



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

***FUNZIONALIZZAZIONE DI ALGINATO CON AGENTI RETICOLANTI
COORDINANTI PER LA RIMOZIONE DI METALLI DI TRANSIZIONE DA
MATRICI ACQUOSE***

Relatore: Prof.ssa ELISABETTA SCHIEVANO

Correlatore: Prof. PAOLO SGARBOSSA

Controrelatore: Prof.ssa GABRIELLA FAVARO

Laureando: MARCO BERTOLDO

ANNO ACCADEMICO 2022-2023

RIASSUNTO

Gli alginati sono una famiglia di polisaccaridi lineari costituiti da due monomeri epimeri: l'acido α -L guluronico (G) e l'acido β -D mannuronico (M). La loro struttura è formata da sequenze omopolimeriche (MM o GG) tra le quali si vengono a trovare sequenze eteropolimeriche (MG). La caratteristica più interessante degli alginati è la loro capacità di formare idrogeli, ovvero reticoli tridimensionali contenenti una elevata quantità di acqua, in presenza di ioni divalenti. In particolare, a seconda di come avviene l'interazione tra la soluzione di alginato e quella degli ioni reticolanti (in genere Ca^{2+}) si possono ottenere sistemi di forma diversa, come ad esempio sfere o filamenti. È possibile operare la reticolazione anche attraverso la formazione di legami covalenti con l'obiettivo principale di modificare le caratteristiche meccaniche e le proprietà di adsorbimento degli idrogeli. Infatti, la disponibilità di gruppi funzionali coordinanti e la struttura microscopica che favorisce la chelazione di centri metallici, rende questi materiali di particolare interesse per l'adsorbimento di metalli pesanti da matrici acquose come acque reflue inquinate.

Questo progetto di tesi ha avuto lo scopo di sintetizzare nuovi derivati a base di alginato modificato attraverso le reazioni di ossidazione parziale e di reticolazione covalente con agenti reticolanti. L'obiettivo ultimo è quello di ottenere idrogeli che abbiano una maggior capacità di complessazione e rimozione da matrici acquose di metalli di transizione inquinanti (quali ad esempio Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{6+}) rispetto all'alginato sodico (SA) tal quale.

Gli agenti reticolanti scelti e sintetizzati sono una serie di idrazidi sia aromatiche che alifatiche, le quali differiscono tra loro per lo spaziatore R tra i due gruppi funzionali. I due gruppi idrazidici delle molecole di reticolante possono reagire con i gruppi aldeidici formati per ossidazione parziale degli zuccheri di due diverse catene, formando un legame idrazonico covalente con esse. Le molecole utilizzate in questo lavoro sono l'idrazide isoftalica, l'idrazide malonica e la piridina-2,6-dicarboidrazide. I derivati reticolati così ottenuti, combinati con alginato non modificato sono stati utilizzati in forma di sfere (beads) nello studio preliminare sull'adsorbimento di Cu^{2+} e Co^{2+} da soluzioni acquose. Tali sistemi mostrano una capacità di adsorbimento maggiore rispetto a quelli di uguale forma costituiti da solo alginato non modificato.

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 PURIFICAZIONE ACQUE REFLUE	1
1.2 ALGINATO DI SODIO (SA)	4
1.3 RETICOLAZIONE DELL'ALGINATO E FORMAZIONE DI IDROGELI	6
1.4 OSSIDAZIONE DELL'ALGINATO	8
1.5 AGENTI RETICOLANTI	9
1.6 ALGINATO COME ADSORBENTE	12
1.7 CENNI SUI COMPOSITI A BASE DI ALGINATO	14
1.7.1 Compositi con nanoparticelle magnetiche	14
1.7.2 Compositi con ossido di grafene	16
2. SCOPO	19
3. PARTE SPERIMENTALE	21
3.1 STRUMENTAZIONE	21
3.2 MATERIALI	21
3.2.1 Reattore a microonde	22
3.2.2 Microscopio elettronico a scansione ambientale	24
3.2.3 Spettroscopia UV	26
3.3 PROCEDURE DI SINTESI	27
3.3.1 Sintesi dell'idrazide isoftalica (IPDH)	27
3.3.2 Sintesi piridina-2,6-dicarboidrazide (PY-N)	29
3.3.3 Sintesi dell'idrazide malonica (MC-N)	32
3.3.4 Sintesi dell'alginato dialdeide (DSA)	33
3.3.5 Reticolazione del DSA con idrazidi	34
3.3.5.1 Sintesi del DSA reticolato con IPDH	35
3.3.5.2 Sintesi del DSA reticolato con PY-N	35
3.3.5.3 Sintesi del DSA reticolato con MC-N	35

3.3.6 Preparazione dei beads con SA e DSA reticolati	36
3.3.6.1 Formazione dei beads con DSA IPDH	36
3.3.6.2 Formazione dei beads con DSA PY-N	36
3.3.6.3 Formazione dei beads con DSA MC-N	37
3.3.6.4 Formazione dei beads di SA	38
3.4 PROVE DI ADSORBIMENTO	38
3.4.1 Determinazione della curva di calibrazione per le soluzioni di Cu^{2+}	39
3.4.2 Prove di adsorbimento di ioni Cu^{2+}	39
3.4.3 Determinazione della curva di calibrazione per le soluzioni di Co^{2+}	39
3.4.4 Prove di adsorbimento di ioni Co^{2+}	40
4. RISULTATI E DISCUSSIONE	41
4.1 SINTESI DEGLI AGENTI RETICOLANTI	41
4.1.1 Sintesi dell'idrazide isoftalica	42
4.1.2 Sintesi della piridina-2,6-dicarboidrazide	45
4.1.3 Sintesi dell'idrazide malonica	47
4.2 OSSIDAZIONE ALGINATO	49
4.3 DERIVATI RETICOLATI DEL DSA (A)	52
4.4 FORMAZIONE DEI BEADS	55
4.5 PROVE DI ADSORBIMENTO DI IONI METALLICI DI TRANSIZIONE	56
4.5.1 Calibrazione e assorbimento del Cu^{2+}	57
4.5.2 Calibrazione a assorbimento del Co^{2+}	60
4.6 ANALISI ESEM DEI BEADS	63
5. CONCLUSIONI	67
APPENDICE	69
BIBLIOGRAFIA	71

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1 PURIFICAZIONE ACQUE REFLUE

Le falde acquifere al giorno d'oggi sono molto inquinate a causa del riversamento nell'ambiente delle acque contaminate da sostanze di natura organica e inorganica provenienti da attività industriali.

La maggior parte delle acque reflue nel mondo rifluisce nell'ambiente senza essere preventivamente trattata o riutilizzata, comportando la diffusione di sostanze che possono risultare nocive per l'ecosistema e l'uomo.

La purificazione è, quindi, un processo di fondamentale importanza per la salvaguardia del pianeta e del nostro futuro.

In Figura 1.1 sono rappresentati i tre possibili percorsi delle acque impiegate dalle industrie, dal prelievo alla relativa remissione: in A l'industria che produce acqua inquinata dal loro processo di lavorazione la tratta in loco prima di reimmetterla nell'ambiente; in B l'industria che produce acqua non inquinata può reintrodurla direttamente nell'ambiente; nel caso C l'acqua inquinata prodotta dall'industria o da altre attività urbane può essere trattata in impianti di depurazione prima di essere rimessa nell'ambiente.

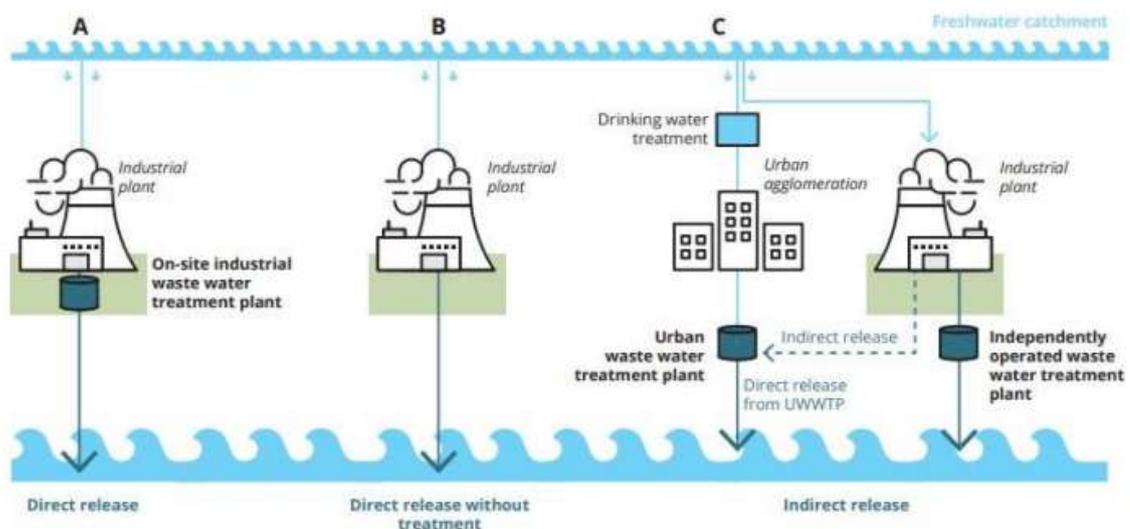


Figura 1.1: Ciclo di utilizzo delle acque con (A e C) o senza (B) trattamento delle acque reflue [1].

Si deve comunque precisare che la maggior parte delle attività industriali non riciclano o riemettono l'acqua in modo corretto, rilasciando perciò acque contenenti quantità di specie inquinanti superiori ai limiti previsti dalla legislazione.

La presenza di metalli pesanti, quali arsenico, vanadio, rame, nichel e ferro, nell'acqua rappresenta un rilevante problema non solo ambientale, ma anche di salute pubblica in quanto si tratta di sostanze con effetti estremamente dannosi sulla salute umana e che tendono ad accumularsi lungo la catena alimentare [2].

I metodi tradizionali di trattamento delle acque reflue sono caratterizzati da un alto costo di capitale, un elevato fabbisogno energetico, una rimozione incompleta degli inquinanti e lo smaltimento di rifiuti secondari.

Le tecniche più comuni utilizzate nella rimozione di metalli dalle acque possono essere suddivise, in base alla loro natura, in chimiche o fisiche.

Un esempio di tecnica fisica è la filtrazione a membrana.

Le tecnologie separative mediante membrana (TSM), dette anche tecnologie di filtrazione tangenziale, si basano sull'impiego di filtri semipermeabili o iono-selettivi per mezzo dei quali è possibile ottenere la separazione dei soluti organici ed inorganici a livello molecolare e ionico e dei solventi in cui sono disciolti.

Al contrario della filtrazione tradizionale perpendicolare, le tecnologie di membrana operano in modo tangenziale facilitando la rimozione dei soluti dalla superficie di membrana [3]. Le separazioni avvengono per un processo fisico, di filtrazione selettiva attraverso un filtro speciale (membrana) in cui la "driving force" è rappresentata dalla pressione idraulica, o da un gradiente di concentrazione fra i due lati della membrana, oppure da una differenza di temperatura; pertanto, non richiedono l'aggiunta di sostanze chimiche per operare le separazioni richieste.

Fra tali tecnologie, che si differenziano dalle specifiche della membrana impiegata e dalle condizioni di processo come la pressione idraulica, quelle maggiormente diffuse sono la Microfiltrazione (MF), l'Ultrafiltrazione (UF), la Nanofiltrazione (NF) e l'Osmosi Inversa (OI) [4].

Nella Tabella 1.1, vengono elencati i metodi tradizionali (fisici e chimici) più utilizzati per la rimozione di metalli pesanti dalle acque reflue, dei quali si descrivono sia i vantaggi che gli svantaggi.

Tabella 1.1: Confronto tra i metodi tradizionali per la rimozione degli ioni di metalli pesanti.

Tecnologia	Vantaggi	Svantaggi
Scambio ionico	<ul style="list-style-type: none">- Selettivo verso i metalli- Alta rigenerazione	<ul style="list-style-type: none">- Elevato costo iniziale del capitale-Elevati costi di manutenzione
Filtrazione a membrana	<ul style="list-style-type: none">-Bassa produzione di rifiuti solidi-Basso consumo di sostanze chimiche-Requisiti di spazio ridotti-Possibilità di essere selettivi per i metalli	<ul style="list-style-type: none">-Elevato costo iniziale del capitale-Elevati costi di manutenzione e funzionamento-Incrostazioni della membrana- Portate limitate-Grande quantità di fanghi contenenti metalli
Precipitazione chimica	<ul style="list-style-type: none">-Semplicità del processo-Costo di capitale ridotto	<ul style="list-style-type: none">-Costo di smaltimento dei fanghi-Elevati costi di manutenzione-Non selettivo per i metalli
Elettrodeposizione	<ul style="list-style-type: none">-Generazione di metalli ad alta purezza-Potrebbe generare particelle-Applicabile a temperatura ambiente	<ul style="list-style-type: none">-Elevato fabbisogno energetico-Consumo di tempo --Inquinamento sulla soluzione

L'adsorbimento sulla superficie di adsorbenti solidi rappresenta tuttora il metodo più comune per il trattamento delle acque contaminate da ioni di metalli pesanti. Dal punto di vista pratico è più vantaggioso di altri metodi grazie alla semplicità di progettazione di impianto e al basso investimento in termini di costi iniziali e di spazio richiesto. Inoltre, il processo di adsorbimento diventa altamente conveniente se l'adsorbente utilizzato è riciclabile [5].

La particolare struttura dell'alginato di sodio (SA), ricca di gruppi funzionali coordinanti, lo rende un materiale particolarmente adatto per la purificazione di acque reflue da ioni di metalli pesanti.

Molti sono gli studi in cui l'SA viene utilizzato dopo reticolazione con ioni alcalino terrosi, funzionalizzato con diverse molecole organiche o utilizzato in compositi con altre specie inorganiche per aumentarne la capacità di adsorbimento verso gli inquinanti nonché le proprietà meccaniche [6].

1.2 ALGINATO DI SODIO (SA)

Gli alginati sono una famiglia di polisaccaridi lineari costituiti da due monomeri epimeri: l'acido α -L guluronico (G) e l'acido β -D mannuronico (M). La struttura è formata da sequenze casuali in tutto il polisaccaride: blocchi di unità M ripetute (MM), blocchi di unità G ripetute (GG) e blocchi misti di unità G ed M (GM). La composizione monomerica dell'alginato, il peso molecolare e l'estensione delle sequenze guluroniche e mannuroniche ne influenzano le proprietà chimico-fisiche. Le sequenze MM e GG sono meno idrofile rispetto alla sequenza MG, infatti, se si ha un elevato numero delle due sequenze omopolimeriche, l'alginato risulta meno solubile rispetto al polimero con maggior sequenze eteropolimeriche.

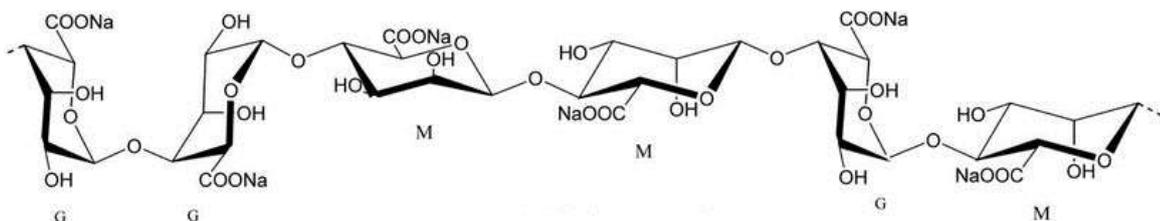


Figura 1.2: *Differenti conformazioni nelle catene di alginato (GG, MM, MG) [7].*

L'alginato è un componente delle alghe brune ed è presente sotto forma di gel a livello della matrice intercellulare; questo gel contiene differenti contro-ioni sia monovalenti (sodio) che divalenti (calcio, magnesio, bario e stronzio) la cui concentrazione è determinata dall'equilibrio di scambio ionico tra il tessuto e l'acqua marina. Il gel ha una funzione strutturale e dona resistenza meccanica e flessibilità all'alga in modo simile alla cellulosa nelle piante terrestri.

Queste alghe producono naturalmente abbondanti quantità di alginato, il quale viene utilizzato in campo commerciale ed industriale.

