Keywords: graphene oxide, cobalt oxide, nanocomposites, functionalization

Introduzione

Graphene-related materials have recently captured considerable attention due to their unique properties and the large variety of possible applications, ranging from sensing and energy storage devices to heterogeneous, electro- and photo-catalysis [1]. Thanks to the striking combination of properties such as high specific surface area, chemical inertness, great mechanical strength, excellent electrical and thermal conductivity, the utilization of these materials as support frameworks for functional nanoparticles (NPs) has emerged as a promising research area. However, graphene oxide (GO) is currently used in place of graphene, because of its better dispersibility, low-cost and large-scale production enabled by the chemical exfoliation method. Different from graphene, in GO a considerable fraction of sp^3 hybridized carbon atoms are present, covalently decorated with oxygen-containing functional groups. Oxygen containing functional groups (hydroxyl, epoxy and ketone groups mainly on basal planes and carboxylic groups prevailing at the edges, as schematically depicted in Fig.1a) provide GO with remarkable hydrophilic character and chemical reactivity. As possible anchoring sites for the adsorption of metal oxide NPs, they also enable GO to be functionalized through covalent or non-covalent approaches, offering tremendous opportunities for tailoring its properties. Covalent functionalization plays a key role in improving and manipulating the properties of graphene-related materials for its effective usage in various applications [2].

In the present study focus of attention is on the preparation of nanostructured materials consisting of Co_3O_4 NPs anchored on GO and on functionalized GO (f-GO) sheets to be used as electrodes in supercapacitors or rechargeable batteries.

Materiali e metodi

GO was prepared by exfoliation of graphite following a slightly modified Hummers method [3]. Chemical functionalization of GO with 4-carboxyphenyl groups (Fig.1b) via diazonium chemistry was performed according the method reported by Martin et al. [4]. Two approaches were used for the preparation composite materials: the first consisted in decoration, via a phase-transfer method [5], of GO and f-GO with previously prepared Co_3O_4 NPs coated with undecanoic acid (UA); the second was a solvothermal treatment of GO and f-GO with the addition of Co(II) precursor.

All the materials, namely GO and f-GO supports, and Co_3O_4 /GO and Co_3O_4 /f-GO composites synthesised, were characterized using a variety of complementary techniques including X-ray diffraction (XRD), micro-Raman spectroscopy (MRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) techniques.

Risultati e discussione

The successful preparation of f-GO was ascertained by measuring Raman scattering excited at 532 nm. Fig.1c compares the Raman spectra of GO and f-GO supports. Both the spectra are dominated by the D and G bands originating from the vibration modes of the C sp^2 atoms. In f-GO both the bands are shifted and exhibit a lower D/G intensity ratio (I_D/I_G) with respect to GO, which proves the covalent functionalization of GO. Since only sp^2 defects contribute to the D band intensity, the diminishing of the I_D/I_G ratio in f-GO is understood as the effect of the increased sp^3 bond hybridization owing to

transformation of sp^2 - into sp^3 -defects and/or generation of non- sp^2 defects by the introduction of oxygenated functional groups.

Morphology, structure and electrochemical properties of diverse resultant composites will be studied and discussed. A more homogeneous distribution of Co_3O_4 NPs throughout the carbon sheet in $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{f-GO}$ hybrid material with respect to pristine GO is expected.

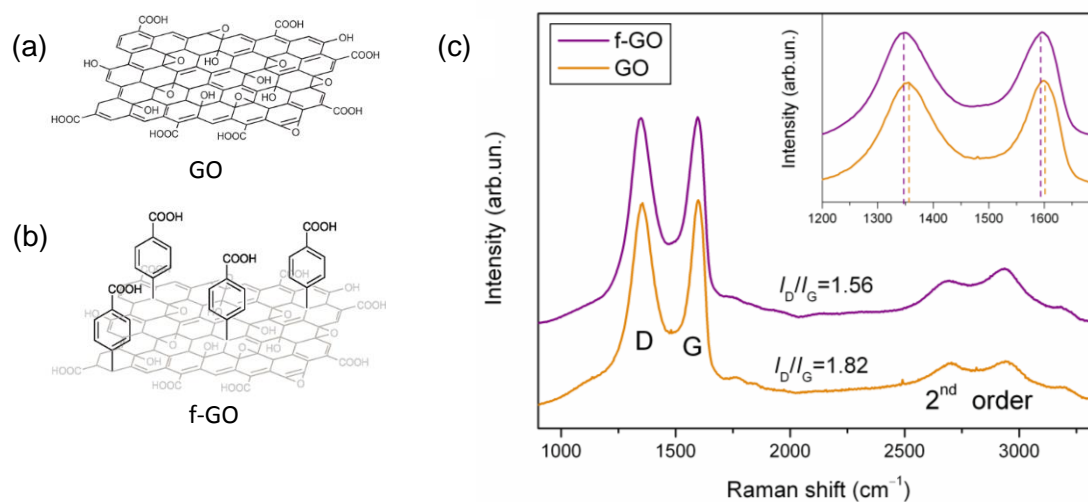


Figure 1. (a–b) Schematic representation of the chemical modification of GO (a) through diazonium chemistry, resulting in f-GO (b) with uniform distribution of 4-carboxyphenyl groups. (c) Raman spectra of GO and f-GO supports (inset: D and G band spectral region). G-band originates from the stretching of all C sp^2 atom pairs; D-band arises from C sp^2 defects in the graphitic lattice.

Bibliografia

- [1] F. Li, X. Jiang, J. Zhao, S. Zhang, *Nano Energy* 16, 488-515, (2015)
- [2] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, *Chem. Rev.* 112, 6156-6214, (2012)
- [3] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (6), 1339-1339, (1958)
- [4] C. Martin, M. Alias, F. Christien, O. Crosnier, D. Bélanger, T. Brousse, *Adv. Mater.* 21, 4735–4741, (2009)
- [5] V. Rebutini, E. Fazio, S. Santangelo, F. Neri, G. Caputo, C. Martin, T. Brousse, F. Favier, N. Pinna, *Chem.– Eur. J.* 21, 12465–12474, (2015)

Sintesi di schiume ibride riciclabili per applicazioni in “oil recovery”

Candida Milone¹, Elpida Piperopoulos¹, Luigi Calabrese¹, Angela Capri¹, Edoardo Proverbio¹, Signorino Galvagno¹

¹Dipartimento di Ingegneria, Università di Messina, Contrada di Dio, 98166 Messina Italy

cmilone@unime.it

Keywords: materiali funzionali, schiume, carbonio, oil recovery

Introduzione

Fenomeni di sversamento accidentale e/o intenzionale di prodotti petroliferi in mare, corsi d'acqua e/o nei suoli si verificano con elevata frequenza. Le conseguenze sono la contaminazione e l'inquinamento delle risorse naturali con elevate ripercussioni sullo stato di salute dell'ambiente e dell'uomo. I trattamenti più comuni dei riversamenti includono l'uso di materiali assorbenti quali sepiolite o schiume polimeriche. L'uso di materiali assorbenti, come le schiume polimeriche, rappresenta ad oggi la soluzione più adottata soprattutto per il maggior potere assorbente (massa di olio/massa di assorbente >10) che riduce i costi di smaltimento in discarica e la praticità di impiego [1]. Tuttavia le schiume polimeriche presentano l'inconveniente di non essere riciclabili. Lo scopo di questo lavoro è indagare le potenzialità di schiume siliconiche a base di carbonio in applicazioni di oil recovery soprattutto in termini di riciclabilità.

Materiali e metodi

Il processo di sintesi delle schiume siliconiche a base di carbonio è coperto da brevetto [2]. I reagenti per la sintesi (silano idruro, silanolo e catalizzatore a base di Sn) sono stati forniti dalla Gelest. Sono state investigate 3 tipologie di schiume, come riportato in tabella 1: solo silano (SF), silano + nanotubi di carbonio puri (CNT-SF), e silano + grafite espansa (EG-SF). Il carico di filler carboniosi all'interno delle diverse schiume è pari al 7% in peso. Le prove di assorbimento sono state eseguite a temperatura ambiente, mettendo la spugna a contatto con diversi oli puri (virgin nafta, kerosene, pump oil e crude oil) sotto agitazione. La capacità di assorbimento di olio è stata valutata come rapporto percentuale tra il peso dell'olio assorbito (dopo saturazione) e il peso iniziale della schiuma.