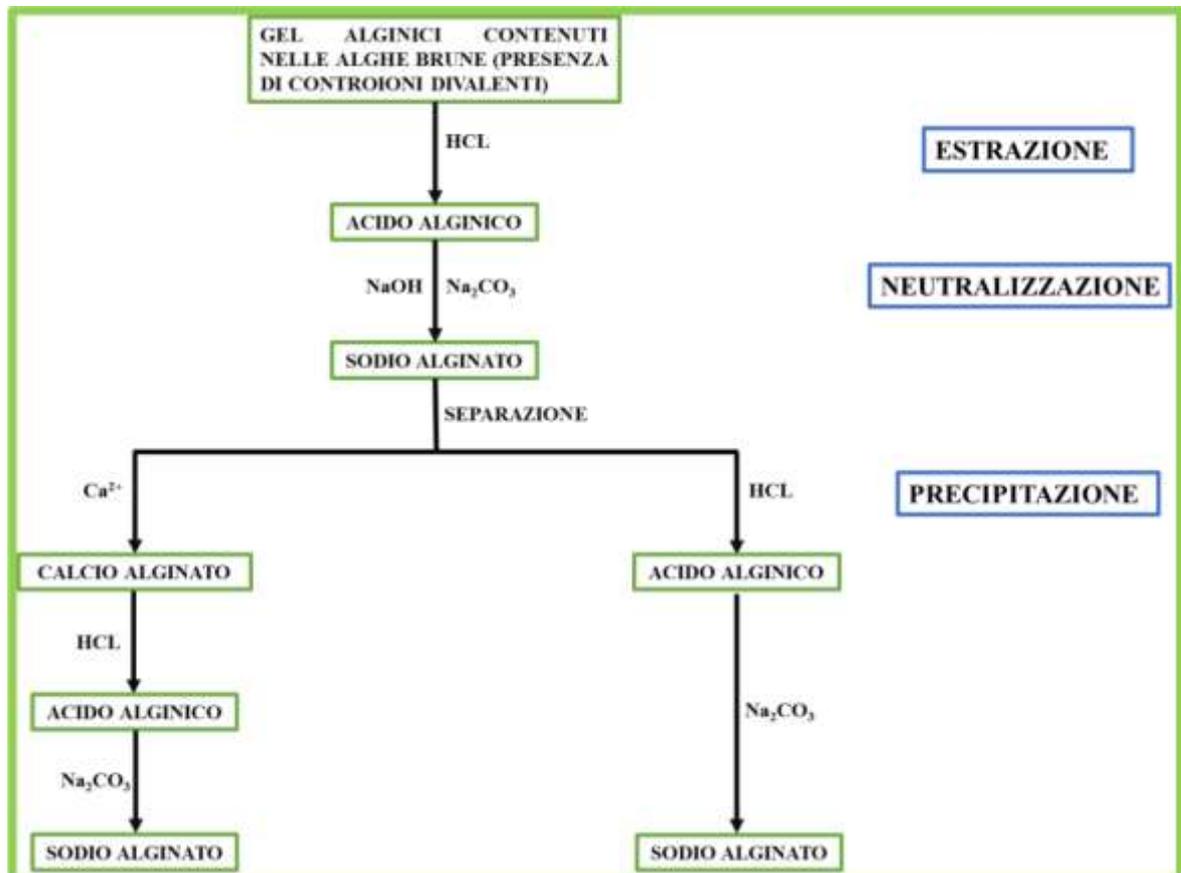


Figura 1.3: Processo produttivo del sodio alginato a partire da gel alginici di alghe [8].

L'estrazione degli alginati dalla matrice biologica è un processo industriale suddiviso in differenti step (Figura 1.3); il primo passaggio prevede l'estrazione dell'acido alginico tramite scambio protonico utilizzando acidi inorganici.

L'acido alginico ottenuto, è insolubile in acqua, viene trattato quindi con basi come carbonato o idrossido di sodio per neutralizzarlo.

L'alginato di sodio ottenuto viene separato dal particolato presente in sospensione per flottazione, centrifugazione e filtrazione, per poter essere poi precipitato con alcool, calcio cloruro o acidi organici. Come ultimo step viene essiccato e macinato.

La capacità di adsorbire ioni metallici è data dalla struttura delle unità ripetitive dell'alginato che possiedono diversi gruppi carbossilici e ossidrili in grado di complessare i metalli. Grazie alla non tossicità, alla biocompatibilità e alla capacità

di formare legami incrociati con i cationi, l'alginato è stato utilizzato per l'incapsulamento di composti chimici e biologici.

Il gel di alginato presenta però anche degli svantaggi, come un'elevata rigidità e fragilità, con scarse proprietà elastiche e meccaniche. Per migliorare la stabilità meccanica e termica, nonché le proprietà di adsorbimento sono stati sintetizzati sia derivati per funzionalizzazione con composti organici dell'alginato base che composti con altre specie anche inorganiche. Questi derivati possiedono in genere proprietà fisico-chimiche uniche ed eccellente biocompatibilità [9, 10]. La selezione dei gruppi funzionali da introdurre o dei materiali da incorporare nell'alginato gioca un ruolo fondamentale nel determinare le prestazioni di adsorbimento degli inquinanti target [11, 12]. In sintesi, per l'applicazione di tali sistemi in impianti di depurazione sarà necessario scegliere derivati che abbiano non soltanto un'elevata efficienza di adsorbimento, ma anche buona stabilità in condizioni operative e siano poco costosi [13, 14].

1.3 RETICOLAZIONE DELL'ALGINATO E FORMAZIONE DI IDROGELI

La caratteristica più interessante dell'alginato è la sua capacità di formare idrogeli, ovvero reticoli tridimensionali contenenti un'elevata quantità di acqua quando viene in contatto con agenti reticolanti quali cationi metallici divalenti. Come visto, le proprietà meccaniche del gel dipendono dalla struttura chimica dell'alginato di partenza: differenti rapporti tra i residui M e i residui G permettono di ottenere reticoli più o meno resistenti e compatti. Alginati contenenti un'elevata quantità di residui G sono preferiti quando è necessario ottenere delle strutture rigide, mentre alginati contenenti elevate quantità di residui M sono preferibili quando si vogliono ottenere gel con strutture più flessibili.

La reticolazione ionica avviene quando le coppie di residui guluronici delle sequenze GG appartenenti a differenti catene di alginato chelano gli ioni divalenti positivi (ad esempio ioni Ca^{2+}), portando alla formazione di legami intercatena. La struttura è descritta dal modello "egg-box" (Figura 1.4) nel quale il catione divalente interagisce ionicamente con due gruppi carbossilici trovandosi al centro della struttura generata da quattro unità guluroniche appartenenti alle due catene legate.

La reticolazione è un processo pressoché istantaneo tanto che la forma assunta dal gel dipende fortemente dal come la soluzione di alginato sodico viene a contatto con quella dello ione reticolante.

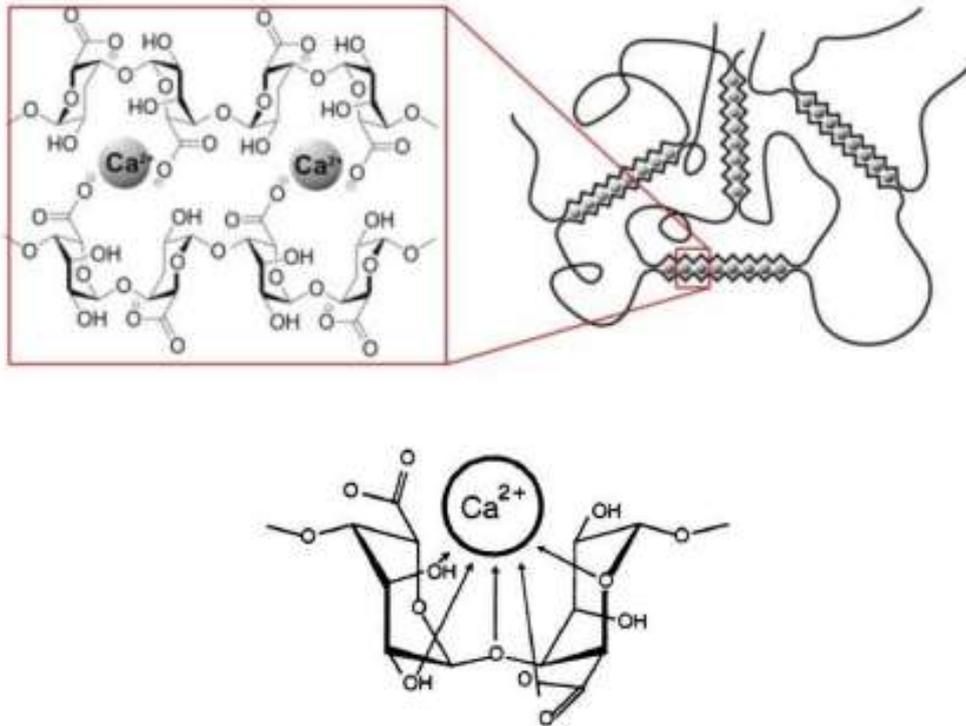


Figura 1.4: Struttura delle interazioni reticolanti dell'alginato con cationi Ca^{2+} [15].

Nel nostro caso, l'aggiunta della soluzione di SA o dei suoi derivati è stata effettuata goccia a goccia portando alla formazione di sfere semisolide che indicheremo nel seguito con il nome inglese di beads.

I beads sono una forma molto pratica per l'utilizzo e la miscelazione dell'adsorbente con la soluzione acquosa da trattare, in quanto può essere facilmente dosata e rimossa per semplice filtrazione [16].

Nondimeno esistono altre alternative alla reticolazione ionica, come la modifica chimica con conseguente reticolazione covalente. Questa presuppone in genere la reazione dell'alginato con specie che permettano l'introduzione di gruppi funzionali specifici, reticolabili in modo selettivo rispetto ai gruppi già presenti in elevata quantità nel biopolimero come quelli ossidrilici e carbossilici [17].

In questo lavoro si è operata l'ossidazione parziale dell'alginato, che introduce gruppi carbonilici (aldeidici) che possono essere successivamente reticolati per reazione con idrazidi organiche, come vedremo tra breve.

1.4 OSSIDAZIONE DELL'ALGINATO

L'ossidazione dell'alginato è fondamentale per il processo di funzionalizzazione con agenti reticolanti idrazidici in quanto questi possono reagire facilmente con gruppi carbonilici liberi per formare i corrispondenti idrazoni (Figura 1.5).

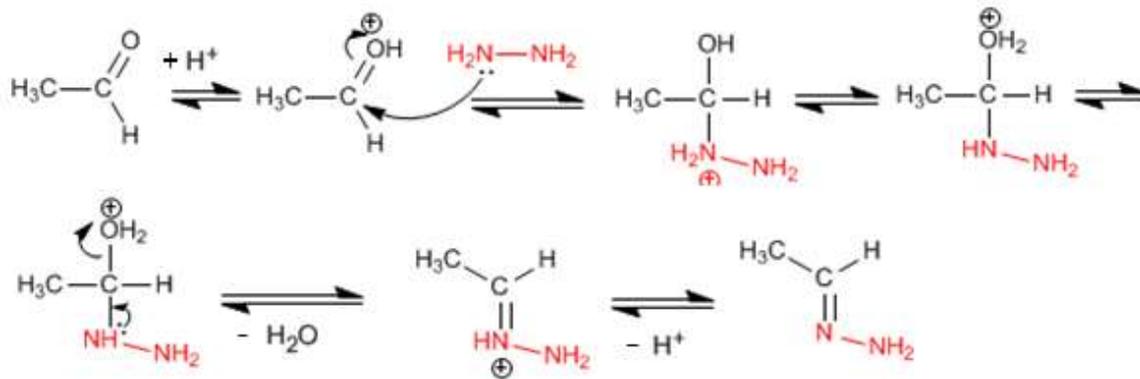


Figura 1.5: Meccanismo di reazione tra un'aldeide (acetaldeide) e idrazina per formare un idrazone [18].

Il grado di ossidazione, corrispondente al numero di gruppi aldeidici formati lungo la catena del polimero, sarà quindi legato a quello di reticolazione potenzialmente raggiungibile.

La sintesi dell'alginato dialdeide (DSA) procede attraverso l'ossidazione dei gruppi OH presenti nelle unità ripetitive, in particolare guluroniche G, della catena polimerica [19], nelle quali il gruppo carbossilico anionico si trova più lontano dal sito di attacco dello ione periodato di uguale carica. In particolare, gli ossidrili coinvolti si trovano in posizione C2 e C3 (Figura 1.6) [20, 21].

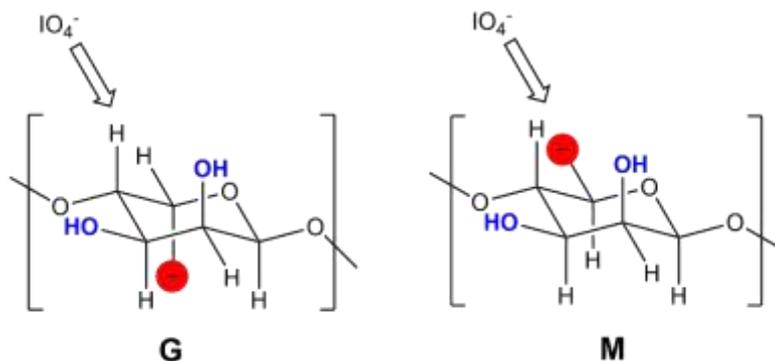


Figura 1.6: Schema dell'interazione tra periodato e unità G ed M dell'alginato sodico.

Il periodato di sodio (NaIO_4), la specie ossidante, interagendo con i due ossidrili della stessa unità ripetitiva del polimero, ossida i due atomi di carbonio con apertura dell'anello e riduzione dello iodio dallo stato di ossidazione +7 a +5 (Figura 1.7).

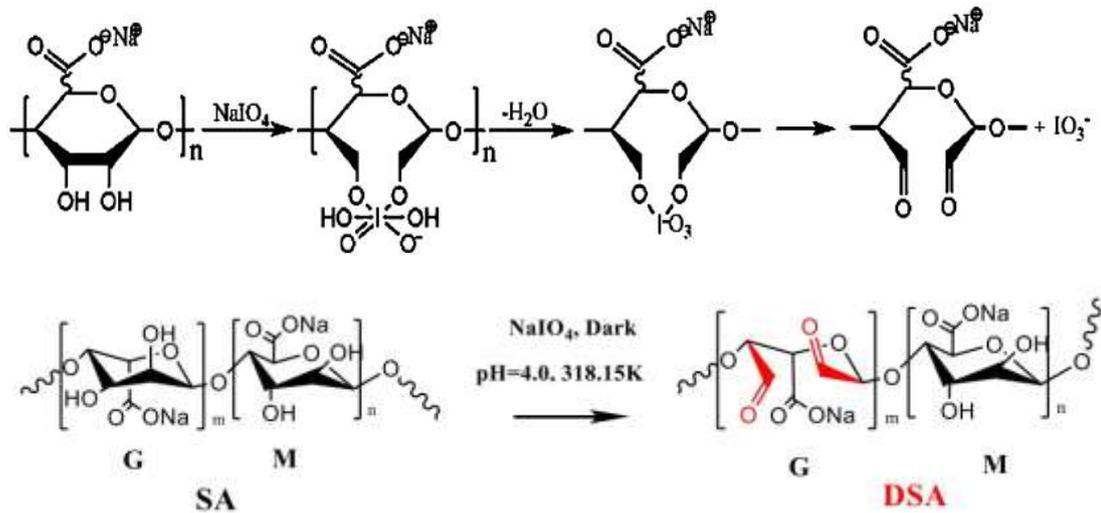


Figura 1.7: Meccanismo di ossidazione da parte del periodato di sodio [22, 23].

Poiché l'attacco avviene preferenzialmente sulle unità guluroniche G, che sono coinvolte nella coordinazione dei centri metallici divalenti e nella reticolazione, esso ha un effetto sulla formazione e sulle proprietà del gel, nonché sulla capacità di adsorbimento.

1.5 AGENTI RETICOLANTI

Gli agenti reticolanti solitamente sono costituiti da molecole a basso peso molecolare aventi due gruppi funzionali adatti all'ancoraggio covalente su catene diverse del polimero.

La formazione di legami reticolari intercatena ha effetto sulla solubilità del derivato, ma, attraverso l'opportuna scelta della struttura del linker, può contribuire all'introduzione di nuovi gruppi funzionali, anche coordinanti.

Nel caso preso in esame in questo lavoro, si è scelto di considerare agenti reticolanti idrazidici. I gruppi idrazidici possono reagire facilmente con quelli aldeidici dell'alginato ossidato, andando a formare i corrispondenti idrazoni (Figura 1.8).

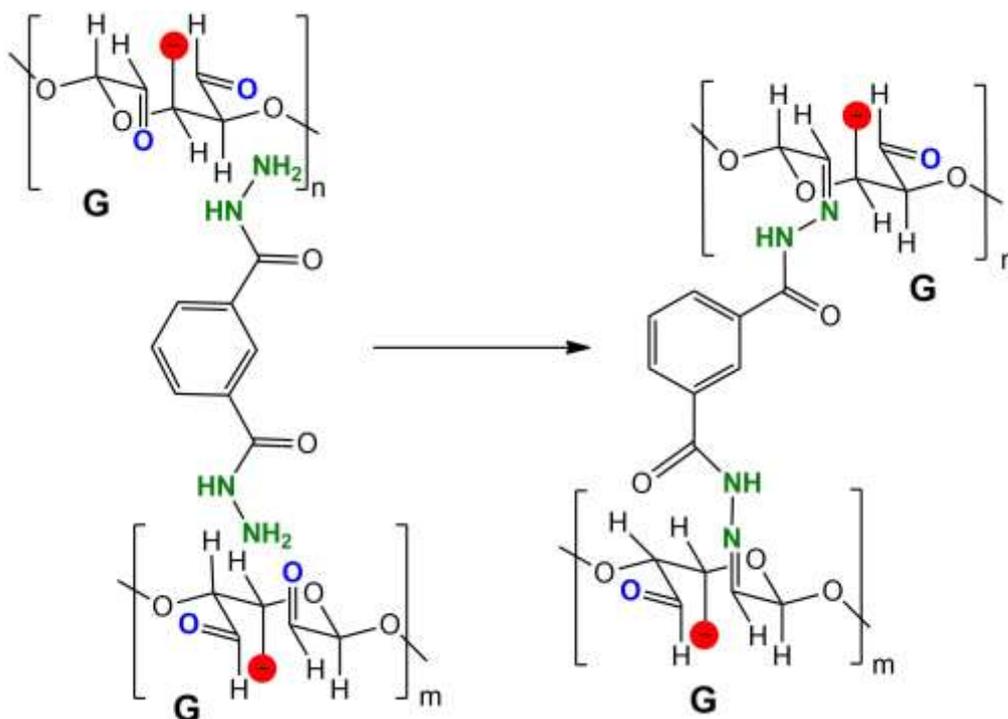


Figura 1.8: Reazione di funzionalizzazione dell'alginate con l'agente reticolante.

Questo tipo di reticolazione è stato proposto da T. Shi et al., i quali hanno utilizzato le idrazidi mostrate in Figura 1.9 [22], per sfruttare l'effetto reticolante ma anche il possibile contributo di atomi coordinanti quali quelli di azoto dei gruppi idrazonici. Mettendo a confronto la capacità di adsorbimento di metalli tra alginate non modificato e alginati funzionalizzati con i diversi linker, emerge una capacità d'assorbimento maggiore da parte dei secondi. Inoltre, la reticolazione con idrazide teraftalica (a sinistra in Figura 1.9) rende l'alginate migliore in termini di proprietà meccaniche rispetto al secondo linker; ciò è dovuto principalmente alla struttura più rigida del ponte aromatico rispetto a quello adipico [22].

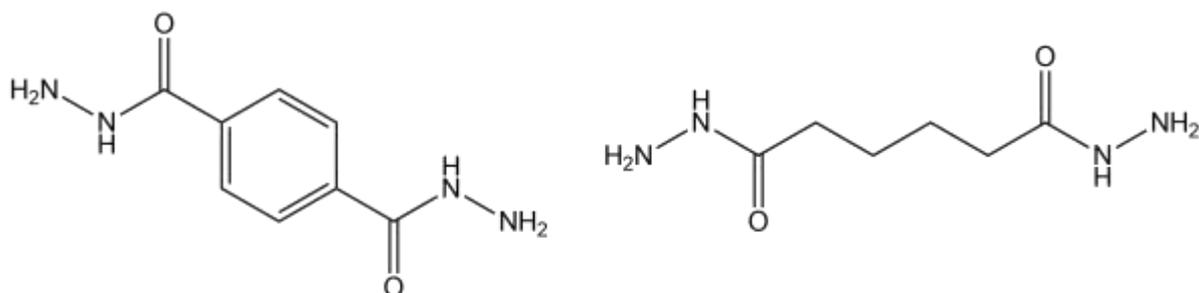


Figura 1.9: Linker utilizzati per la funzionalizzazione dell'SA [22].

In quel lavoro non si propone la formazione di beads con i materiali prodotti, in quanto insolubili in acqua, ma si preparano con essi degli adsorbenti spugnosi che possono rappresentare un limite in fase di separazione dalla matrice acquosa, non disponendo di una forma definita e regolare.

Nel nostro caso, si sono scelti dei reticolanti con una struttura simile, sia aromatici che alifatici, per valutare l'effetto della natura del ponte tra i gruppi idrazidici sulle proprietà di adsorbimento dei derivati di alginato.

Gli agenti reticolanti proposti sono tre: idrazide isoftalica, piridina-2,6-dicarboidrazide, idrazide malonica (Figura 1.10).

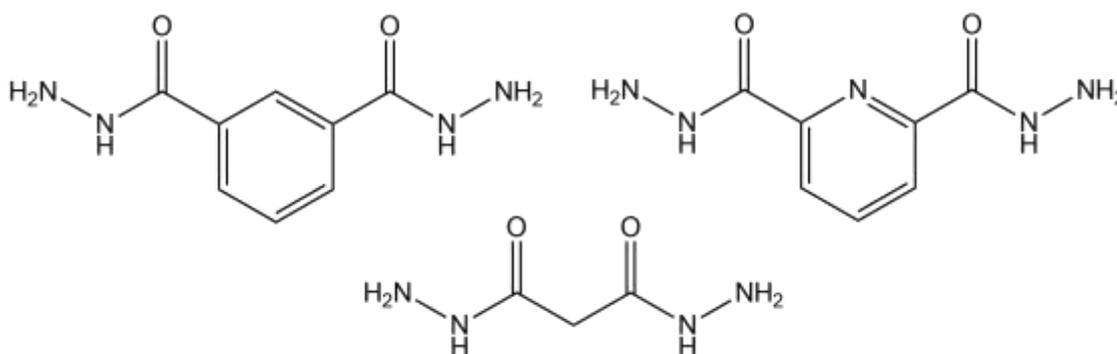


Figura 1.10: Linker utilizzati nella funzionalizzazione dell'alginato.

In particolare, con la piridina-2,6-dicarboidrazide si introduce un ulteriore atomo di azoto potenzialmente coordinante verso centri metallici con il ponte piridinico, ponendo in evidenza l'effetto di tale funzionalità attraverso il confronto con il linker dal ponte di struttura simile ma privo di atomi coordinanti (idrazide isoftalica).

Infine si è voluto studiare l'effetto della rigidità e lunghezza del ponte introducendo una idrazide alifatica, ma più corta di quella proposta in [22].

Tutte le idrazidi studiate sono state preparate a partire dai corrispondenti alogenuri acilici (Figura 1.11) per reazione di sostituzione nucleofila con idrazina.

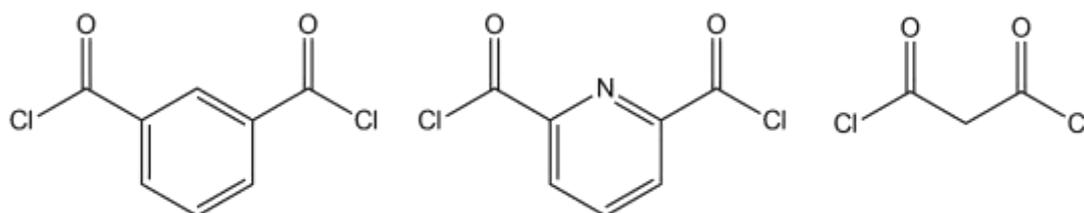


Figura 1.11: Alogenuri acilici utilizzati nella sintesi delle idrazidi.

1.6 ALGINATO COME ADSORBENTE

L'adsorbimento è definito dalla IUPAC come l'aumento della concentrazione di una sostanza disciolta all'interfaccia tra una fase condensata e una liquida dovuto all'azione delle forze superficiali.

L'alginato sodico e gli idrogeli da esso ricavati per reticolazione possono essere utilizzati come adsorbenti verso cationi di metalli pesanti disciolti nelle acque reflue. In esso i gruppi carbossilici e ossidrilici nonché la particolare struttura generata dalle unità ripetitive guluroniche sono i principali responsabili dell'adsorbimento, che potrà essere di tipo diverso in base alla natura dell'interazione tra ioni o molecole target e polimero.

Lo scambio ionico si instaura principalmente con cationi metallici monovalenti e alcuni bivalenti, ed avviene per scambio tra i protoni dei gruppi funzionali carbossilici (nell'acido alginico) o i cationi metallici di tali gruppi salificati negli alginati (Na^+ in quello sodico) [24].

L'interazione puramente elettrostatica, fenomeno diffuso se si usano nanotubi di carbonio o grafene ossidati, che possiedono una grande quantità di gruppi carichi negativamente, non è però l'unica tipologia di interazione nel caso degli alginati.

In essi l'adsorbimento di cationi metallici può avvenire anche tramite complessazione, per coordinazione con i gruppi funzionali dell'alginato anche neutri, ma capaci, data la struttura "egg-shell" di chelare il centro metallico in modo stabile.

La capacità di adsorbimento dell'alginato varia dal tipo di catione metallici e segue l'ordine $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Come visto nella sezione precedente, con la reticolazione dell'alginato si può aumentarne la resistenza meccanica e la capacità di complessare ioni metallici, in particolare se si utilizzano agenti reticolanti che possiedono gruppi che possono essere più affini verso alcuni metalli, per avere quindi una maggiore selettività (un esempio in Figura 1.12).



Figura 1.12: Rappresentazione schematica di funzionalizzazione e complessazione dell'alginate [25].

Shi et al. [25], dopo aver sviluppato i derivati reticolati visti nella sezione precedente, hanno proposto il loro utilizzo, assieme a quello ottenuto con un agente reticolante con uno spaziatore aromatico più lungo (1,1'-difenil-4,4'-dicarboidrazide), nell'adsorbimento di ioni di metalli pesanti quali Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Tabella 1.2: Comparazione della massima capacità d'adsorbimento di metalli da parte di differenti adsorbenti [25].

	Absorbate	q_m (mg g^{-1})
Sodium alginate aerogel (SA-DMSA)	Pb^{2+}	116.4
	Cd^{2+}	91.2
DSA-AAD@ Ca^{2+}	Pb^{2+}	421.9
	Cd^{2+}	538.4
	Cu^{2+}	253.2
DSA-TPDH@ Ca^{2+}	Pb^{2+}	610.5
	Cd^{2+}	433.6
	Cu^{2+}	180.2
DSA-BDD@ Ca^{2+}	Pb^{2+}	668.42
	Cd^{2+}	472.37
	Cu^{2+}	200.1

In Tabella 1.2 si può vedere come la capacità di adsorbimento degli alginati reticolati funzionalizzati (DSA-AAD@Ca²⁺ reticolato con idrazide adipica, DSA-TPDH@Ca²⁺ reticolato con idrazide teraftalica, DSA-BDD@Ca²⁺ reticolato con 1,1'-difenil-4,4'-dicarboidrazide) risulti in genere superiore a quella dall'alginato non modificato.

In particolare, l'utilizzo di uno spaziatore più lungo consente di ridurre le repulsioni tra ioni di uguale carica interagenti con i leganti idrazonici che insistono sullo stesso ponte, aumentando il numero di centri di coordinazione disponibili e, di riflesso, la capacità di adsorbimento.

Attualmente non sono molti gli studi al riguardo, ma i risultati già riportati in letteratura, nonché la disponibilità e sostenibilità del materiale di partenza sono molto promettenti e suggeriscono un ampio spazio per lo sviluppo di nuovi e più efficaci sistemi per il disinquinamento delle acque reflue.

1.7 CENNI SUI COMPOSITI A BASE DI ALGINATO

Concludiamo l'introduzione con un breve cenno ai sistemi compositi, nei quali l'alginato costituisce la matrice polimerica nella quale vengono introdotti altri materiali sia inorganici che organici per modificarne le proprietà di adsorbimento o separazione dalla matrice acquosa.

1.7.1 Compositi con nanoparticelle magnetiche

Le nanoparticelle di ossido di ferro (in genere magnetite, Fe₃O₄), date le loro proprietà magnetiche (a seconda della dimensione possono essere paramagnetiche o superparamagnetiche, SPION), sono state la base per lo sviluppo di numerosi nanosistemi per applicazioni sia catalitiche che ambientali grazie al vantaggio della rimozione dal sistema di reazione/trattamento attraverso l'applicazione di un campo magnetico esterno. È stato dimostrato che la separazione magnetica è più efficiente e selettiva dei metodi tradizionali, come la centrifugazione o la filtrazione, per separare i nanomateriali dagli ambienti acquosi [26].

Nondimeno, nel caso dell'applicazione all'adsorbimento, la loro elevata area superficiale e disponibilità di siti superficiali attivi possono portare ad un incremento della capacità di adsorbimento. Come noto, l'area superficiale specifica aumenta con la diminuzione delle dimensioni delle particelle; quindi, la dimensione nanometrica assicura una maggiore area superficiale che si può tradurre in un tasso di rimozione più elevato.

L'ossido di ferro può dare processi di scambio di cationi nel reticolo formando corrispondenti ferriti a formula generale MFe_2O_4 , dove M è il catione divalente legato (ad es. $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$, ecc.).

A tale scopo sono stati proposti in letteratura adsorbenti nanocompositi ottenuti dall'inglobamento di nanoparticelle magnetiche in beads di alginato per la rimozione selettiva di inquinanti (Figura 1.13) [27]. Inoltre, il magnetismo delle nanoparticelle facilita notevolmente la rimozione dei beads dalle acque dopo che sono state purificate.

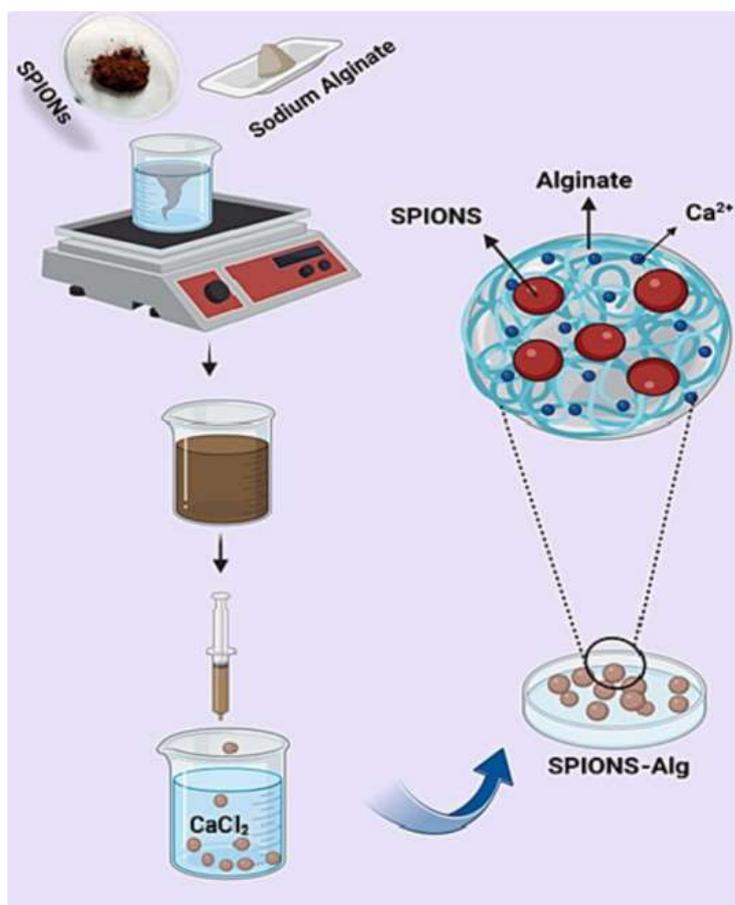


Figura 1.13: Illustrazione schematica del processo di fabbricazione e del meccanismo di formazione di beads composti magnetici [27].

Tali beads, contenenti nanoparticelle di magnetite, hanno dimostrato un ottimo potenziale nel trattamento di reflui contenenti arsenico, con un netto miglioramento nella capacità di adsorbimento del composito rispetto all'alginato tal quale [28].

1.7.2 Compositi con ossido di grafene

L'ossido di grafene (GO) è un'altra tipologia di materiale con proprietà adsorbenti citato in letteratura nella preparazione di compositi. Infatti, con esso si sfrutta la presenza di gruppi carbossilici e ossidrilici, presenti sui bordi e nei difetti del foglio grafatico, per aumentare la capacità di adsorbimento dell'alginato [29].

Tra l'alginato e il GO si possono instaurare interazioni di legame di tipo ponte a idrogeno, tra gruppi ossidrilici e carbossilici presenti in entrambe le strutture.

Sebbene il GO puro abbia una discreta capacità di adsorbimento verso composti organici, in particolare cationici da soluzioni acquose, presenta però alcuni difetti, tra i quali la facilità di aggregazione dovuta alle forti interazioni intermolecolari e la limitata capacità di adsorbimento verso metalli pesanti [30].