Risultati e discussione

Le schiume ottenute sono macroporose (Figura 1a), leggere, elastiche in grado di sostenere elevati carichi ciclici di compressione.

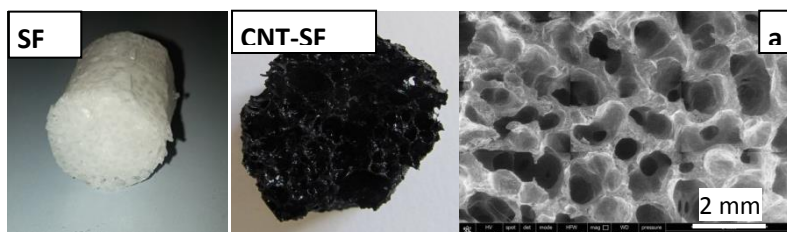


Figura 1. Morfologia delle schiume mediante SEM

Il diametro medio dei pori (d_p) nella schiuma SF è ~ 1.29 mm. L'aggiunta dei filler carboniosi CNT ed EG provoca una diminuzione di d_p fino a ~ 0.95 mm (schiume CNT-SF ed EG-SF).

Le schiume CNT-SF ed EG-SF presentano una minore idrofilicità rispetto alla schiuma di solo silano (SF) migliorando quindi la compatibilità con gli oli. L'uptake di acqua diminuisce nell'ordine CNT-SF < EG-SF < SF.

Nei test di assorbimento di oli è stato evidenziato che, indipendentemente dalla tipologia di olio, la schiuma SF è soggetta a degradazione perdendo la sua struttura. La presenza di filler carboniosi agisce da agente rinforzante e mantiene inalterate le proprietà strutturali della schiuma in seguito all'adsorbimento.

Come riportato in tabella 1, la capacità di assorbimento delle schiume ibride diminuisce all'aumentare della densità dell'olio. La maggiore capacità di assorbimento si esplica in presenza di virgin nafta e kerosene. L'aggiunta di CNT come filler determina l'ottenimento di una schiuma ibrida con le migliori prestazioni.

Tabella 1. Capacità di assorbimento ($\text{g}_{\text{olio}}/\text{g}_{\text{schiuma}}\%$) delle schiume in oli puri

Schiuma	Tipo di olio			
	Virgin nafta	Kerosene	Pump oil	Crude oil
CNT-SF	800	683	119	131
EG-SF	627	498	101	197

La figura 2 mostra una alta cinetica di assorbimento e il processo raggiunge l'equilibrio dopo 200 secondi. L'olio assorbito può essere facilmente rimosso, fino al 90% in peso, per semplice compressione (Fig. 3). Le schiume possono essere riutilizzate rispettivamente per 4 cicli consecutivi CNT-SF e 3 cicli consecutivi EG-SF, senza significative perdite delle loro capacità di assorbimento.

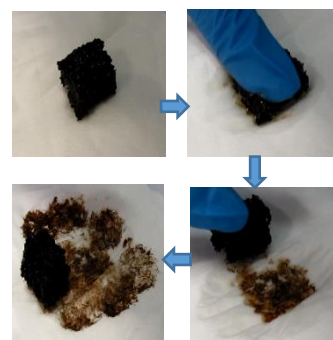
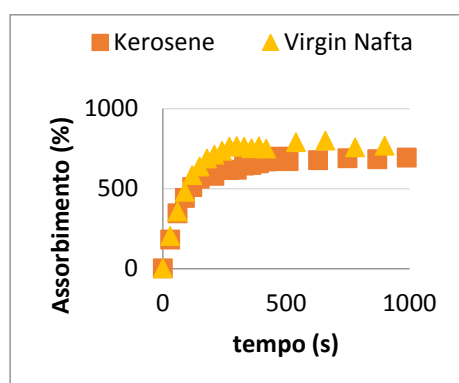


Figura 2 Cinetica di assorbimento per la schiuma CNT-SF **Figura 3** Rilascio dell'olio dopo saturazione

I risultati ottenuti dimostrano che le schiume ibride a base di CNT presentano la migliore performance in termine di capacità di assorbimento complessiva di virgin nafta e kerosene (nei 4 cicli $> 25\text{g}/\text{g}_{\text{CNT-SF}}$) e di riciclabilità.

Bibliografia

- [1] X. Gui, H. Li, K. Wang, J. Wei, Y. Jia, Z. Li, L. Fan, A. Cao, H. Zhu, D. Wu, *Acta Materialia*, 59, 4798-4804, (2011)
- [2] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, E. Proverbio, A. Capri, C. Milone, E. Piperopoulos, "Processo di produzione di schiume silicomiche comprendente nanotubi di carbonio per il trattamento di acque", *brevetto n° 102015000088777*, Italia (2015)

Bromurazione di corroli per via elettrochimica

Monica Orsini¹, Beatrice Berionni Berna², Sara Nardis², Roberto Paolesse², Giovanni Sotgiu¹

¹Department of Engineering, Roma Tre University, via Vito Volterra 62, 00146 Rome, Italy

²Department of Chemical Science and Technologies, University of Rome, Via della Ricerca Scientifica 1, 00133 Rome, Italy

monica.orsini@uniroma3.it

Keywords: Corroli, elettrosintesi, bromurazione, ossidazione elettrochimica.

Introduzione

Il campo della chimica sintetica organica è in continuo sviluppo e si propone come sfida quella di sintetizzare specifiche molecole in modo economicamente sostenibile a basso impatto ambientale. In questo contesto, l'elettrochimica organica ha suscitato particolare interesse negli ultimi anni, vista la sua utilità nel realizzare delle trasformazioni chimiche difficili da ottenere seguendo le vie sintetiche classiche, permettendo l'accesso a dei prodotti diversi rispetto a quelli ottenuti con le procedure tradizionali. Inoltre tale approccio permette di sfruttare vantaggi dell'elettrochimica quali condizioni mild, alta versatilità e scalabilità; condizioni non sempre possibili utilizzando i tradizionali metodi sintetici [1].

Sfruttando tale tecnica si è stata studiata la bromurazione dei corroli, macrocicli pirrolici analoghi delle porfirine, per potenziali applicazioni in ambito sensoristico.

La bromurazione dei corroli è una trasformazione molto studiata perchè rende possibili successive funzionalizzazioni. Diversi sono i metodi sintetici riportati in letteratura, ma risulta di solito è difficile da realizzare in modo selettivo [2,3].

In questo lavoro, dopo aver valutato il comportamento elettrochimico dei corroli **1** mediante analisi voltammetrica, vengono presentate alcune delle metodologie utilizzate per la realizzazione della bromurazione regioselettiva dei corroli per via elettrochimica, confrontando i risultati con quelli ottenuti per via chimica.

Materiali e metodi

Strumentazione

Le misure voltammetriche sono state fatte con un Amel System 5000 (acquisizioni con software CorrView versione 2.8d1 Scribner) in una cella elettrolitica munita di tre elettrodi. Come elettrodo di lavoro è stato utilizzato un disco di 3 mm di diametro di platino o di glassy carbon (modello Amel 492/GC/3 o 492/Pt/3), come contro elettrodo un filo di Pt e come elettrodo di riferimento un filo di Ag. Le elettrolisi sono state eseguite a potenziale controllato in una cella a compartimenti separati; l'anodo utilizzato è stata una spirale di Pt (area apparente 1,0 cm²), il catodo un filo di Pt e l'elettrodo di riferimento il filo di Ag.

Elettrolisi

10 ml di una soluzione 0,1 M di TEAP-DMF (soluzione anodica) contenente il triarilcorrolo **1** (0.13 mmol) e KBr è stata sottoposta ad elettrolisi a potenziale controllato ($E = 1.0 - 1.1$ V) a temperatura ambiente. La soluzione catodica (TEAP-DMF 0.1 M) è separata dal compartimento anodico da un setto di vetro sinterizzato riempito con uno strato di metilcellulosa. Terminata l'elettrolisi dalla soluzione anodica è stato allontanato il solvente a pressione ridotta ed il residuo purificato mediante cromatografia flash: tutti i prodotti di reazione sono stati analizzati mediante analisi ¹H-NMR e spettrometria di massa (FAB).

Risultati e discussione

I risultati preliminari del nostro studio hanno mostrato che mediante l'approccio elettrochimico è possibile attivare l'anello corrolico **1** su cui poi far avvenire la bromurazione usando KBr (figura 1). L'ossidazione elettrochimica di questi substrati in una soluzione di TEAP-DMF a potenziale controllato in presenza di KBr ha portato alla formazione di triarilcorroli mono- e dibromurati. Lo studio è stato effettuato su corroli base libera e su complessi di P ed Ag, a diverse concentrazioni di KBr.

Allo stato attuale i risultati migliori sono stati ottenuti partendo dal substrato **1a** (PTTC). In particolare utilizzando un rapporto molare **1a**:KBr (1:1.5) è stato isolato il 23% di prodotto monobromurato **2a** e il 53% di prodotto dibromurato **3a**.

Ulteriori studi volti all'ottimizzazione del processo sono attualmente in corso.

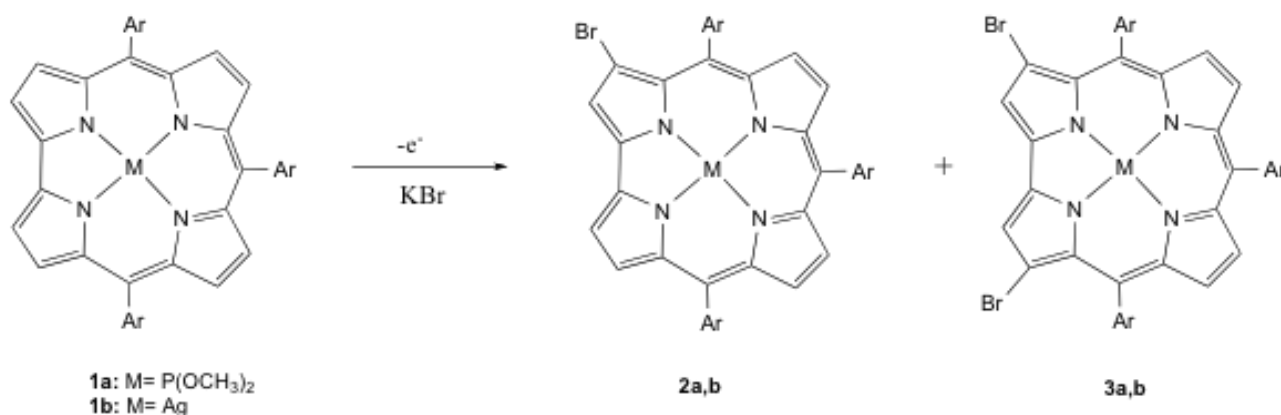


Figura 1. Bromurazione di Triarilcorroli

Bibliografia

- [1] M. Orsini, I. Chiarotto, M. M.M. Feeney, M. Feroci, G. Sotgiu, A. Inesi, *Electrochemistry Communications*, 13, 738–741 (2011)
- [2] G. Pomarico, M. Stefanelli, S. Nardis, S. Lentini, D. O. Cicero, G. T. McCandless, K. M. Smith, R. Paolesse *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 19, 865-873 (2015)
- [3] S. Nardis, G. Pomarico, M. Stefanelli, S. Lentini, D. O. Cicero, F. R. Fronczek, K. M. Smith, R. Paolesse, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 20, 1-10 (2016)

L'invecchiamento delle soluzioni usate nella deposizione chimica dei film di YBCO: studio dei meccanismi e degli effetti sulla proprietà del film

V. Pinto¹, A. Angrisani Armenio¹, L. Piperno¹, A. Augieri¹, G. Celentano¹, R. Lamanna¹, M. Orsini², E. Silva², G. Sotgiu²

¹ENEA Frascati Research Centre, 00044 Frascati,

²Engineering Department, Roma Tre University, 00185 Rome, Italy

giovanni.sotgiu@iniroma3.it

Keywords: Aging, centri di pinning (APC), chemical solution deposition (CSD), superconduttori ad alta temperatura.

Introduzione

La decomposizione termica di precursori formati da trifluoroacetato e sali metallici (MOD-TFA) è un metodo ampiamente utilizzato per la deposizione di film sottili superconduttori (YBCO) [1], [2] in varie applicazioni come la produzione di cavi per trasporto di correnti elevate. L'uso di precursori a basso contenuto di fluoro, come acetati, acetilacetoni e etilacetati, è un obiettivo importante per rendere la produzione di questi rivestimenti più eco-compatibili [1]. Uno svantaggio con questo approccio è la scarsa stabilità delle soluzioni che provoca ridotte proprietà superconduttrici e scarsa qualità cristallina. Solitamente si degradano abbastanza rapidamente (2-4 settimane), mentre le tradizionali soluzioni con trifluoroacetati (TFA) sono stabili fino a 6 mesi. Le tecniche di indagine comunemente usate (NMR a basso campo, viscosità o (FT-IR)) permettono di seguire l'invecchiamento nel tempo, ma non danno alcuna informazione sulle cause dell'invecchiamento (precipitazione di sali, ossidazione, polimerizzazione). Quindi una comprensione più profonda dei meccanismi di degradazione permetterebbe di ottimizzare la composizione delle soluzioni di precursori. Ciò può essere ottenuto utilizzando tecniche NMR ad alta risoluzione determinando l'evoluzione nel tempo dei composti organici presenti nella soluzione.

Questo lavoro riguarda lo studio di soluzioni usate per ottenere YBCO o YBCO-BZO (contenente nano-inclusioni di zirconato di bario come fase secondaria). Le analisi delle soluzioni sono state correlate con le proprietà morfologiche, strutturali e superconduttive dei film depositati per indagare non solo l'invecchiamento, ma anche il suo effetto sulle proprietà del film. Da analisi NMR si è evidenziata la formazione di nuovi composti nelle soluzioni invecchiate sia di YBCO che di YBCO-BZO: mentre non è stato rilevato alcun cambiamento nella concentrazione di rame durante il periodo preso in esame (fino a 70 giorni), una progressiva degradazione dei valori della temperatura critica e delle proprietà microstrutturali si è manifestata lungo il medesimo periodo.

Materiali e metodi

A. Preparazione delle soluzioni

Le soluzioni per l'YBCO sono preparate a partire da ittrio acetato, bario trifluoroacetato e rame acetato con acido propionico come solvente. Per l'YBCO-BZO si è aggiunto bario trifluoroacetato e zirconio acetilacetato [19]. Per ciascuna soluzione sono state preparate due aliquote, una per monitorare l'invecchiamento, l'altra per ottenere i film, conservate a temperatura ambiente in un essiccatore sotto atmosfera di azoto.

B. Preparazione dei film

Film di YBCO e YBCO-BZO sono preparati a partire da soluzioni fresche ed invecchiate (fino a 50 giorni), depositando su SrTiO₃ (001) e pirolizzando in atmosfera controllata [3], [4].

C. Caratterizzazione delle soluzioni

La composizione delle soluzioni grezze è stata studiata mediante NMR senza l'uso di solventi deuterati ed anche senza field lock con un Bruker 600 MHz Avance spectrometer.

D. Caratterizzazione dei film depositati

Le proprietà morfologiche e strutturali dei film depositati sono state analizzate sia mediante diffrazione

a raggi X (Rigaku Geigerflex diffrattometro) e microscopia a scansione elettronica (SEM LEO 1525 con EDX). La temperatura critica a resistenza zero, T_c , è stata misurata con il metodo delle quattro punte. Le misure di microscopia a forza atomica (AFM) sono state effettuate con uno strumento Park XE 150 in modalità di contatto.