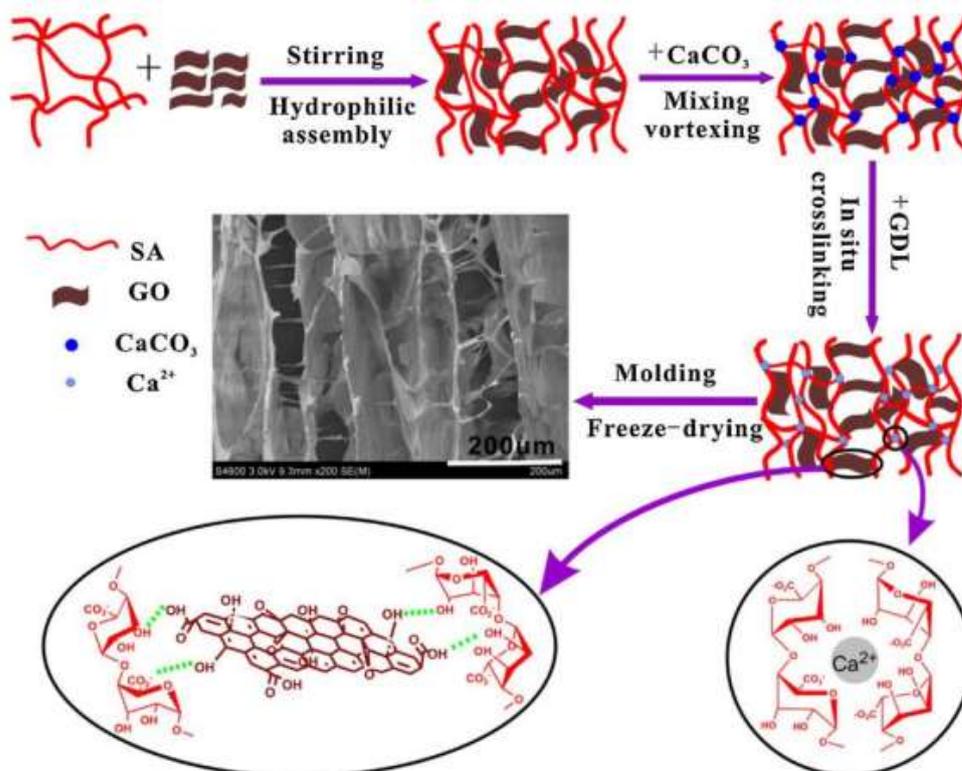


Figura 1.14: Illustrazione schematica del processo di preparazione dell'aerogel SAGO [30].

Nondimeno, la combinazione l'ossido di grafene con l'alginato nella produzione di un aerogel adsorbente (SAGO, in Figura 1.14) ne fa aumentare la capacità di adsorbimento verso ioni metallici, modificandone la microstruttura. In particolare, la capacità di adsorbimento dell'aerogel SAGO verso Cu^{2+} e Pb^{2+} aumenta passando da 51.1 e 144.4 mg/g del SA tal quale a 81.5 e 204.4 mg/g, rispettivamente.

In conclusione, i fogli di GO permettono di modificare la struttura del materiale composito dopo disidratazione, formando un sistema poroso caratterizzato da buone proprietà meccaniche, compresa l'elasticità.

CAPITOLO 2

SCOPO

Grazie alla sua struttura e le sue proprietà, l'alginato di sodio (SA) possiede delle proprietà che lo rendono utilizzabile nell'adsorbimento di ioni divalenti positivi.

L'SA può costituire quindi un'alternativa sostenibile da impiegare nei processi di purificazione delle acque reflue da inquinanti quali i metalli pesanti.

Per aumentare la resistenza meccanica ma soprattutto la capacità di adsorbimento verso i cationi metalli, l'alginato può essere funzionalizzato e fatto reagire con opportune molecole organiche in grado di reticolarlo covalentemente.

L'obiettivo principale di questo lavoro è la sintesi di nuovi derivati di alginato reticolato attraverso l'ossidazione parziale e la successiva reazione con agenti reticolanti idrazidici, che fungono da linker.

Partendo dai corrispondenti dicloruri acilici (cloruro isoftalico, IPC, dicloro 2,6-piridina-dicarbossilato, PY-C, e cloruro di malonile, MC), si vogliono studiare diverse vie sintetiche per ottenere le corrispondenti idrazidi, optando per l'utilizzo di un reattore a microonde per ridurre i tempi di reazione e la spesa energetica.

I prodotti di reazione finali, (idrazide isoftalica, piridina-2,6-dicarboidrazide e idrazide malonica) verranno caratterizzate spettroscopicamente ed utilizzate nella successiva reazione di reticolazione. A tale scopo, l'alginato sodico (SA) commerciale verrà convertito nel derivato parzialmente ossidato dialdeidico (DSA). I derivati di alginato reticolato potranno essere utilizzati nella preparazione di beads, attraverso la miscelazione con alginato non modificato dopo ottimizzazione della composizione relativa dei due componenti.

Infine, si misurerà la capacità di adsorbimento dei beads preparati verso due ioni metallici di transizione, Cu^{2+} e Co^{2+} , confrontandola con quella dell'alginato tal quale e analizzando l'effetto dei diversi tipi di spaziatore idrazidico utilizzato nella sintesi del materiale.

CAPITOLO 3

PARTE SPERIMENTALE

3.1 STRUMENTAZIONE

- Bilancia tecnica Kern ABJ220-4NM
- Bilancia analitica AND EK-2000i
- Vortex-Genie2 Scientific Industries
- Sonicatore Sonica Soltec
- Centrifuga MF20 AWEL Industries
- Microonde Monowave 200 Anton Paar
- Spettrometro FT-IR (ATR) 100 PerkinElmer
- Spettrofotometro UV-vis Lambda 25, equipaggiato con cuvette di acrilammide cammino ottico 1 cm
- Liofilizzatore Christ
- Spettrometro NMR Bruker AC 200, con frequenze di risonanza di 200.133 MHz per il nucleo ^1H .
- Spettrometro NMR Bruker AC 600, con frequenze di risonanza di 600 MHz per il nucleo ^1H . I campioni per le analisi NMR sono stati sciolti negli opportuni solventi deuterati come indicato nelle relative procedure sperimentali.

3.2 MATERIALI

- Acqua deionizzata
- Cloruro di cobalto (II) esaidrato, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 98%
- Metanolo anidro, Sigma-Aldrich, 99,8%
- Metanolo, Honeywell, $\geq 99,8\%$
- Diclorometano, Honeywell, $\geq 99,8\%$
- Etanolo assoluto, Scharlau
- Tetraidrofurano (THF), Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$

- Cloruro isoftalico (IPC), Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$
- Dicloro-2,6-piridina dicarbossilato (PY-C), Sigma-Aldrich, 97%
- Trietilammina (TEA) per analisi, Scharlau
- Idrazina monoidrata 98%, $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
- Cloruro di malonile, Sigma-Aldrich, 97%
- Carbonato di sodio, Honeywell, $\geq 99,5\%$
- Alginato di sodio (SA), BioChemica
- Cloruro di calcio diidrato, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Normapur, 98%
- Cloruro di rame (II) diidrato, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Carlo Erba, 98%
- Periodato di sodio, Sigma-Aldrich, $\geq 99,8\%$

3.2.1 Reattore a microonde

Come accennato nel capitolo precedente, si è deciso di sfruttare nelle reazioni condotte un metodo di riscaldamento non convenzionale, attraverso un reattore a microonde. Si ritiene utile introdurre qui, in breve, le caratteristiche di questa tecnica, che sta suscitando interesse nella sintesi chimica e dei materiali per la possibilità che offre di ridurre sia la durata delle reazioni, sia il consumo di energia a parità di temperatura di esercizio e volume di reazione [31].

Affinché possano risentire dell'effetto dell'oscillazione del campo elettrico (E) associato alla radiazione a microonde, è necessario che il materiale o la soluzione siano costituiti da molecole polari.

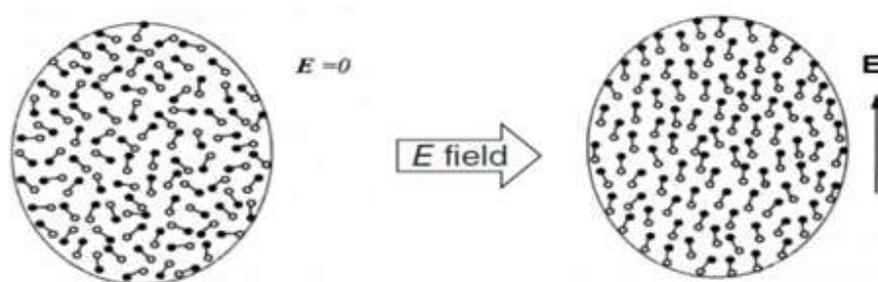


Figura 3.1: L'effetto di un campo elettrico E sui dipoli di molecole polari [32].

Per comprendere come le microonde riscaldino un campione, ipotizziamo di avere un mezzo con momenti dipoli permanenti (es. acqua) e porlo in un campo elettrico esterno statico E , tali dipoli tenderanno ad orientarsi parallelamente alla direzione del campo elettrico E (Figura 3.1).

Se il campo elettrico E passa da statico ad oscillante alternato, come nel caso delle radiazioni a microonde, i dipoli tenderanno a ruotare con E , mentre le specie ioniche saranno soggette a rapidi movimenti all'interno del mezzo [33, 34].

Tali specie non saranno in grado di rispondere in modo coerente al campo oscillante e, a causa di questo sfasamento, tenderanno a dissipare potenza sotto forma di calore nella soluzione o nel materiale [35].

Per ottenere un riscaldamento ottimale si dovranno considerare sia l'efficienza di riscaldamento che la profondità di penetrazione delle microonde nella sostanza.

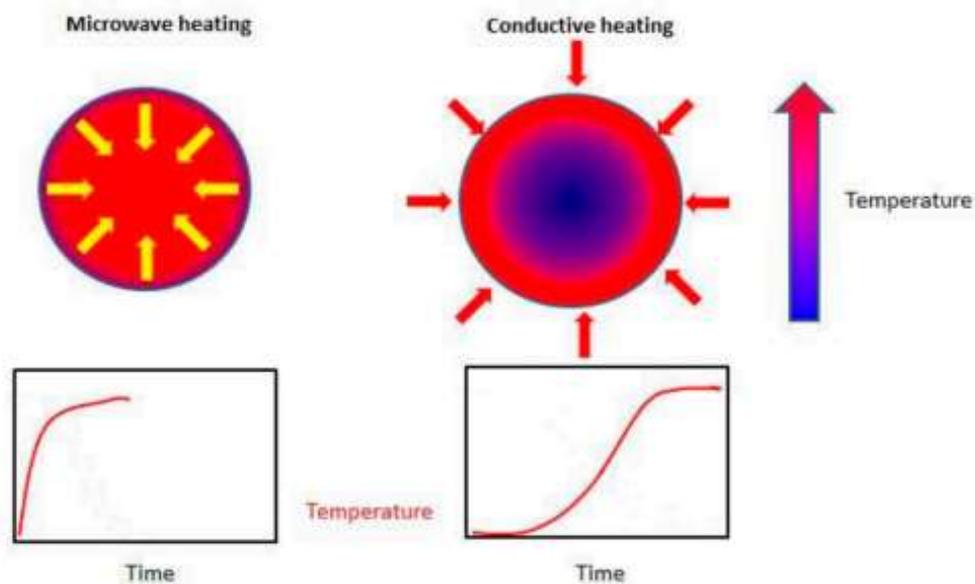


Figura 3.2: Differenza tra riscaldamento a microonde e conduttivo [36].

È chiaro come il riscaldamento a microonde sia fondamentalmente diverso dal riscaldamento convenzionale basato sulla conduzione, poiché quando le microonde penetrano nel materiale per fornire energia, il calore viene generato nell'intero volume, da cui il termine di "riscaldamento volumetrico" (Figura 3.2).

Il riscaldamento volumetrico minimizza il tempo di lavorazione, riducendo il consumo di energia e migliorando la velocità di diffusione [35].

3.2.2 Microscopio elettronico a scansione ambientale

La risoluzione della microscopia ottica, combinata con l'ampia profondità di campo, la rende ideale per visualizzare in modo ben definito la morfologia esterna di campioni anche macroscopici [37]. Come vedremo in questo capitolo, i beads di alginato e alginato reticolato sono delle sferette di gel ricche di acqua, la struttura superficiale delle quali può difficilmente essere analizzata nelle condizioni operative di alto vuoto tipiche di un microscopio elettronico a scansione (SEM). Per ridurre questo problema si è optato per l'uso del microscopio elettronico a scansione ambientale (ESEM). Questo è un discendente diretto del SEM convenzionale ma opera in condizioni di basso vuoto, consentendo di acquisire immagini anche di campioni umidi, senza la necessità di particolari trattamenti di preparazione del campione.

I campioni vengono fotografati in una pressione parziale di gas di circa 10 torr [38], ottenuta attraverso il pompaggio differenziale ed una serie di aperture che limitano la pressione lungo la lunghezza della colonna, mantenendo la sorgente di elettroni ad altissimo vuoto per maggior parte del percorso del fascio.

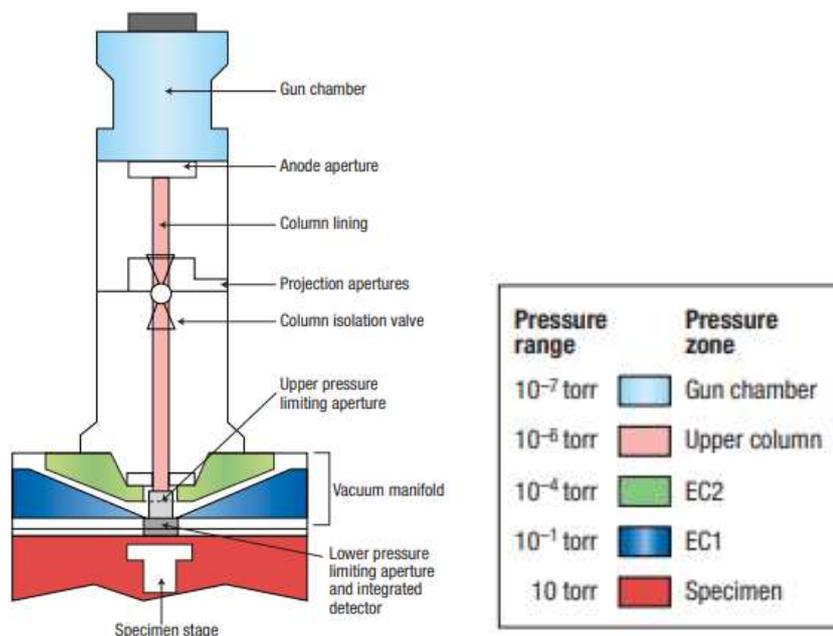


Figura 3.3: Schema di ESEM., le diverse zone di pressione nella colonna [38].

La pressione aumenta man mano che si scende lungo la colonna, fino ad arrivare alla regione di basso vuoto nella camera del campione (Figura 3.3).

Il fascio di elettroni subisce una certa dispersione nella camera del campione e la quantità varia a seconda della lunghezza del percorso, della pressione della camera e dal tipo di gas [39]. Tuttavia, la maggior parte del fascio rimane focalizzata, producendo lo stesso diametro della sonda disponibile in un SEM, il che significa che sostanzialmente non si perde risoluzione [40].

Gli elettroni del fascio entrano nel campione e generano elettroni secondari come nel caso del SEM [39]. All'uscita dal campione, gli elettroni secondari vengono accelerati dal campo del rivelatore.

Poiché questi elettroni hanno un'energia molto più bassa rispetto al fascio di elettroni primari, interagiscono più fortemente con gli atomi del gas, subendo collisioni ionizzanti ognuna delle quali genera un ulteriore elettrone. Entrambi questi elettroni vengono poi accelerati subendo ulteriori collisioni, raddoppiando il numero di elettroni a ogni passaggio. Questo processo è chiamato amplificazione a cascata di gas e consente di amplificare il segnale prima della rilevazione (Figura 3.4).

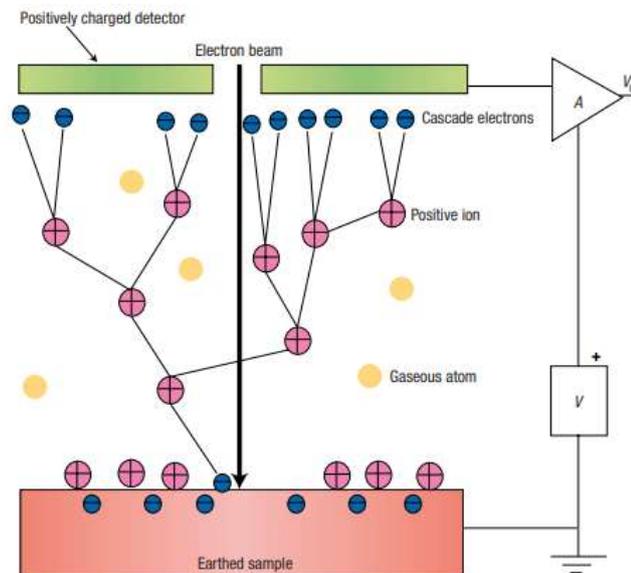


Figura 3.4: Processo di amplificazione a cascata [39].

Gas diversi hanno proprietà di amplificazione diverse, dando segnali differenti a seconda della pressione. Il vapore acqueo è quello più comunemente utilizzato, in quanto garantisce una forte amplificazione.

Il flusso di ioni del gas che vanno verso la superficie del campione consente di compensare la carica che può accumularsi sulla sua superficie, rendendo possibile la visualizzazione dell'immagine senza la necessità di metallizzarne la superficie.

3.2.3 Spettroscopia UV

La spettroscopia ultravioletta-visibile (UV-VIS) è una delle tecniche analitiche più diffuse nei laboratori ed è stata utilizzata in questo lavoro nella parte di determinazione della capacità di adsorbimento di ioni metallici da parte dei sistemi prodotti.

Questa tecnica spettroscopica si basa sull'assorbimento molecolare della radiazione luminosa nello spettro che va dall'ultravioletto (UV, indicativamente da 200 a 400 nm) fino al visibile (da 400 a 800 nm circa).

Lo spettrofotometro è costituito da una o più sorgenti di luce (lampade), da un filtro monocromatore che ha il compito di selezionare le lunghezze d'onda che arrivano all'analita, dal campione contenuto in una cuvetta (di plastica o quarzo) e da un detector in grado di tradurre l'intensità della radiazione trasmessa dal campione in segnale elettrico, per fornire il valore di misura (Figura 3.5) [41].

Una determinata sostanza per poter essere analizzata ed identificata deve assorbire e trasmettere o riflettere una certa quantità di luce.

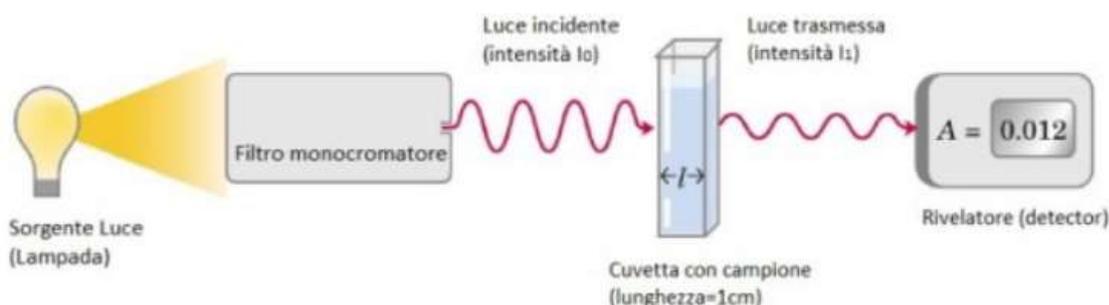


Figura 3.3: Rappresentazione funzionamento spettrofotometro UV-VIS [41].

Lo strumento è in grado di fornire la misura dell'Assorbanza, A , definita come:

$$A = \log (I_0/I_1)$$

con I_1 e I_0 le intensità di luce trasmessa e incidente.

L'assorbanza è un numero adimensionale ed è legata alla concentrazione dell'analita attraverso la legge di Lambert e Beer. Secondo tale equazione assorbanza A e concentrazione del campione C sono linearmente dipendenti.

I fattori di proporzionalità dell'equazione:

$$A = \epsilon C l$$

sono la lunghezza, l , del cammino ottico del raggio nel campione (dimensione interna della cuvetta) espressa in cm, ed il coefficiente di estinzione molare, ϵ , espresso in $M^{-1}cm^{-1}$, una costante caratteristica per ogni sostanza ad una data lunghezza d'onda.

Come detto, in questo studio la spettroscopia UV-VIS viene utilizzata per misurare la capacità di adsorbimento all'equilibrio dei beads verso due ioni metallici di transizione, Cu^{2+} e Co^{2+} , che in soluzione tendono a formare complessi idrati colorati (blu quello di rame e rosso quello di cobalto) che assorbono nella zona visibile dello spettro elettromagnetico.

3.3 PROCEDURE DI SINTESI

Di seguito vengono riportate nell'ordine le metodiche preparative degli agenti reticolanti idrazidici, dei derivati ossidati e reticolati dell'alginato ed infine dei beads compositi da utilizzare nelle prove di adsorbimento.

3.3.1 Sintesi dell'idrazide isoftalica (IPDH)

Per ottenere l'idrazide isoftalica si sono seguite due vie alternative: A) sintesi sequenziale e B) sintesi diretta, qui di seguito sono descritte entrambe e nel capitolo successivo verranno discusse.

A - Step 1:

In una provetta da microonde (glass vial G30 da 20 mL), a 0.485 g di cloruro isoftalico (IPC) si aggiungono 15 mL di MeOH e 1.0 mL di trietilammina (TEA), si agita con ancoretta magnetica per qualche minuto e si introduce nel reattore a microonde facendo reagire per 1 h a 85°C a 600 rpm.

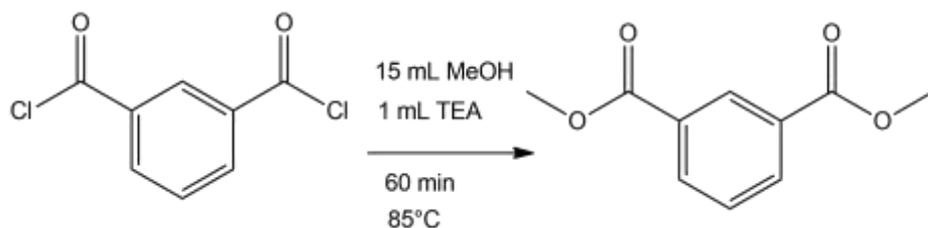


Figura 3.6: Reazione di sintesi del dimetil isoftalato (IPC-E).

Terminata la reazione si trasferisce la soluzione in una provetta Falcon di plastica da 50 mL, si lascia prima raffreddare a T ambiente e poi si mette in freezer a -20°C per una notte. Il giorno seguente si filtra con un gooch il precipitato formato, si lava con 5 mL di metanolo e si secca sottovuoto per 12 h.

Si scioglie il precipitato in diclorometano (CH_2Cl_2) e si filtra con un gooch, mentre la soluzione viene trattata in evaporatore rotante per eliminare tutto il solvente per ricavare l'estere. Si ottengono così 0.384 g di dimetil isoftalato (IPC-E) come solido cristallino di colore bianco, con una resa del 80%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz, δ in ppm) δ : 8.70 t (H, $-\text{CH}-\text{Ar}$); 8.25 m (H, $-\text{CH}-\text{Ar}$); 7.56 t (H, $-\text{CH}-\text{Ar}$); 3.96 s (6H, $-\text{CH}_3$).

A - Step 2:

In una provetta da microonde (glass vial G30 da 20 mL), a 0.314 g di dimetil isoftalato (IPC-E) si aggiungono 15 mL di EtOH e 2.0 mL di Idrazina monoidrata ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$), si agita con ancoretta magnetica per qualche minuto e si introduce in reattore a microonde facendo reagire per 30 min a 100°C a 600 rpm.

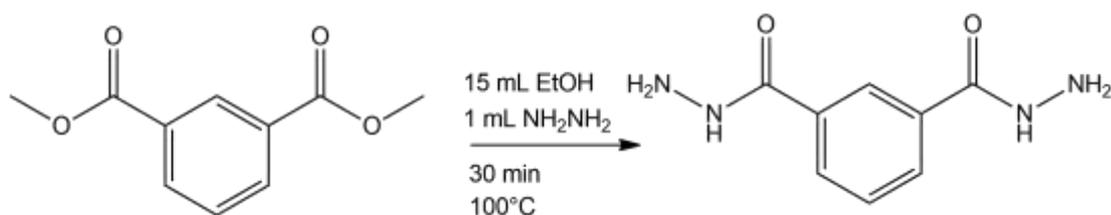


Figura 3.7: Reazione di sintesi dell'idrazide isoftalica (IPDH) dal dimetil isoftalato (IPC-E).

Terminata la reazione si trasferisce la soluzione in una provetta Falcon di plastica da 50 mL, si lascia prima raffreddare a T ambiente e poi si mette in freezer a -20°C per una notte. Il giorno seguente si filtra con un gooch il precipitato formato, si lava

con 10 mL di etanolo e si secca sottovuoto per 12 h. Si ottengono così 0,196 g di idrazide isoftalica (IPDH) come solido cristallino di colore bianco, con una resa del 66%.

B: In una provetta da microonde (glass vial G30 da 20 mL), a 0.512 g di cloruro isoftalico (IPC) si aggiungono 15 mL di EtOH, 1.0 mL di trietilammina (TEA) e 4.0 mL di idrazina monoidrata ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$), si agita con ancoretta magnetica per qualche minuto e si introduce in reattore a microonde e si fa reagire per 1 h a 85°C a 600 rpm.

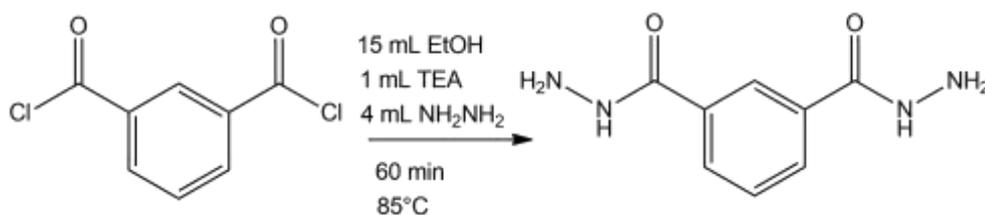


Figura 3.8: Reazione di sintesi diretta dell'idrazide isoftalica (IPDH).

Terminata la reazione si trasferisce la soluzione in una provetta Falcon di plastica da 50 mL, si lascia prima raffreddare a T ambiente e poi si mette in freezer a -20°C per una notte. Il giorno seguente si filtra con un gooch il precipitato formato, si lava con 10 mL di etanolo e si secca in essiccatore sottovuoto per 12 h. Si ottengono così 0,387 g di idrazide isoftalica (IPDH) come solido cristallino di colore bianco, con una resa del 85%.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz, δ in ppm) δ : 9.86 s (2H, -NH-); 8.29 t (H, -CH-Ar); 7.93 m (H, -CH-Ar); 7.53 t (H, -CH-Ar); 4.62 s (4H, -NH_2).

FT-IR (ATR) ν (cm^{-1}): 3288.8 cm^{-1} (NH_2); 1670.6 cm^{-1} (C=O); 1624.6 cm^{-1} (NH); 1528.3 cm^{-1} (C=C); 1480.2 cm^{-1} (C=N).

3.3.2 Sintesi della piridina-2,6-dicarboidrazide (PY-N)

Per ottenere la piridina-2,6-dicarboidrazide si sono seguite due vie alternative: A) sintesi sequenziale e B) sintesi diretta, qui di seguito sono descritte entrambe e nel capitolo successivo verranno discusse.

A - step 1: In una provetta da microonde (glass vial G30 da 20 mL), a 0.497 g di dicloro-2,6-piridina dicarbossilato (PY-C) si aggiungono 15 mL di MeOH, 1.0 mL di trietilammina (TEA), si agita con ancoretta magnetica per qualche minuto e si introduce in reattore a microonde facendo reagire per 1 h a 85°C a 600 rpm.

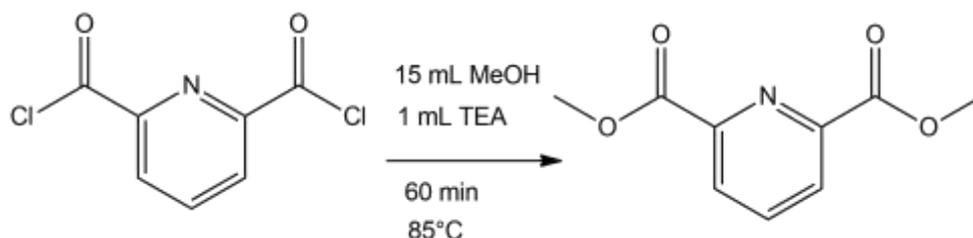


Figura 3.9: Reazione di sintesi del dimetil 2,6-piridina dicarbossilato (PY-E).

Terminata la reazione si trasferisce la soluzione in una provetta Falcon di plastica da 50 mL, si lascia prima raffreddare a T ambiente e poi si mette in freezer a -20°C per una notte. Il giorno seguente si filtra con un gooch il precipitato formato, si lava con 5 mL di metanolo e si secca sottovuoto per 12 h. Si scioglie il soluto in diclorometano (CH₂Cl₂), si filtra con un gooch il precipitato, mentre la soluzione viene trattata in evaporatore rotante per eliminare tutto il solvente per ricavare l'estere. Si sono ottenuti 0.341 g di dimetil 2,6-piridina dicarbossilato (PY-E) come solido cristallino di colore bianco, con una resa del 75%.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz, δ in ppm) δ: 8.38-8.08 m (3H, -CH- Py); 4.06 s (6H, -CH₃).

A - step 2: In una provetta da microonde (glass vial G30 da 20 mL), a 0.303 g di dimetil 2,6-piridina dicarbossilato (PY-E), si aggiungono 15 mL di EtOH e 2.0 mL di Idrizina monoidrata (NH₂-NH₂).

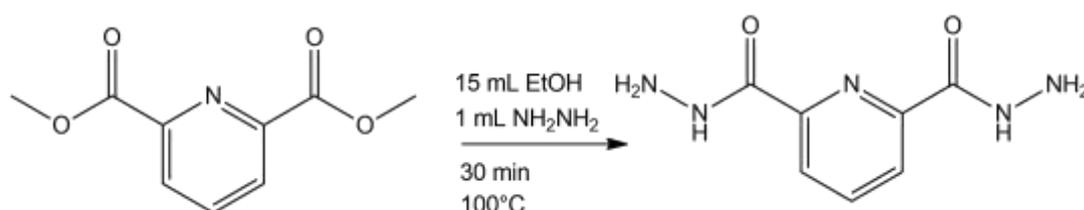


Figura 3.10: Reazione di sintesi della piridina-2,6-dicarboidrazide (PY-N) dal dimetil 2,6-piridina dicarbossilato (PY-E).

Si agita con ancorotta magnetica per qualche minuto fino ad omogeneità e si introduce in reattore a microonde facendo reagire per 30 min a 100°C a 600 rpm. Terminata la reazione si trasferisce la soluzione in una provetta Falcon di plastica da 50 mL, si lascia prima raffreddare a T ambiente e poi si mette in freezer a -20°C per una notte. Il giorno seguente si filtra con un gooch il precipitato formato, si lava con 10 mL di etanolo e si secca in essiccatore sottovuoto per 12 h. Si ottengono così 0.256 g di piridina-2,6-dicarboidrazide (PY-N), come solido cristallino di colore bianco con una resa del 83%.

B: In una provetta da microonde (glass vial G30 da 20 mL), a 0.507 g di dicloro-2,6-piridina dicarbossilato (PY-C) si aggiungono 15 mL di EtOH, 1.0 mL di trietilammina (TEA) e 4.0 mL di idrazina monoidrata (NH₂-NH₂), si agita con ancorotta magnetica per qualche minuto e si introduce in reattore a microonde e si fa reagire per 1 h a 85°C a 600 rpm.

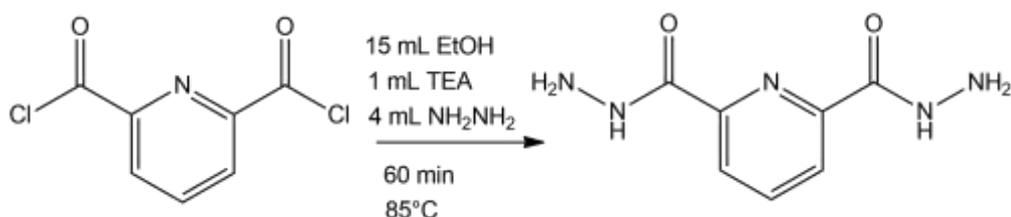


Figura 3.11: Reazione di sintesi della piridina-2,6-dicarboidrazide (PY-N).

Terminata la reazione si trasferisce la soluzione in una provetta Falcon di plastica da 50 mL, si lascia prima raffreddare a T ambiente e poi si mette in freezer a -20°C per una notte. Il giorno seguente si filtra con un gooch il precipitato formato, si lava con 10 mL di etanolo e si secca in essiccatore sottovuoto per 12 h. Si ottengono così 0.408 g di piridina-2,6-dicarboidrazide (PY-N) come solido cristallino di colore bianco, con una resa del 90%.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz, δ in ppm) δ: 10.65 s (2H, -NH-); 8.14 s (3H, -CH-Ar); 4.65 s (4H, -NH₂).