Risultati e discussione

A. Controllo dell'invecchiamento delle soluzioni

In figura 1 è riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ delle soluzioni di YBCO a 600MHz in funzione dell'invecchiamento. Le linee nere rappresentano il singolo impulso, mentre quelle rosse i segnali filtrati per permettere la individuazione di piccole risonanze. L'inserto riporta gli integrali per alcuni segnali degli spettri filtrati. Per quanto riguarda il Cu(II), non si osservano significative variazioni in linewidth e chemical shift, e quindi nessuna variazione della sua concentrazione nel periodo di analisi. Viceversa si nota la formazione e progressiva crescita di alcuni nuovi segnali a partire dal giorno 15, indicando la formazione di nuovi composti non ancora ben identificati.

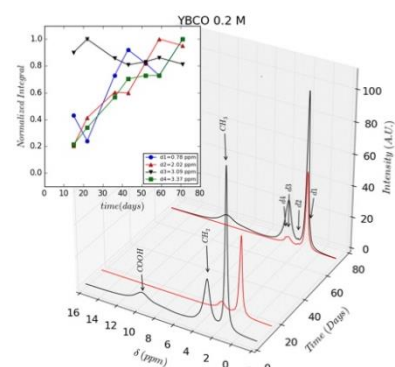


Figura 1. $^1\text{H-NMR}$ di soluzioni di YBCO

B. Film depositi con soluzioni invecchiate

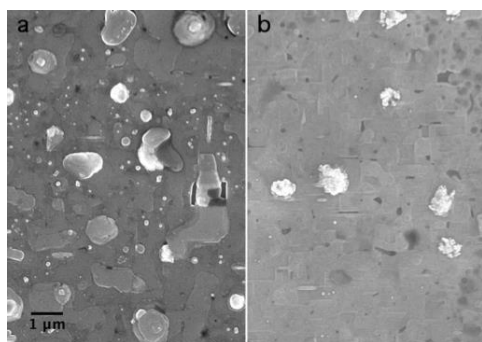


Figura 2. Immagini SEM di film di YBCO depositati con soluzioni fresche (a) e di 49 giorni (b)

Con l'invecchiamento della soluzione, i diffrattogrammi a raggi X rivelano tracce di fase secondaria e una quantità crescente di grani di YBCO con asse a . Analisi SEM (Fig. 2) e AFM rivelano, per i film di YBCO, una superficie uniforme con piccole differenze tra soluzioni fresche e invecchiate.

I film di YBCO–BZO, preparati da soluzioni invecchiate, mostrano invece una alta densità di grani con asse- a e i grani con asse- c appaiono debolmente connessi.

I film di YBCO e YBCO–BZO depositati al tempo zero mostrano temperature critiche di $T_c = 91.1$ K e 90.9 K, rispettivamente. YBCO–BZO mostra un debole ma progressivo calo della T_c nei primi 35 giorni, mentre per i film di YBCO non si osserva alcuna variazione significativa. Per tempi più lunghi, entrambi i film sono caratterizzati da un notevole calo della T_c . (88 K e 85 K, per YBCO e YBCO- BZO, rispettivamente).

Conclusioni

L'invecchiamento delle due soluzioni contenenti i precursori utilizzati per la deposizione dei film di YBCO e YBCO con aggiunta di BZO per i centri di pinning è stato studiato monitorando l'evoluzione temporale di entrambe le soluzioni e dei film depositati con tali soluzioni. L'uso di tecniche spettroscopiche NMR ha evidenziato alcune differenze nelle due soluzioni anche al tempo zero e su una scala temporale in cui emerge un cambiamento nelle proprietà microstrutturali e superconduttive dei film depositati. L'aggiunta di BZO sembra aumentare la reattività e quindi la degradazione della soluzione.

Bibliografia

- [1] P. C. McIntyre *et al.*, "Effect of growth conditions on the properties and morphology of chemically derived epitaxial thin films of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ on (001) LaAlO_3 ," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 4, pp. 1868–1877, Apr. 1991.
- [2] A. Goyal *et al.*, "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thick films on biaxially textured metals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 12, pp. 1795–1798, Sep. 1996.
- [3] A. Angrisani Armenio *et al.*, "Analysis of the growth process and pinning mechanism of low-fluorine MOD $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with and without BaZrO_3 artificial pinning centers," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 25, no. 3, Jun. 2015, Art. no. 7029064.
- [4] A. Angrisani Armenio *et al.*, "Structural and chemical evolution of propionate based metal-organic precursors for superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ epitaxial film growth," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 11, Nov. 2011, Art. no. 115008.

Nuovi Nitroni Amidinochinossalinici come Antiossidanti

Nadia Gruber¹, Liliana R. Orelli¹, Roberto Cipolletti², Pierluigi Stipa², Simona Sabbatini², Vernon Tebong Mbah², Giovanna Mobbili³, Cristina Minnelli³

¹Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, CONICET. Junín 956, Buenos Aires, Argentina

²Dipartimento SIMAU – Sezione Chimica, Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche 12, Ancona (I-60131) Italy.

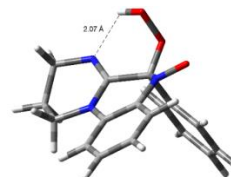
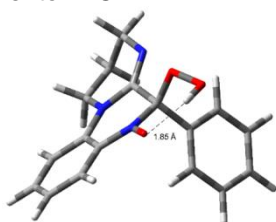
²Dipartimento DISVA, Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche 12, Ancona (I-60131)

p.stipa@univpm.it

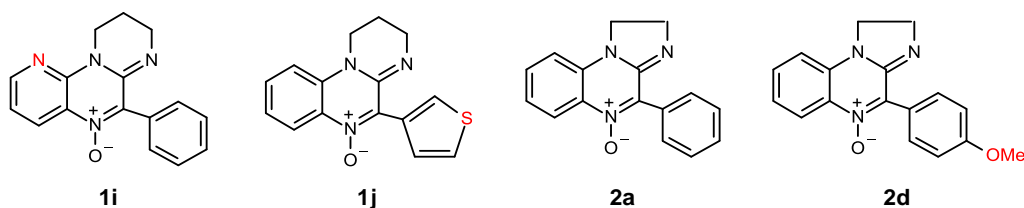
Keywords: Antiossidanti, Reactive Oxygen Species (ROS), Radicali Liberi, Nitroni, Nitrossidi

Introduzione

L'accoppiamento della tecnica dello Spin Trapping alla spettroscopia EPR (Electron Paramagnetic Resonance) rappresenta una delle metodiche più efficienti per rilevare e identificare radicali liberi organici caratterizzati da un tempo di vita troppo breve rispetto alla scala dei tempi delle spettroscopie convenzionali. [1] Essa si basa sull'impiego di specifiche molecole non paramagnetiche (*Spin Traps*) capaci di addizionarsi molto velocemente a specie radicaliche transienti, eventualmente formatesi nel corso di una reazione, per formare specie paramagnetiche (*Spin Adducts*) caratterizzate da un tempo di vita sufficientemente lungo da poter essere studiate all'EPR. L'analisi approfondita del segnale così registrato permette non solo di dimostrare la formazione di queste specie radicaliche transienti, ma anche la loro identificazione e caratterizzazione. Una categoria di *Spin Traps* largamente utilizzata in questa tecnica è rappresentata dai Nitroni (N-Ossidi), perché reagiscono molto velocemente con i radicali liberi organici, sia centrati al Carbonio che su Eteroatomo, per formare Nitrossidi Radicali, i radicali liberi organici più persistenti in soluzione liquida finora conosciuti. [2] Per questo motivo tale classe di composti è particolarmente utilizzata e studiata con l'obiettivo di risolvere alcune problematiche che ne limitano l'impiego nei sistemi biologici. In questa ottica abbiamo sintetizzato una nuova serie di Nitroni a struttura Amidinochinossalinica, [3],[5] concludendo che la loro attitudine ad agire come *Spin traps*, diversamente da quanto verificato nei loro analoghi di tipo benzossazinico, [4] è fortemente condizionata dall'ingombro sterico presente al Carbonio in posizione α al raggruppamento N-O.