FT-IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3271.3 cm⁻¹ (NH₂); 1692.4 cm⁻¹ (C=O); 1633.3 cm⁻¹ (NH); 1513 cm⁻¹ (C=C); 1438.6 cm⁻¹ (C=N).

3.3.3 Sintesi della idrazide malonica

La sintesi viene effettuata in due step:

1. Sintesi del dietil malonato (MC-E)
2. Sintesi della idrazide malonica (MC-N)

1. Si prelevano 0,5 mL di cloruro di malonile (FC) ($d = 1,44 \text{ g/cm}^3$) e si mettono all'interno di un pallone con 20 mL di THF in costante agitazione. Dopo qualche minuto, si aggiungono 15 mL di MeOH e si lascia andare la reazione a T ambiente per circa 3 ore.

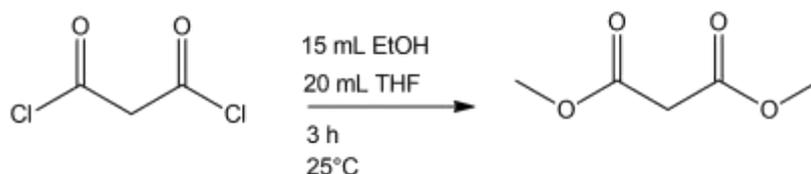


Figura 3.12: Reazione di sintesi del dietil malonato (MC-E).

Trascorse 3 ore si aggiunge un eccesso di Na_2CO_3 e si attende per 15 minuti fino a scomparsa dell'effervescenza. Si fa evaporare il solvente e il composto che si ottiene si scioglie in CH_2Cl_2 , filtrandolo e lavandolo con 15 mL di diclorometano in un filtro di carta e si recupera il surnatante. Si fa evaporare il diclorometano e il solido ottenuto è il dietil malonato (MC-E). È consigliabile lasciare il solido 12 h a seccare sottovuoto per eliminare le tracce di solvente rimasto. Si sono ottenuti 0,420 g di dietil malonato (MC-E) come liquido incolore, con una resa del 88%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz, δ in ppm) δ : 4.07 q (4H, $-\text{CH}_2$); 3.23 s (2H, $-\text{CH}_2$); 1.15 t (6H, $-\text{CH}_3$).

FT-IR (ATR) ν (cm^{-1}): 3297 cm^{-1} (NH_2); 1664 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); 1646 cm^{-1} (NH); 1532 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$); 1416.7 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$).

2. In una provetta da microonde (glass vial G30 da 20 mL), a 0.208 g di dietil malonato (MC-E) si aggiungono 15 mL di EtOH, 1.0 mL di trietilammina (TEA) e 1.0 mL di idrazina monoidrata (NH_2-NH_2), si agita con ancorotta magnetica per qualche

minuto, si introduce in reattore a microonde e si fa reagire per 30 min a 100°C a 600 rpm.

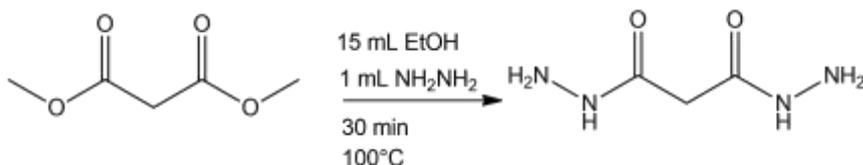


Figura 3.13: Reazione di sintesi della idrazide malonica (MC-N).

Terminata la reazione si trasferisce la soluzione in una provetta Falcon di plastica da 50 mL, si lascia prima raffreddare a T ambiente e poi si mette in freezer a -20°C per una notte. Il giorno seguente si filtra con un gooch il precipitato formato, si lava con 10 mL di etanolo e si secca in essiccatore sottovuoto per 12 h. Si ottengono così 0.188 g di idrazide malonica (MC-N) come solido cristallino di colore bianco, con una resa del 95%.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz, δ in ppm) δ: 9.09 s (2H, -NH-); 4.25 s (4H, -NH₂); 2.90 s (2H, -CH₂).

3.3.4 Sintesi dell'alginato dialdeide (DSA)

Si procede all'ossidazione parziale delle unità ripetitive dell'alginato sodico con formazione di gruppi aldeidici tramite l'utilizzo del periodato di sodio (NaIO₄) come illustrato in figura 3.14.

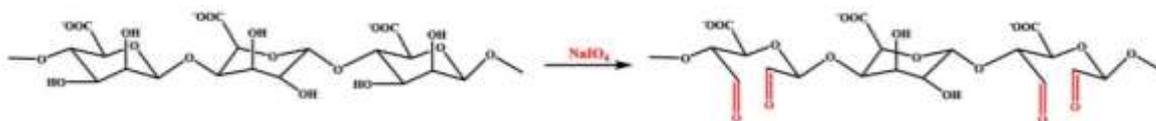


Figura 3.14: Reazione di ossidazione dell'alginato a DSA.

Sono state eseguite tre reazioni a concentrazione variabile di NaIO₄, con rapporto molare ossidante e unità monomeriche G del SA pari a: A (1:0,7); B (1:1,5); C (1:3,2). Si pesa l'alginato di sodio (SA) nelle quantità riportate sotto e si scioglie in 100 mL di EtOH all'interno di un pallone da 250 mL ricoperto interamente da carta stagnola

per evitare il contatto con la luce. Corrispondentemente si scioglie il periodato di sodio in acqua nelle le quantità indicate di seguito:

Reazione A: 10.103 g SA in 100 mL di EtOH e 5.022 g NaIO₄ in 80 mL di H₂O

Reazione B: 10.097 g SA in 100 mL di EtOH e 2.513 g NaIO₄ in 40 mL di H₂O

Reazione C: 10.122 g SA in 100 mL di EtOH e 1.252 g NaIO₄ in 20 mL di H₂O

La soluzione di periodato è stata aggiunta goccia a goccia con una buretta di vetro da 50 mL all'interno del pallone sotto continua agitazione magnetica. Al termine dell'aggiunta si tappa il pallone e si lascia sotto agitazione a 45°C per 24 h. Trascorse le 24 h, si filtra il precipitato che viene lavato più volte con una soluzione etanolo/acqua (v/v = 5:4). Il solido ottenuto viene posto in un becher e sciolto con 100 mL di acqua deionizzata, inserendo la soluzione in una membrana da dialisi da 3500 Da posta in un cilindro da 500 mL pieno d'acqua deionizzata. Si dializza per 3 gg cambiando l'acqua del cilindro ogni ora il primo giorno e due volte nei restanti giorni. Passati tre giorni si toglie la membrana dal cilindro, la si lava accuratamente con acqua deionizzata e si estrae il contenuto suddividendolo in provette Falcon da 50 mL, che vanno messe in freezer a -80°C per almeno 5 ore, per poi liofilizzarle per 3 giorni (a tale scopo è consigliabile non superare i 30 mL di soluzione per ogni Falcon). Concluso questo processo, si ottiene il DSA in polvere come solido bianco, pronto per essere trattato con gli agenti reticolanti. Tutte le reazioni di ossidazione condotte hanno dato una resa dell'85%, risultando differenti per il numero di unità glicuroniche G ossidate.

FT-IR (ATR) prodotto A ν (cm⁻¹): 1732.7 cm⁻¹ (C=O).

3.3.5 Reticolazione del DSA con idrazidi

Le reazioni di reticolazione sono state condotte tutte sul derivato ossidato ottenuto nella reazione A di cui alla sezione precedente.

3.3.5.1 Sintesi del DSA reticolato con IPDH

In una provetta da microonde (glass vial G10 da 6 mL), a 0.051 g di DSA si aggiungono 0.032 g di IPDH e 5.0 mL di MeOH anidro. Si mette in microonde a 80°C per 30 min sotto agitazione magnetica a 600 rpm. Terminata la reazione si versa la soluzione in una provetta Falcon da 15 mL e si lascia in freezer a -20°C per tutta la notte. Trascorsa la notte si filtra con un gooch lavando con 10 mL di metanolo e si mette a seccare in essiccatore. Si ottengono 0.062 g di prodotto DSA IPDH come solido giallo, con una resa del 70%.

FT-IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3288.8 cm⁻¹ (NH), 1590 cm⁻¹ (C=N).

3.3.5.2 Sintesi del DSA reticolato con PY-N

In una provetta da microonde (glass vial G10 da 6 mL), a 0.051 g di DSA si aggiungono 0.032 g di PY-N e 5.0 mL di MeOH anidro. La provetta viene inserita nel reattore a microonde a 80°C per 30 min sotto agitazione magnetica a 600 rpm. Terminata la reazione si versa la soluzione in una provetta Falcon da 15 mL e si lascia in freezer a -20°C per tutta la notte. Trascorsa la notte si filtra con un gooch lavando con 10 mL di metanolo e si mette a seccare in essiccatore. Si ottengono 0.058 g di prodotto DSA IPDH come solido giallo, con una resa del 65%.

FT-IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3271.3 cm⁻¹ (NH), 1570 cm⁻¹ (C=N).

3.3.5.3 Sintesi del DSA reticolato con MC-N

In una provetta da microonde (glass vial G10 da 6 mL), a 0.053 g di DSA si aggiungono 0.022 g di MC-N e 5.0 mL di MeOH anidro. Si mette in microonde a 80°C per 30 min sotto agitazione magnetica a 600 rpm. Terminata la reazione si versa la soluzione in una provetta Falcon da 15 mL e si lascia in freezer a -20°C per tutta la notte. Trascorsa la notte si filtra con un gooch lavando con 10 mL di metanolo e si mette a seccare in essiccatore. Si ottengono 0.075 g di prodotto DSA IPDH come solido giallo, con una resa del 64%.

FT-IR (ATR) ν (cm^{-1}): 3297.5 cm^{-1} (NH), 1540 cm^{-1} (C=N).

3.3.6. Preparazione dei beads con SA e DSA reticolati

Per riuscire a formare beads con l'alginato reticolato, attraverso ulteriore reticolazione con ioni Ca^{2+} , è stato necessario miscelarlo con alginato non modificato. A tale scopo sono state fatte prove di preparazione con ciascun derivato variando il rapporto di concentrazione tra SA e DSA reticolato, come dettagliato di seguito.

3.3.6.1 Formazione dei beads con DSA IPDH

Partendo da SA e DSA IPDH:

A: In una provetta Falcon, a 15 mL di acqua deionizzata si aggiungono 0.153 g di alginato composito (0.075 g di DSA IPDH e 0.075 g di SA), si agita tramite vortex e si lascia a sonicare per 2 h.

B: In una provetta Falcon, a 15 mL di acqua deionizzata si aggiungono 0.151 g di alginato composito (0.053 g di DSA IPDH e 0.121 g di SA), si agita tramite vortex e si lascia a sonicare per 2 h.

Nel frattempo si mette ad agitare in un becher una soluzione di 5.13 g CaCl_2 in 100 mL di acqua deionizzata finché non diventa limpida. La soluzione di alginato composito viene aggiunta goccia a goccia con una buretta nella soluzione di CaCl_2 sotto costante agitazione. I beads, formati solo nel caso della soluzione B, vengono lasciati all'interno del becher per 1 h, per poi trasferirli in una provetta Falcon da 50 mL. L'acqua dove sono contenuti i beads viene cambiata tre volte al giorno per 3 giorni per eliminare l'eccesso di ioni presenti. Si ottengono così beads di alginato compositi con DSA IPDH.

3.3.6.2 Formazione dei beads con DSA PY-N

Partendo da SA e DSA PY-N:

A: In una provetta Falcon, a 15 mL di acqua deionizzata si aggiungono 0.152 g di alginato composito (0.075 g di DSA PY-N e 0.075 g di SA), si agita tramite vortex e si lascia a sonicare per 2 h.

B: In una provetta Falcon, a 15 mL di acqua deionizzata si aggiungono 0.151 g di alginato composito (0.051 g di DSA PY-N e 0.122 g di SA), si agita tramite vortex e si lascia a sonicare per 2 h.

Nel frattempo si mette ad agitare in un becher una soluzione di 5.011 g CaCl_2 in 100 mL di acqua deionizzata finché non diventa limpida.

La soluzione di alginato composito viene aggiunta goccia a goccia con una buretta nella soluzione di CaCl_2 sotto costante agitazione. I beads, formati solo nel caso della soluzione B, vengono lasciati all'interno del becher per 1 h, per poi trasferirli in una provetta Falcon da 50 mL. L'acqua dove sono contenuti i beads viene cambiata tre volte al giorno per 3 giorni per eliminare l'eccesso di ioni presenti. Si ottengono così beads di alginato compositi con DSA PY-N.

3.3.6.3 Formazione dei beads con DSA MC-N

Partendo da SA e DSA MC-N:

A: In una provetta Falcon, a 15 mL di acqua deionizzata si aggiungono 0.151 g di alginato composito (0.075 g di DSA MC-N e 0.075 g di SA), si agita tramite vortex e si lascia a sonicare per 2 h.

B: In una provetta Falcon, a 15 mL di acqua deionizzata si aggiungono 0.152 g di alginato composito (0.051 g di DSA MC-N e 0.101 g di SA), si agita tramite vortex e si lascia a sonicare per 2 h.

Nel frattempo si mette ad agitare in un becher una soluzione di 5.141 g CaCl_2 in 100 mL di acqua deionizzata finché non diventa limpida. La soluzione di alginato composito viene aggiunta goccia a goccia con una buretta nella soluzione di CaCl_2 sotto costante agitazione. I beads, formati solo nel caso della soluzione B, vengono lasciati all'interno del becher per 1 h, per poi trasferirli in una provetta Falcon da 50 mL. L'acqua dove sono contenuti i beads viene cambiata tre volte al giorno per 3 giorni per eliminare l'eccesso di ioni presenti. Si ottengono così beads di alginato compositi con DSA MC-N.

3.3.6.4 Formazione dei beads di SA

Per confronto sono stati prodotti in modo simile a quelli precedenti anche dei beads in solo alginato sciogliendo in una provetta Falcon 0.152 g di alginato sodico in 15 mL di acqua deionizzata, agitando tramite vortex e si lascia a sonicare per 2 h.

Nel frattempo si mette ad agitare in un becher una soluzione di 5.14 g CaCl_2 in 100 mL di acqua deionizzata finché risulta limpida. La soluzione di SA viene aggiunta goccia a goccia con una buretta nella soluzione di CaCl_2 sotto costante agitazione. I beads vengono lasciati all'interno del becher per 1 h, per poi trasferirli in una provetta Falcon da 50 mL. L'acqua dove sono contenuti i beads viene cambiata tre volte al giorno per 3 giorni per eliminare l'eccesso di ioni presenti. Si ottengono così beads di alginato base (SA).

3.4 PROVE DI ADSORBIMENTO

Per verificare la capacità di adsorbimento dei beads di alginato reticolato e alginato non modificato verso cationi metallici di transizione, sono state fatte le misure di assorbanza UV-VIS di soluzioni acquose di Cu^{2+} e Co^{2+} , trattate con i beads prodotti con i vari derivati e indicati in seguito con l'acronimo del materiale adsorbente. Ogni prova è stata condotta utilizzando le seguenti quantità:

Prove A: 0.500 g di beads di DSA PY-N in 3.0 mL di soluzione

Prove B: 0.500 g beads di DSA IPDH in 3.0 mL di soluzione

Prove C: 0.500 g di beads di DSA MC-N in 3.0 mL di soluzione

Prove SA: 0.500 g beads di SA in 3.0 mL di soluzione

Prima di effettuare le prove di adsorbimento, sono state determinate le rette di calibrazione per le soluzioni di Cu^{2+} e Co^{2+} , così da individuare la correlazione tra assorbanza e concentrazione di ciascun specifico analita.

3.4.1 Determinazione della curva di calibrazione per le soluzioni di Cu²⁺

Per determinare la curva di calibrazione delle soluzioni di Cu²⁺ si è misurata l'assorbanza di quattro soluzioni di concentrazione rispettivamente pari a 1.59, 0.79, 0.39, 0.19 mg_{Cu}/mL ottenute come segue. Si pesano 0.852 g di cloruro di rame (II) diidrato (CuCl₂·2H₂O) e si sciolgono in 20 mL di H₂O deionizzata in un matraccio tarato per ottenere la soluzione a concentrazione 1.59 mg_{Cu}/mL. Si prelevano 3.00 mL della soluzione così ottenuta (soluzione madre) e si inseriscono in una cuvetta di acrilammide. Successivamente si prelevano dalla soluzione madre rispettivamente 1.50, 0.75 e 0.03 mL inserendoli in tre cuvette differenti e portandoli a 3.00 mL di volume con acqua deionizzata. L'assorbanza viene misurata per tutti i campioni a 680 nm.

3.4.2 Prove di adsorbimento di ioni Cu²⁺

Per le prove di adsorbimento si utilizza una soluzione 0.61 mg_{Cu}/mL preparata pesando 0.082 g di cloruro di rame (II) diidrato (CuCl₂·2H₂O) e sciogliendoli in 50.0 mL di H₂O deionizzata. Si prelevano 3.00 mL della soluzione e si inseriscono in una vial di vetro da 5 mL con 0.500 g di beads (vial A: 0.501 g di beads con DSA PY-N, vial B: 0.502 g di beads con DSA IPDH, vial C: 0.501 g di beads con DSA MC-N, vial SA: 0.503 g di beads di SA). Tutte le vials vengono lasciate sotto agitazione per 1 h per poi prelevare le soluzioni da ciascuna, misurandone l'assorbanza a 680 nm.

3.4.3 Determinazione della curva di calibrazione per le soluzioni di Co²⁺

Per determinare la curva di calibrazione delle soluzioni di Co²⁺ si è misurata l'assorbanza di quattro soluzioni di concentrazione rispettivamente pari a 1.77, 1.47, 1.18, 0.88, 0.59, 0.30 mg_{Co}/mL ottenute come segue. Si pesano 0,357 g di cloruro di cobalto (II) esaidrato (CoCl₂·6H₂O) e si sciolgono in 50 mL di H₂O deionizzata per ottenere la soluzione a concentrazione 1.77 mg_{Co}/mL. Si prelevano 3.00 mL della soluzione così ottenuta (soluzione madre) e si inseriscono in una cuvetta di acrilammide per UV-VIS, poi si prelevano dalla soluzione madre rispettivamente 2.50, 2.00, 1.54, 1.00 e 0.50 mL inserendoli in cinque cuvette differenti e portando

a volume di 3.00 mL con acqua. L'assorbanza viene misurata per tutti i campioni a 508 nm, in corrispondenza del massimo di assorbimento.

3.4.4 Prove di adsorbimento di ioni Co^{2+}

Per le prove di adsorbimento si utilizza una soluzione $0.74 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{mL}$ preparata pesando 0.119 g di cloruro di cobalto (II) esaidrato ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e sciogliendoli in 40 mL di H_2O deionizzata. Si prelevano 3.00 mL della soluzione e si inseriscono in una vial di vetro da 5 mL con 0.500 g di beads (vial A: 0.502 g di beads con DSA PY-N, vial B: 0.501 g di beads con DSA IPDH, vial C: 0.503 g di beads con DSA MC-N, vial SA: 0.503 g di beads di SA). Tutte le vials vengono lasciate sotto agitazione per 1 h per poi prelevare le soluzioni da ciascuna, misurandone l'assorbanza a 508 nm.

CAPITOLO 4

RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo lavoro di tesi si è sintetizzata una serie di nuovi derivati a base di alginato modificato per reticolazione covalente da applicare al disinquinamento delle acque da metalli pesanti. A tale scopo si è operata prima la reazione di ossidazione parziale dell'alginato sodico, cui è seguita la reticolazione attraverso la reazione con agenti reticolanti idrazidici e la formazione di ponti idrazonici. L'obiettivo ultimo è stata la preparazione idrogeli nella forma di beads attraverso ulteriore reticolazione ionica in soluzione di Ca^{2+} e la loro applicazione alla rimozione per adsorbimento di metalli di transizione inquinanti. Lo schema generale sintesi è riportato in Figura 4.1.

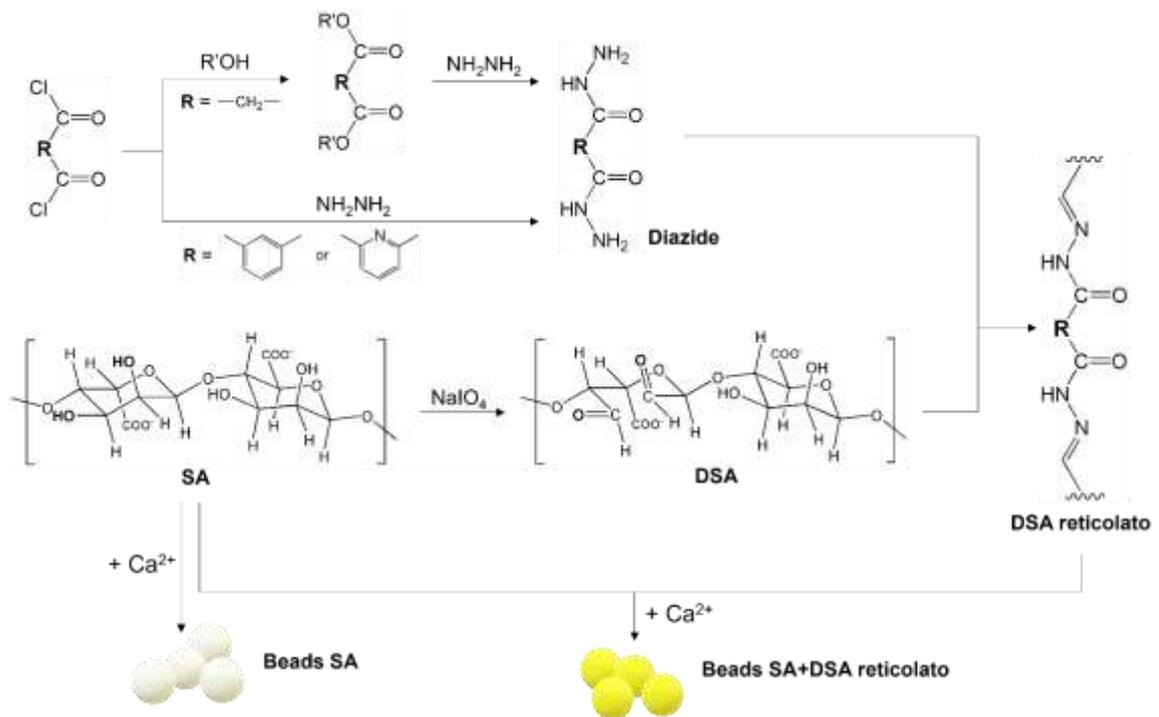


Figura .4.1: Schema generale delle sintesi e delle preparazioni compiute.

Si è quindi studiato in via preliminare il trattamento di soluzioni di Cu^{2+} e Co^{2+} a concentrazione nota, confrontando la capacità di adsorbimento dei nuovi materiali con quella dell'alginato di partenza. Di seguito vengono discusse sia le strategie

preparative che i risultati della caratterizzazione dei materiali e delle prove di adsorbimento.

4.1 SINTESI DEGLI AGENTI RETICOLANTI

Come visto nel capitolo 1, la reticolazione covalente dell'alginato parzialmente ossidato tramite idrazidi, dovrebbe garantire l'introduzione di nuovi centri di coordinazione per ioni metallici di transizione nonché proprietà meccaniche migliori. Per indagare l'effetto della natura dello spaziatore tra i gruppi idrazonici si è concentrata l'attenzione su tre strutture, due aromatiche: 2,6-fenile e 2,6-piridile, ed una alifatica: metilene.

Per ottenere le corrispondenti idrazidi si è operato partendo dai rispettivi alogenuri acilici (cloruro isoftalico, dicloro-2,6-piridina dicarbossilato e cloruro malonico) per reazione di sostituzione nucleofila diretta con idrazina o mediata dalla formazione di un estere.

4.1.1 Sintesi dell'idrazide isoftalica

Per la preparazione dell'idrazide isoftalica (IPDH) si è inizialmente seguita la procedura descritta in [22], in cui si produce l'idrazide tereftalica a partire dal cloruro per reazione con idrazina idrata (rapporto molare 1:2) in metanolo.

Facendo reagire il cloruro tereftalico con 2 equivalenti di idrazina monoidrata in metanolo a 80°C (bagni ad olio) per 12 ore si ottiene la precipitazione di una miscela di prodotti.

In Figura 4.2 è riportato lo spettro ¹H NMR della miscela tal quale. Dall'analisi dei segnali dei protoni aromatici (7.5 ppm – 8.5 ppm) si osserva come siano presenti non solo i picchi relativi all'idrazide desiderata (a circa 7.50, 7.90 e 8.30 ppm), ma anche quelli di altri derivati aromatici. È stato possibile isolare per cromatografia su silice (eluente metanolo) il sottoprodotto principale, che dall'analisi risulta essere l'estere dimetilico dell'acido isoftalico, prodotto dalla sostituzione nucleofila delle molecole di solvente, il metanolo.

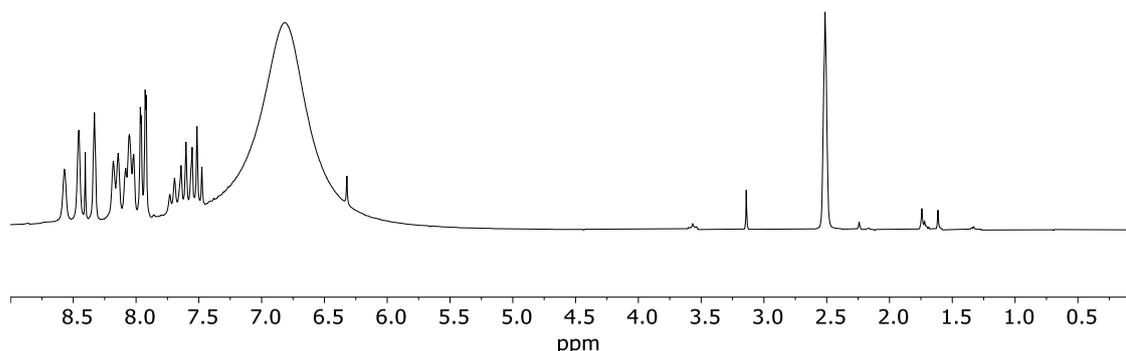


Figura 4.2: Spettro $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO) della miscela di prodotti della prima sintesi.

Ulteriori tentativi condotti con un più largo eccesso di idrazina (rapporto molare 1:8) o in presenza di un catalizzatore (trietilammina, TEA) non hanno permesso di isolare quantità rilevanti dell'idrazide isoftalica.

Per verificare se una diversa modalità di riscaldamento potesse influire sulla resa di reazione, si è deciso di utilizzare un reattore a microonde, il quale permette di riscaldare la miscela in modo più rapido ed uniforme.

Nel tentativo inoltre, di poter sfruttare l'estere dimetilico prodotto nei tentativi di sintesi precedenti, verificando se il problema riscontrato si potesse ascrivere ad una cinetica di formazione dell'idrazide lenta, si è presa in considerazione una sintesi sequenziale, confrontandola con quella diretta. Nella prima, una volta ottenuto ed isolato il dimetil isoftalato, lo si fa reagire con idrazina monoidrata per ottenere l'agente reticolante.

Nel paragrafo 3.3.1 sono descritte in dettaglio le due procedure sintetiche per ottenere l'idrazide isoftalica, **A** sintesi sequenziale e **B** sintesi diretta, entrambe effettuate con l'utilizzo del reattore a microonde.

In entrambe le vie sintetiche si ottiene l'idrazide desiderata, ma se la reazione in due stadi (**A**) porta ad una resa complessiva del 52.8% rispetto al cloruro di partenza, quella diretta permette di ricavare il prodotto con una resa molto migliore (85%).

Questo suggerisce che il riscaldamento convenzionale risulti meno efficiente, permettendo la formazione lenta e sequenziale di estere ed idrazide, con la formazione, nel tempo durante il quale la reazione è stata eseguita, di una miscela dei due prodotti. Il riscaldamento a microonde invece ha dimostrato un'elevata efficienza, portando alla formazione del derivato di sostituzione finale in un tempo

molto più ridotto (1 ora). Lo spettro ^1H NMR dell'isofталato di metile, intermedio nella sintesi sequenziale **A** è riportato in Appendice come Figura A.1 con le relative assegnazioni.

L'idrazide isoftalica ottenuta è stata caratterizzata via risonanza magnetica nucleare protonica e spettroscopia infrarossa.

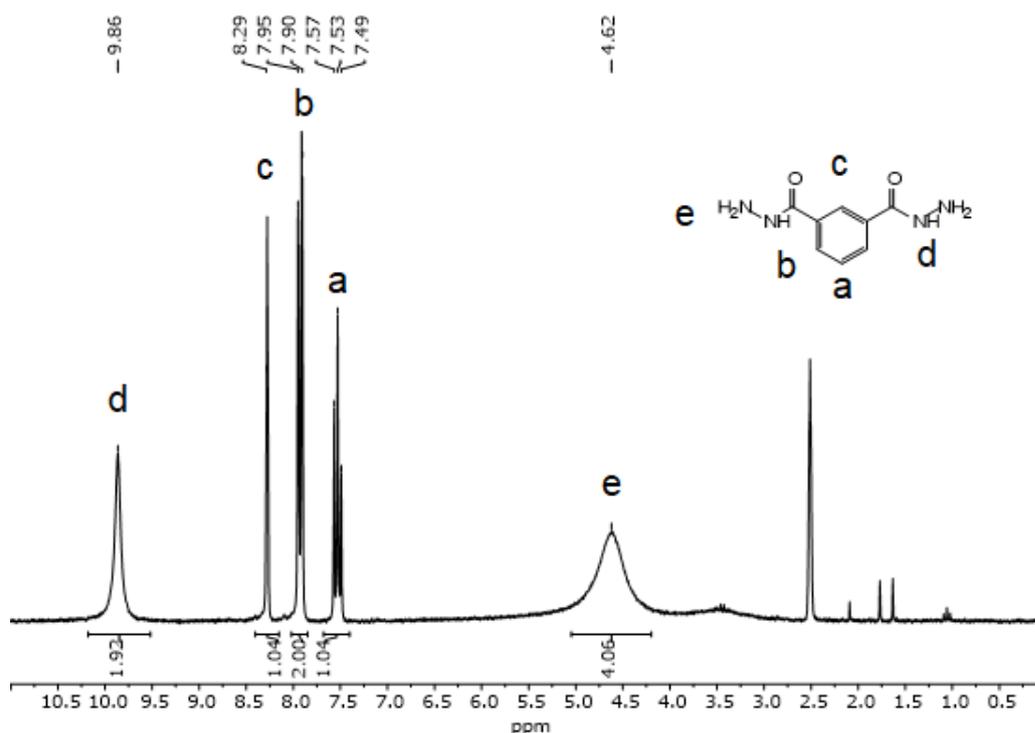


Figura 4.3: Spettro ^1H -NMR (600 MHz, DMSO) del composto IPDH.

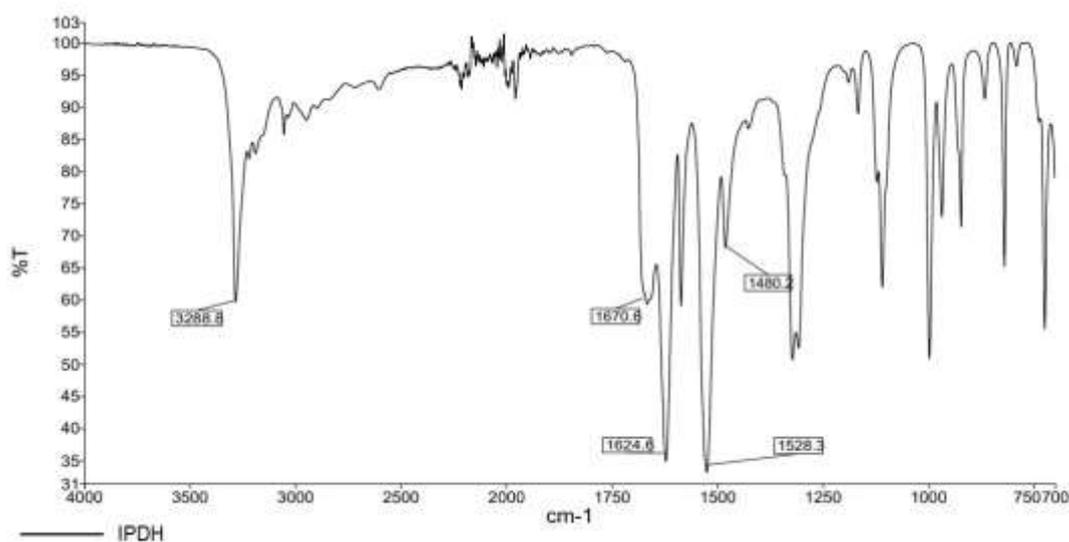


Figura 4.4: Spettro FT-IR (ATR) del composto IPDH.

Nello spettro ^1H NMR (Figura 4.3) del IPDH, si possono individuare i picchi relativi ai protoni aromatici a 7.53, 7.92 e 8.29 ppm, rispettivamente per quelli indicati con a, b e c nella figura, con il rapporto di integrazione atteso (1:2:1).