Questo studio ha permesso di evidenziare come un aumento dell'ingombro sterico, che solitamente peggiora l'efficienza di uno *scavenger* riducendone la velocità di addizione ai radicali, comporta allo stesso tempo una maggiore stabilità degli addotti risultanti dall'intrappolamento di radicali all'Ossigeno (ROS), aumentandone considerevolmente il tempo di vita. Opportuni calcoli di tipo DFT hanno mostrato che l'insolita persistenza registrata degli addotti con radicali OOH è molto probabilmente dovuta alla formazione di ponti Idrogeno intramolecolari. Sulla base di questi risultati abbiamo condotto uno studio preliminare riguardo un eventuale impiego di questi derivati come antiossidanti in sistemi biologici.



Materiali e metodi

I nitroni studiati sono stati sintetizzati come riportato in precedenza. [3] La L- α -fosfatidilcolina (PC), 2,2'-azobis(2-amidinopropano) dicloridrato (AAPH), Butil-idrossitoluene (BHT), acido tiobarbiturico (TBA), e tutti gli altri reagenti e solventi sono stati utilizzati senza ulteriore purificazione.

Le misure spettrofotometriche sono state effettuate per mezzo di un lettore di piastre Biotek Sinergy HT. I Liposomi sono preparati secondo il "thin film hydration method". [6] Quantitativi appropriati delle soluzioni in cloroformio di L- α -fosfatidilcolina e dei nitroni da studiare sono mescolati in rapporto molare 50:1. Il solvente è evaporato con un flusso di azoto ed il film lipidico ottenuto è poi seccato per 2 ore a pressione ridotta e risospeso con una soluzione di PBS. Dopo incubazione per tutta la notte, i liposomi multilamellari ottenuti (MLV) sono sonicati. Per le ossidazioni, campioni appositi sono addizionati con AAPH e incubando per 2 h a 310K. Successivamente la reazione è interrotta con l'aggiunta di BHT, e sono aggiunti i reattivi per effettuare la determinazione spettrofotometrica dei derivati carbonilici secondo il saggio dell'Acido Tiobarbiturico (TBARS). [7] L'attività antiossidante è determinata come percentuale di inibizione, calcolata in base alle differenze di assorbimento a 539 nm tra campioni additivati e non di antiossidante.

Risultati e discussione

I risultati ottenuti indicano chiaramente che i nitroni studiati sono caratterizzati da un'apprezzabile potere antiossidante (Fig.1). Per una valutazione comparativa, è stato incluso nella serie un nitrone commerciale, l'N-tert-butil- α -fenil-nitrone (PBN), già studiato come antiossidante. Vista la maggior efficacia dei nitroni a struttura amidinochinossalinica da noi preparati, ulteriori studi sono tuttora in corso allo scopo di individuare il meccanismo alla base di questa caratteristica.

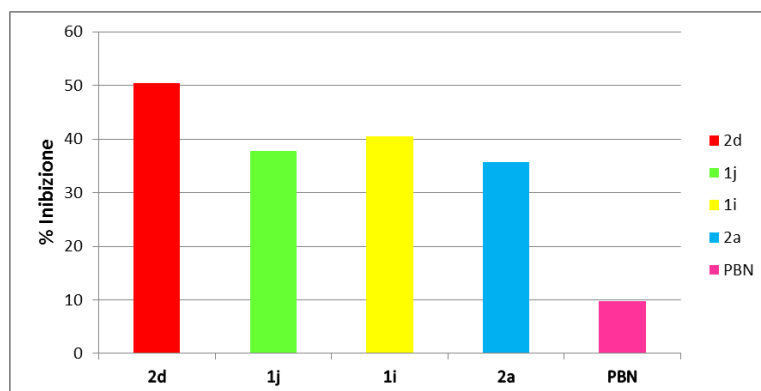


Figura 1. Potere antiossidante dei nitroni testati

Bibliografia

- [1] E. G. Janzen, B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5909, (1968)
- [2] E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res.*, 4, 31, (1971)
- [3] N. Gruber, L. L. Piehl, E. Rubin de Celis, J. E. Díaz, M. B. García, P. Stipa, L. R. Orelli, *RSC Advances*, 5, 2724, (2015)
- [4] P. Stipa, P. Astolfi, M. Marini, *J. Org. Chem.*, 72, 8677, (2007)
- [5] N. Gruber, PhD Thesis, Universidad de Buenos Aires, Argentina, (2016)
- [6] P. Astolfi, P. Carloni, M. G. Marini, G. Mobbili, M. Pisani, P. Stipa, *RSC Adv.*, 3, 22023–22030, (2013)
- [7] J. A. Buege, S. D. Aust, *Methods Enzymol.*, 52, 302, (1978)

P71

Riconoscimento selettivo della 2-deossiadenosina nelle urine umane utilizzando membrane a stampo molecolare

Giuseppe Vasapollo, Sonia Scorrano, Lucia Mergola, Maria Pia Di Bello, Maria Rosaria Lazzoi, Roberta Del Sole

Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento, via per Arnesano Km.1, Lecce, Italy

giuseppe.vasapollo@unisalento.it

Keywords: 2-deossiadenosina, membrane a stampo molecolare (MIM), selettività, analisi urine umane

Introduzione

Negli ultimi anni c'è stato un grande interesse nella ricerca scientifica per sistemi artificiali in grado di imitare i processi di riconoscimento che avvengono a livello molecolare negli organismi viventi. C'è stata inoltre una grande attenzione nello sviluppo di membrane in vari campi della scienza e sono stati fatti molti sforzi per sviluppare nuove membrane con buona selettività verso determinate molecole [1-2]. Le classiche membrane presenti in commercio non garantiscono però il riconoscimento selettivo di molecole di interesse, così sono state preparate membrane usando polimeri a stampo molecolare (MIMs) le quali hanno un recettore nella loro struttura in grado di riconoscere una ed una sola specifica molecola [3]. Continuando i nostri studi in questo campo, riportiamo qui alcuni risultati relativi allo sviluppo di membrane a stampo molecolare capaci di legare e quindi riconoscere una particolare molecola presente nelle urine umane, la 2-deossiadenosina (2-dA).

Materiali e metodi

Preparazione di membrane a stampo molecolare (MIM)

La membrana a stampo molecolare (MIM) viene fatta formare su una membrana PVDF (Polivinilidenefluoruro) la cui superficie viene modificata opportunamente, allo scopo di favorire la polimerizzazione del polimero sulla sua superficie. Così, immergendo la membrana PVDF modificata in una soluzione di acetonitrile/acqua contenente il monomero funzionale, il cross-linker e la 2-dA, si fa avvenire la polimerizzazione a 60°C e per 46 h. Dopo la polimerizzazione, la membrana MIM, supportata su PVDF, viene lavata con metanolo/acido acetico (7:3 v/v) per estrarre la molecola stampo 2-dA e infine con metanolo per rimuovere i residui acidi.

Test cinetici di assorbimento ed esperimenti di rebinding

La MIM, supportata su PVDF, è stata immersa in una soluzione di 2-dA in acetonitrile/acqua (4:1 v/v) a concentrazione nota (0.5 mM) e lasciata in agitazione. A differenti intervalli di tempo (5, 10, 15, 30, 60 min) sono stati prelevati dei campioni e misurata la concentrazione della molecola 2-dA non legata al polimero utilizzando uno spettrofotometro UV-vis. La quantità di 2-dA legata alla membrana è calcolata per differenza fra quella iniziale della 2-dA e quella non legata presente in soluzione.

La capacità di assorbimento della membrana, Q ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$) e la percentuale di rimozione (% di rimozione) sono state calcolate usando le equazioni (2) e (3):

$$Q = V(c_0 - c) / A_m \quad (2)$$

$$\% \text{ di rimozione} = (c_0 - c) / c_0 \times 100 \quad (3)$$

dove c_0 ($\mu\text{mol}/\text{mL}$) e c ($\mu\text{mol}/\text{mL}$) sono le concentrazioni iniziale e all'equilibrio di 2-dA in soluzione, V (mL) è il volume totale della soluzione e A_m (cm^2) è l'area della membrana.

Estrazione di 2-dA da urine umane

Per determinare la capacità della MIM a legare la molecola 2-dA, la membrana è stata immersa in 2 ml di urina umana inquinata di 2-dA (a cui cioè è stata aggiunta una quantità nota di 2-dA) e incubata per 30 min a temperatura ambiente. La soluzione è stata analizzata con lo strumento HPLC. L'analisi prima e dopo l'incubazione permette di calcolare la concentrazione della 2-dA legata alla MIM.

Risultati e discussione

La membrana PVDF-MIM è stata caratterizzata utilizzando microscopia elettronica a scansione (SEM), analisi elementare e spettroscopia FT-IR. Dopo la caratterizzazione, sono stati effettuati esperimenti di rebinding. Questi hanno confermato che la MIM ha un'alta capacità di legame nei confronti della molecola stampo, dovuta alle cavità specifiche di riconoscimento presenti nella struttura polimerica della membrana. E' stato condotto un time-course sulla capacità di ritenzione della membrane nel tempo ed è stato osservato un rapido incremento sull'assorbimento della molecola durante i primi 30 min a cui segue uno stato di equilibrio. E' stata valutata la capacità della membrana a legare adenosina e 1-metiladenosina due molecole strutturalmente simili alla 2-dA: la MIM non ha mostrato nessuna capacità a legare queste due molecole. In ultimo, l'analisi con HPLC ha dimostrato una buona capacità di recupero della 2-dA nell'urina inquinata pari all'85% (Fig.1).

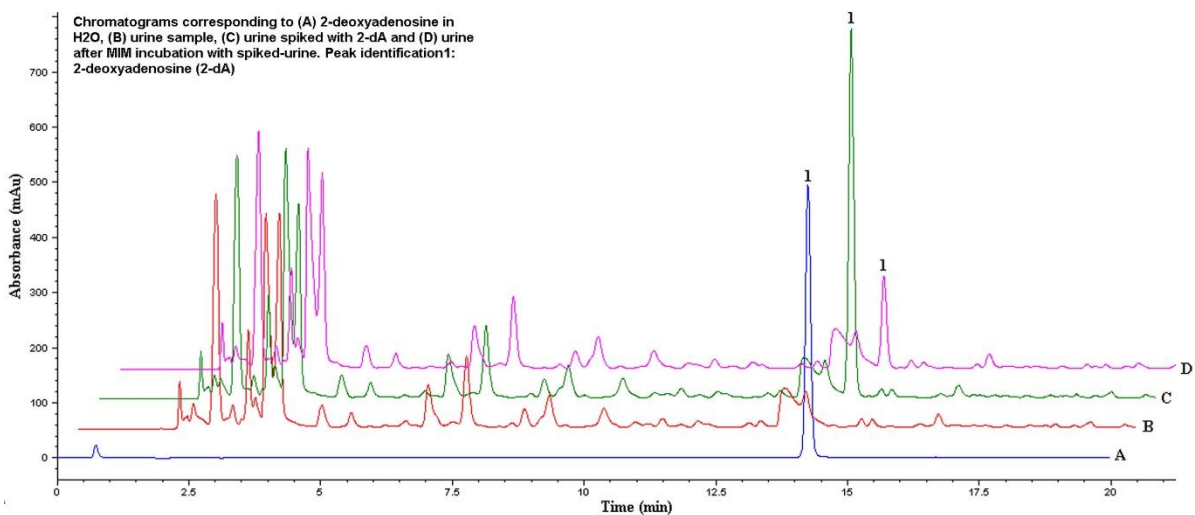


Figura 1. HPLC analisi

Bibliografia

- [1] G. Vasapollo; R. Del Sole; L. Mergola; M.R. Lazzoi; A. Scardino; S. Scorrano; G. Mele 1. *International Journal of Molecular Science*, 112, 5908-5959, (2011).
- [2] F. Trotta; M. Biasizzo; F. Caldera. *Membranes*, 2, 440-477, (2012).
- [3] C. Algieri; E. Drioli; L. Guzzo; L. Donato. *Sensors*, 14, 13863-13912, (2014).

P72

Caratterizzazione delle antocianine presenti nel mirto del Salento

Giuseppe Vasapollo, Roberta Del Sole, Maria Rosaria Lazzoi, Lucia Mergola, Maria Pia Di Bello, Sonia Scorrano

Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento, via per Arnesano Km.1, Lecce, Italy

giuseppe.vasapollo@unisalento.it

Keywords: Myrtus communis, antocianine, caratterizzazione, LC-MS/MS

Introduzione

Oggigiorno c'è un grande interesse per alcune sostanze con capacità antiossidante come ad esempio le antocianine presenti in molti frutti e vegetali [1]. Miscele ricche in antocianine possono assicurare attività antiossidante inibire la perossidasi lipidica, inibire la formazione di tumori, provvedere inoltre ad una protezione dal danneggiamento del DNA. Pertanto è molto importante conoscere la distribuzione e la quantità delle varie antocianine presenti nei singoli frutti [2]. La caratterizzazione tramite spettrometria di massa in tandem HPLC-MS-TOF permette di determinare così la struttura molecolare con una certa accuratezza. Lo scopo di questo lavoro è stato quello di definire il profilo completo di antocianine presenti nel Myrtus communis del Salento (Fig. 1). E' stato così messo a punto da noi un metodo HPLC-Q-TOF per ottenere una determinazione qualitativa e quantitativa delle antocianine presenti nell'estratto di bacche di mirto provenienti da diverse zone del Salento.



Figura 1. Myrtus communis

Materiali e metodi

Estrazione delle antocianine

Le bacche di mirto, raccolte sulla costa e nell'entroterra del Salento, sono state schiacciate con un pestello e lasciate in agitazione in 50 ml di soluzione MeOH/HCl 0,1%. al buio a temperatura ambiente per 20 h. Dopo filtrazione, la soluzione ottenuta è stata portata a secco. Il secco, sciolto in H₂O/HCl 0,01%, è fatto fluire attraverso una cartuccia C-18 Sep-pack (Waters Corp., Miliford, MA). Le antocianine, trattenute dalla cartuccia, sono state successivamente eluite con MeOH/HCl 0,01% e l'eluato portato a secco. Il residuo secco è stato quindi sciolto in una soluzione acquosa di HCl allo 0,01% e poi analizzata con HPLC-Q-TOF.

Caratterizzazione HPLC-Q-TOF

Il sistema analitico utilizzato è costituito da uno strumento HPLC Agilent 1200 accoppiato ad uno spettrometro di massa Agilent 6540 Q-TOF con sorgente di ionizzazione Dual ESI (Agilent Technologies, Santa Clara, CA). Per la separazione cromatografica è stata utilizzata una colonna a fase inversa C-18 Gemini-NX da 250 x 4.6 mm, 5 µm, utilizzando come fase mobile H₂O/0.1% HCOOH (v/v) (solvente A) e CH₃CN/0.1% HCOOH (v/v) (solvente B). Programma di eluizione a gradiente: 0 min, 7% B; 3 min, 15% B; 30 min, 35% B. Gli spettri di assorbimento sono stati acquisiti a 520, 440, 310 e 280 nm. Condizioni Q-TOF: flusso di azoto 12 l/min a 350°C; pressione nebulizzatore 45 psi, fragmentor 150V, voltaggio del capillare

4.0 kV. I segnali sono stati registrati nell'intervallo m/z 100-1600. MS/MS: campo elettrico di frammentazione: 25 eV.

Risultati e discussione

Dal momento che il profilo delle bacche di *Myrtus communis* del Salento è stato poco studiato rispetto ad altri frutti [3,4], in questo lavoro è stato definito, tramite analisi HPLC-Q-TOF, un profilo completo delle antocianine totali presenti nel mirto del Salento (Fig.1 e Tabella 1) il rispettivo aglicone (Fig. 2).

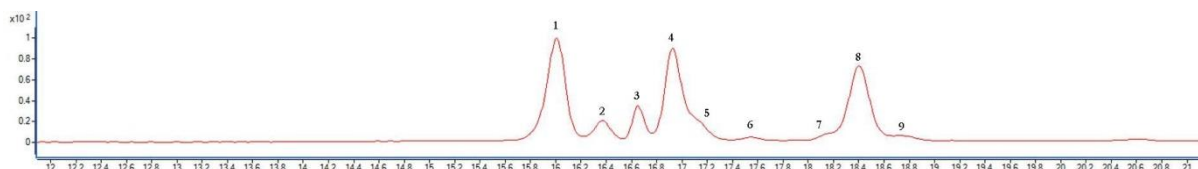


Figura 1. HPLC-UV Cromatogramma delle Antocianine presenti nel mirto

Picchi	λ (nm)	R_t (min)	MS	MS/MS	IDENTIFICAZIONE
1	520	16,01	465	303	delfinidina-3-O-glucoside
2	520	16,37	435	303	delfinidina-pentoso
3	520	16,65	449	287	cianidina-3-O-glucoside
4	520	16,92	479	317	petunidina-3-O-glucoside
5	520	17,15	435	303	delfinidina-pentoso
6	520	17,54	449	317	petunidina-pentoso
7	520	18,14	463	301	peonidina-3-O-glucoside
8	520	18,41	493	331	malvidina-3-O-glucoside
9	520	18,73	449	317	petunidina-pentoso

Tabella 1. Identificazione delle Antocianine del Mirto

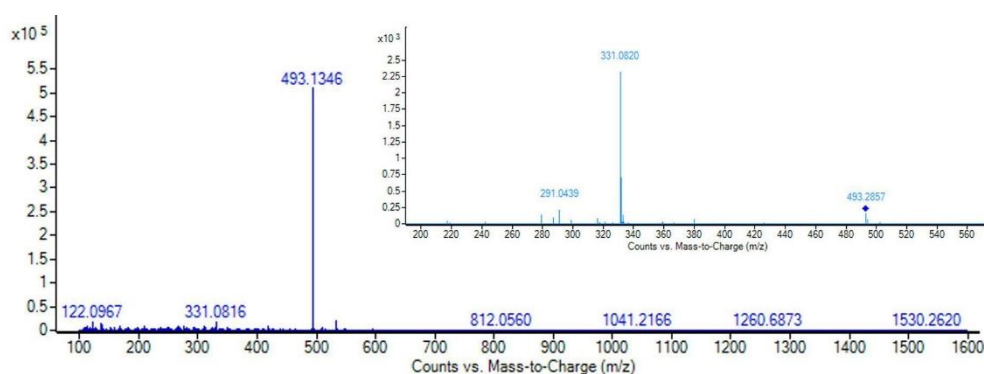


Figura 2. Spettro di MS e MS/MS della Malvidina-3-O-glucoside

Bibliografia

- [1] J.B. Haborne, C.A. Williams, *Phytochemistry*, 55, 481-504, (2000)
- [2] CT. Costa, D.Horton, S.A. Margolis, *Journal of Chromatography A*, 881, 403- 410, (2000)
- [3] X. Wu, R.L. Prior, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 53, 2589-2599, (2005)
- [4] X. Wu, L. Gu, R.L. Prior, S. McKay, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 52, 7846-7856, (2004)

AUTORI

Abbruzzese, F. P1
 Albinati, A. P16
 Altamura, M. OC9
 Ambrogi, V. OC21
 Amici, J. P32
 Angrisani Armenio, A. P69
 Antonaroli, S. P6, P7, P12
 Arciprete, F. P8
 Armandi, M. P28
 Armentano, I. OC25
 Aronne, A. P13
 Arrighi, V. P58
 Ascari, A. P39
 Augieri, A. P69
 B. Silvestri, OC4
 Bach Delpeuch, A. OC3, OC19, P15, P18, P19, P20
 Baldassarre, F. OC14, P31
 Balucani, N. P51
 Banella, B. M. OC24
 Bang, Y. H. OC3, OC19, P15, P19, P20
 Barbetta, A. P5
 Barbieri, L. P21
 Barbucci, A. P25, P26
 Basoli, F. OC18, P2
 Bauer, E. P6
 Behalo, M. S. P30
 Bellardita, M. P29
 Belo, I. P21
 Berionni Berna, B. P68
 Bertani, R. OC5, P16
 Bertasi, F. OC3, OC19, P15, P18, P19, P20
 Bertone, E. P33, P34
 Bettinelli, M. P52
 Biffis, A. OC5
 Bikiaris, D. OC26
 Bilo, F. OC30
 Bloise, E. P30
 Bodoardo, S. P32
 Bollino, F. P35, P36, P46
 Bonaccorsi, L. OC1
 Bonamartini Corradi, A. P24
 Bonelli, B. P28
 Bonifacio, A. P37
 Bontempi, E. OC30
 Borgese, L. OC30
 Borovin, E. OC23
 Branchi, M. OC20
 Branda, F. OC4
 Brisotto, M. P49
 Bruno, L. P12
 Bursi, E. P21
 Businaro, L. P4
 Calabrese, L. P67
 Calcagno, V. P14
 Callone, OC23
 Cametti, M. OC28
 Cannata, S. P3
 Cannazza, G. OC14, G. P31
 Capodilupo, A. L. OC13
 Caprì, A. P67
 Carbone, L. P30
 Carbone, M. P6, P7
 Carfagna, C. OC21
 Caronna, T. PL1
 Carpanese, M. P. P25, P26
 Carrozzini, B. OC6
 Casarin, M. P16
 Casella, G. P16
 Castiglione, F. P59
 Catauro, M. P22, P35, P36, P46
 Cavalli, S. P50
 Ceccarelli, C. P51
 Celentano, G. P69
 Celli, A. OC24, P38, P41
 Censi, V. OC6
 Cerisola, G. P25, P26
 Cerruti, P. OC21
 Chaysuwan, D. P23
 Chelazzi, L. OC9
 Cherubini, C. P4
 Chiarotto, I. P43
 Ciccarella, G. OC13, OC14, P31
 Cicione, C. P2
 Cipolletti, P70
 Citti, C. OC14, P31

Clematis, D. P25, P26
Coaliandro, R. OC6
Coletti, M. OC16
Colonna, M. OC24
Compagnoni, M. P27, P28
Consiglio, G. P47, P48
Conti, C. OC8
Corrente, G. A. OC13
Cosentino, M. P59
Costa de Oliveira, M. A. P8
Costantini, A. OC4, P14
Costantini, M. P3, P5
Cramarossa, M. R. P21
Crespi, P. OC16
Cristaldi, L. OC27
Dal Poggetto, F. P22
Dalla Marta, S. P37
D'Arienzo, M. OC23
De La Fuente Garcia, E. P56
De Marco, L. OC13
De Porcellinis, D. OC20
De Stradis, A. OC14, P31
Del Sole, R. P30, P71, P72
Dell'Anna, M. M. OC6, OC7
Dell'Era, A. P45
Delogu, P. OC22
Deluchi, M. P26
Denora, N. OC6
Depero, L. E. OC30, P49
D'Epifanio, A. OC20, P8, P11
D'Errico, G. P13
Detti, S. P17
Di Bartolomeo, E. PD1
Di Bella, S. P48
Di Bello, M. P. P71
Di Carlo, M. OC27
Di Credico; B. OC23
Di Natale, C. OC18
Di Noto, V. OC3, OC19, P15, P18, P19, P20
Diamanti, M. V. P58, P60
Dirè S. OC23
Dispenza, C. OC27
Ditta, L. A. OC27
Dominici, F. OC25
Esposito, S. P13
Espro, C. OC2
Fabbri, M. P40
Facchin, G. P17
Faginas Lago, N. P51
Failla, S. P47, P48
Falcinelli, S. OC11, P50, P51
Farina, C. P59
Faura, G. P52
Fedi, V. OC9
Feroci, M. P43
Ferrari, A. M. P24
Ferro, M. P59
Finocchiaro, P. P48
Finocchio, E. P27, P28
Fiorini, M. P39
Fontana, F. P55
Fornasaro, S. P37
Forti, L. P21
Fortuna C. G. P47
Fortunati, E. OC25
Fortunato, A. P39
Francia, C. P32
Franco, M. OC6
Frerya, F. P28
Gallo Stampino, P. P56
Gallo, V. P64
Galvagno, S. OC1, OC2, P67
Gamberini, R. P40
Ganazzoli, F. OC10, P57, P58, P60
Garcia-Fernandez, L. P 40
Gargioli, C. P3
Garlisi, C. P29
Gasbarrini, A. P10
Gazzano, M. OC25, OC26
Gelfi, M. P49
Genovese, L. PD3
Gentile, G. OC21
Geobaldo, F. P33, P34
Giannitelli, S. M. P1, P4
Giannotti, D. OC9
Gigli, M. OC20, OC25, OC26
Giacomazza, D. OC27
Gioia, C. OC24
Giorgini, E. OC8
Giraud, A. P33, P34
Giuliano, A. P25, P26
Gizzi, A. P4
Gori, M. P4
Gràcia Lanas, S. P53

García-Lopez, E. I. OC15
 Greco, M. P21
 Gruber, N. P70
 Guadagno, L. OC17, P62, P63
 Guarnieri, P59
 Gumina, B. OC2
 Herve, Y. P20
 Illikainen, M. P22
 Imperato, C. P13
 Kaewwichit, P. P23
 Kato, Y. OC1
 Kiventerä, J. P22
 L. Mergola, P71
 Lama, G. C. OC21
 Lamanna, R. P69
 Lancellotti, I. P21, P22
 Lannazzo, D. P55
 Latronico, M. P64
 Lavorgna, M. OC21
 Lazzoli, M. R. P71, P72
 Leonardi, S. P55
 Leonelli, C. P22, P23, P24
 Leonzio, M. P52
 Licoccia, S. PD1, OC20, P8, P11
 Liotta, L. F. OC15
 Lomonaco, D. P30
 Lorenzetti, C. P38
 Lotti, N. OC25, OC26, P40
 Luciani, G. OC4, P14
 Lutey, A. H. P39
 Luzi, F. OC25
 Magna, G. OC18
 Mangione, G. P16
 Marchese, P. OC24, P38
 Marcì, G. OC15
 Mastronardo, E. OC1
 Mastrorilli, P. OC6, OC7, P64
 Mattiello, L. P44
 Mauriallo, F. OC2, P65
 Mazzetto, S. E. P30
 Mbah, V. T. P70
 Mecheri, B. P8, P11
 Melchior, A. OC6, OC7, P52, P53, P54
 Mele, A. P59
 Mele, G. P30
 Melone, F. P55
 Melone, L. OC28, P61
 Mencheri, B. OC20
 Mergola, L. P30
 Milione, C. P67
 Militello, V. OC27
 Minelli, C. P70
 Minieri, L. P13
 Mitri, E. OC8
 Mobbili, G. P70
 Modafferri, V. P66
 Monti, D. OC18
 Motjaba, A. P32
 Mozetic, P. P3
 Mozzon, M. OC5, P16, P17
 Mulla, M. Y. OC18
 Munari, A. OC25, OC26, P40
 Musolino, M. G. P65, P66
 Naddeo, C. OC17, P63
 Nardis, S. P9, P11, P68
 Natali Sora, I. P56
 Nawn, G. OC3, OC19, P15, P18, P19, P20
 Negro, E. OC3, OC19, P15, P18, P19, P20
 Neri, G. P55, P24
 Nucara, A. P7
 Nuzzo, D. OC27
 Oliveira, F. P21
 Oliveri, I. P. P48
 Orelli, L. R. P70
 Ormellese, M. P58, P60
 Ornano, L. P43
 Orsini, M. P69, P68
 Pace, G. OC3, OC19, P19, P20
 Pagot, G. OC3, OC19, P15, P18, P19, P20
 Palmisano, G. P29
 Palmisano, L. OC15
 Panizza, M. P25, P26
 Panzeri, W. P59
 Paolesse, R. OC18, P9, P11, P68
 Paoli, P. OC9
 Paone, E. P65
 Papageorgiou, D. G. OC26
 Pasquali, M. P45
 Pegoretti, OC23
 Penazzi, N. P32
 Perandini, A. P8, P12
 Pernice, P. P13
 Peters, G. W. M. P62
 Petitto, V. P10

Pezzella, A. OC4
Piccinelli, F. P52
Piccirillo, S. P6
Picone, P. OC27
Pietropaolo, R. OC2, P65
Pini, M. P24
Pinto, V. P69
Piperno, L. P69
Piperopoulos, E. OC1, P67
Pirani, F. OC11, P50
Pirozzi, D. P13
Placidi, E. P8
Pomilla, F. R. OC15
Porcarelli, L. PD2
Prato, M. PL3
Proverbio, E. P67
Pugliese, P59
Punta, C. OC28, P61
Rabusin, M. P37
Raffaini, G. OC10, P57, P58, P60, P61
Raggio, M P11
Raimondo, M. OC17, P62, P63
Rainer, A. OC29, P1, P2, P3, P4, P5
Ramis, G. P27, P28
Redaelli, M. OC23
Rimini, B. P40
Rizzato, S. P16
Rocchetti, R. OC8
Rosa, R. P23, P24
Rosi, M. OC11, P50, P51
Rossetti, I. P27, P28
Rossi, P. OC9
Russo, G. P62
Sabatino, M. A. OC27
Sabbatella, G. P7
Sabbatini, S. OC8, P70
San Biagio, P. L. OC27
San Roman, J. P40
Sannino, F. P13
Santangelo, S. P66
Saponari, M. OC14, P31
Savoldelli, A. P9
Savorani, F. OC12, P33, P34
Scaldeferri, F. P10
Scibetta, E. P6
Scorrano, S. P71, P72
Scotti, R. OC23
Sebastiani, M. P49
Sergo, V. P37
Sgarbossa, P. OC5, P16
Silva, E. P69
Silvestri, B. P14
Sisti, L. OC24, P41
Skouteris, D. P51
Soccio, M. P40
Solberg, R. H. M. P62
Sotgiu, G. P68, P69
Spadaro, G. OC27
Spalletti, A. P47
Stefanelli, M. OC18, P9
Stipa, P. P70
Strukul, G. PL2
Sun, C. OC3, OC19, P15, P18, P19, P20
Tamburini, S. P16
Tarquini, G. P45
Tassan, A. P17
Testa, S. P3
Tolazzi, M. OC6, OC7, P52, P53, P54
Torre, L. OC25
Tortora, L. P10
Totaro, G. OC24, P41
Tranquillo, E. P35, P36, P46
Trevisani, M. P52
Trombetta, M. P1, P2, P3, P4, P5
Tubaro, C. OC5
Urbini, M. P10
Vaccari, L. OC8
Valentini, F. P8. P12
Valiente, M. P53
Vankova, S. P32
Vannini, M. OC24, P38, P41
Vasapollo, G. P30, P71, P72
Vazquez-Lasa, B. P40
Vecchio Ciprioti, S. P46
Vecchiocattivi, F. OC11, P50
Vecchione, R. P14
Veclani, D. OC6, OC7, P54
Venâncio, A. P21
Vergaro, V. OC14, P31
Versaci, D. P32
Vezzù, K. OC3, OC19, P15, P18, P19, P20
Vincenzi, D. OC5
Vitiello, G. OC4
Vittoria, V. OC17, P62

Zacco, A. OC30
Zecchin, R. OC5
Zubair, U. P32
Zurlo, F. PD1