I segnali dei protoni legati direttamente ad atomi di azoto, NH ed NH_2 del gruppo idrazidico, situati a 9.86 ppm e 4.62 ppm, integrano rispettivamente per 2 e 4H, ma risultano allargati. Questo può essere ricondotto all'effetto dei processi di scambio chimico e di rilassamento quadrupolare dovuto all'atomo di N cui sono legati. Si noti come il segnale dei protoni più prossimi al gruppo carbonilico risultino fortemente deschermati, visto il loro carattere ammidico (parziale carattere di doppio legame del corrispondente legame C(O)-N).

Anche nello spettro FT-IR (Figura 4.4), acquisito con la tecnica della riflettanza totale attenuata (ATR) direttamente sul composto in polvere, si possono evidenziare i picchi relativi al gruppo idrazidico a 3288.8 cm^{-1} (NH_2), tipico dello stretching N-H di ammine primarie, e a 1624.6 cm^{-1} (NH), tipico dello stretching di legami N-H ammidici.

La presenza del gruppo ammidico dell'idrazide è ulteriormente confermata dal picco a 1480.2 cm^{-1} dello stretching del legame C-N, e da quello a 1670.6 cm^{-1} del legame C=O, mentre i picchi a circa $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ e a circa 1000 cm^{-1} possono essere associati ai modi di stretching e bending dei legami C-H aromatici.

4.1.2 Sintesi della piridina-2,6-dicarboidrazide

La piridina-2,6-dicarboidrazide (PY-N) ha una struttura simile all'idrazide isoftalica, differenziandosi solamente per la presenza di un azoto nell'anello aromatico piridinico, posto tra i due sostituenti. Si è quindi operata la sintesi nelle stesse condizioni di quella dell'IPDH.

Come per il precedente agente reticolante, sono state effettuate due differenti vie sintetiche per scegliere quella più selettiva e con resa maggiore.

Nel paragrafo 3.3.2 sono descritte le due vie sintetiche, **A** sequenziale e **B** diretta. Il derivato piridinico risulta in generale più reattivo verso l'idrazina rispetto a quello isoftalico ma, anche in questo caso le due vie portano ad una resa piuttosto diversa (resa complessiva **A** = 62.3%, resa **B** = 90%), a favore della via sintetica diretta **B**, che risulta ancora la migliore. Lo spettro ^1H NMR dell'estere dimetil 2,6-

pidindicarbossilato, intermedio nella sintesi sequenziale **A** è riportato in Appendice come Figura A.2 con le relative assegnazioni.

L'idrazide PY-N, prodotta come solido cristallino bianco, è stata caratterizzata anch'essa con l'analisi di risonanza magnetica nucleare protonica e la spettroscopia vibrazionale infrarossa.

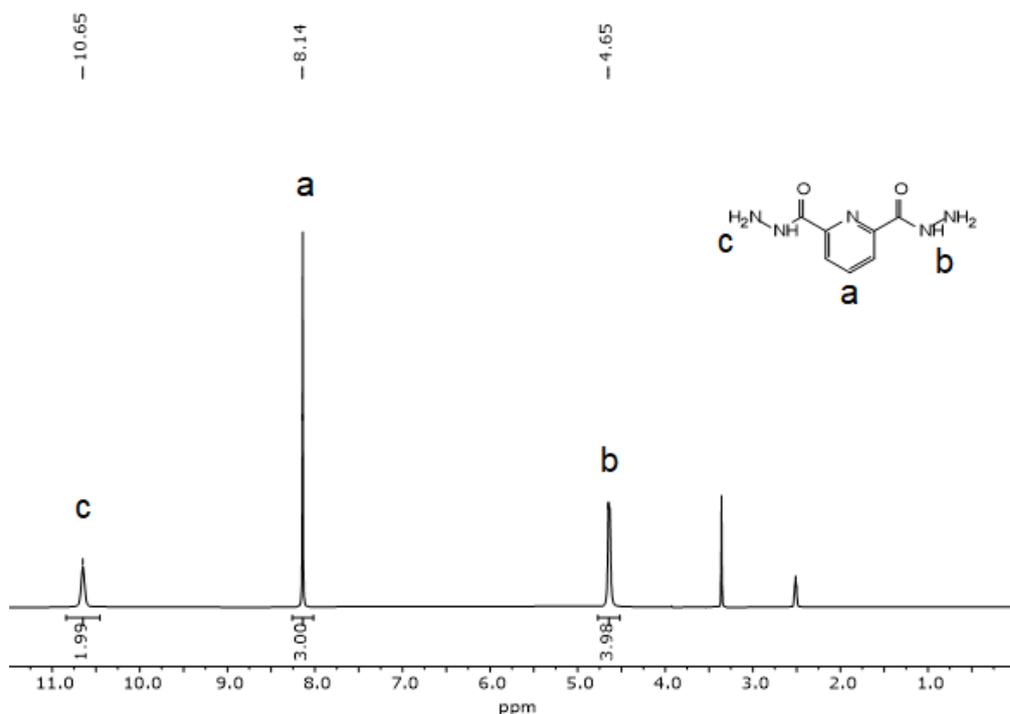


Figura 4.5: Spettro $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO) del composto PY-N.

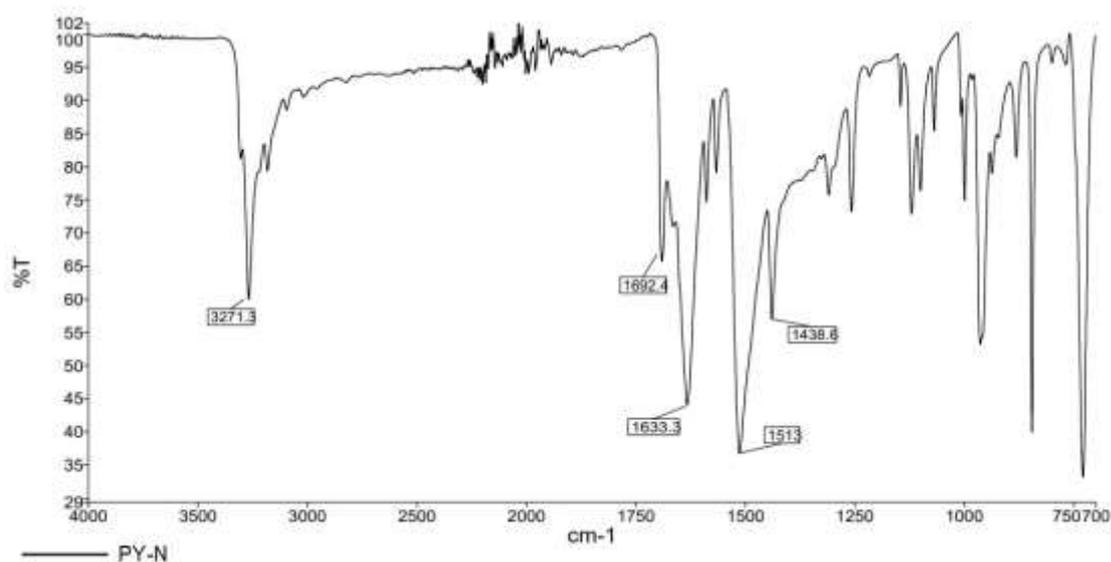


Figura .4.6: Spettro FT-IR (ATR) del composto PY-N.

Nello spettro ^1H NMR (Figura 4.5) si possono individuare i segnali dei protoni del gruppo idrazidico, NH ed NH_2 , a 10.65 ppm e 4.65 ppm, che integrano rispettivamente per 2 e 4H. Si noti come il segnale dei protoni NH risulti più deschermati rispetto ai medesimi protoni dell'idrazina isoftalica suggerendo un contributo ulteriormente deschermante da parte dell'azoto piridinico, più elettronegativo del carbonio.

I protoni aromatici dell'anello piridinico danno un unico singoletto situato a 8.14 ppm, rispettivamente indicato con a nella figura, con il rapporto di integrazione atteso (3H), come riportato in letteratura [42].

Nello spettro FT-IR in ATR (Figura 4.6) si trovano i picchi relativi al gruppo idrazidico a 3271.3 cm^{-1} (stretching N-H del gruppo NH_2) e a 1633.3 cm^{-1} (stretching N-H ammidico del gruppo $\text{C}(\text{O})\text{NH}$).

Anche in questo caso il gruppo ammidico dell'idrazide dà il picco dello stretching del legame C-N a 1438.6 cm^{-1} , e quello di stretching del carbonile a 1692.4 cm^{-1} . I legami C-H aromatici danno le bande di stretching a circa $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ e quelli associati ai modi di bending nella zona di fingerprint, dove troviamo anche i modi vibrazionali dell'anello piridinico (a 850 cm^{-1}).

4.1.3 Sintesi della idrazide malonica

L'idrazide malonica (MC-N), è il terzo ed ultimo agente reticolante sintetizzato.

Il cloruro di malonile (MC), composto liquido estremamente reattivo, richiede di operare con cautela evitando il contatto con acqua, alcoli ed altri reagenti nucleofili protici. Tutte le reazioni che lo hanno coinvolto sono state condotte con un flusso di azoto nel pallone o sopra la provetta da reattore a microonde.

La sua elevata reattività con nucleofili ossigenati e azotati protici, in genere molto esotermiche, può portare al surriscaldamento della soluzione, rendendo le operazioni di sintesi in solventi alcolici o con l'uso diretto dell'idrazina idrato difficili, sia per la formazione di vapori che per quella di sottoprodotti indesiderati (acido malonico da idrolisi, ecc.).

La sintesi diretta, è quindi stata abbandonata, scegliendo la sola sintesi sequenziale, formando ed isolando prima il dietil malonato (MC-E) come intermedio per ottenere l'idrazide.

Si è inoltre evitato di operare in alcol come solvente, sciogliendo il cloruro di malonile in un solvente polare ma non protico come il tetraidrofurano (THF), ed aggiungendo l'etanolo goccia a goccia sotto flusso di azoto e forte agitazione, facendo molta attenzione ad evitare il surriscaldamento della soluzione. Data la reattività del MC non è stato necessario operare in reattore a microonde questo passaggio, lasciando la reazione avvenire a T ambiente e sotto agitazione per 3 ore. Il dietil malonato è stato estratto con diclorometano (CH_2Cl_2) dalla miscela di reazione portata a secchezza a fine reazione con una resa del 88%. Lo spettro ^1H NMR del dietil malonato è riportato in Appendice come Figura A.3 con le relative assegnazioni. Il dietil malonato è stato fatto reagire in microonde con idrazina monoidrata in etanolo, ricavandone l'idrazide malonica (MC-N) con una resa del 95% nella forma di solido cristallino bianco.

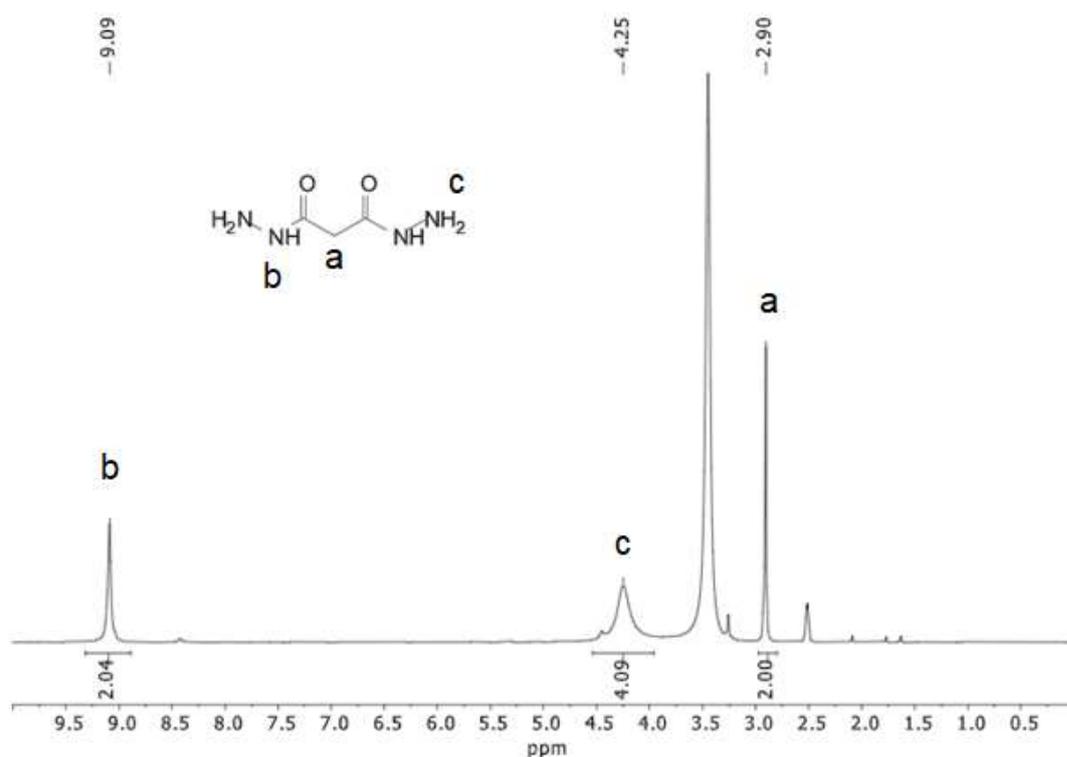


Figura 4.7: Spettro ^1H -NMR (600 MHz, DMSO) del composto MC-N.

Nello spettro ^1H NMR (Figura 4.7) della idrazide MC-N, i segnali dei protoni legati direttamente ad atomi di azoto, NH ed NH_2 del gruppo idrazidico, situati a 9.09 ppm e 4.25 ppm, integrano rispettivamente per 2 e 4H. Tali protoni si trovano a campi

leggermente inferiori rispetto ai medesimi protoni delle idrazidi aromatiche, mancando in questo caso l'effetto deschermante della corrente d'anello.

Il picco a 2.90 ppm (a, 2H) è relativo ai due protoni metilenici (CH₂), che sono magneticamente equivalenti e risentono della deschermatura dovuta alla prossimità ai due carbonilici.

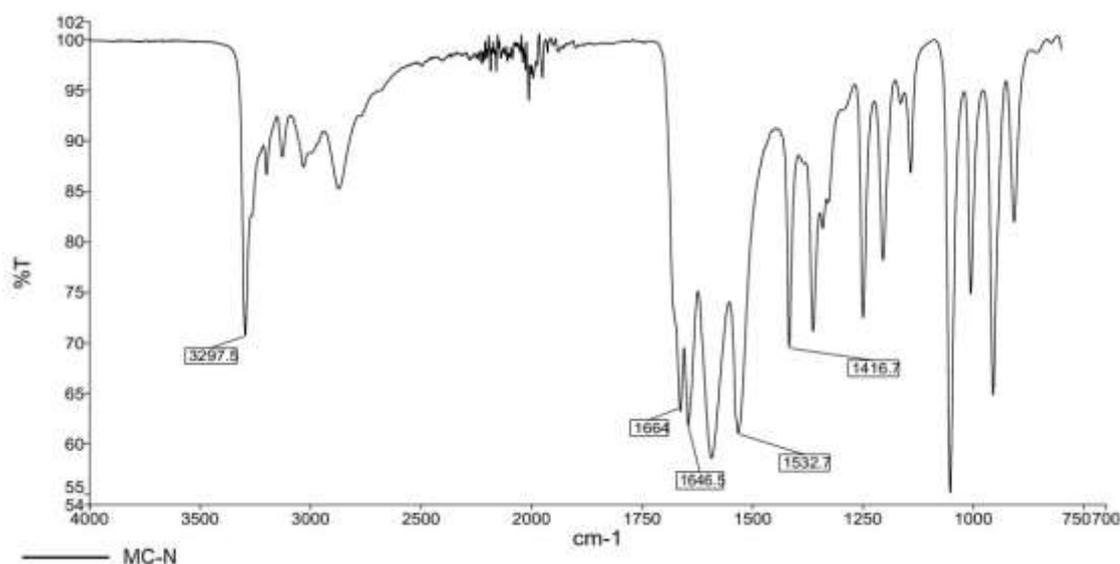


Figura 4.8: Spettro FT-IR (ATR) del composto MC-N.

Lo spettro ATR FT-IR della idrazide malonica (Figura 4.8) mostra la formazione dei gruppi idrazidici con i relativi picchi a 3297.5 cm⁻¹ (NH₂) e a 1646.5 cm⁻¹ (NH), di stretching dei legami N-H.

La presenza del frammento ammidico del gruppo idrazidico è confermata dai picchi a 1416.7 cm⁻¹ dello stretching del legame C-N e a 1670.6 cm⁻¹ dello stretching del doppio legame C=O. La presenza di atomi di idrogeno alifatici si evidenzia dalla presenza di bande di stretching C-H al di sotto dei 3000 cm⁻¹ (2883 cm⁻¹).

4.2 OSSIDAZIONE DELL'ALGINATO

Per poter essere reticolato attraverso la reazione con idrazidi, l'alginato sodico deve essere parzialmente ossidato. Si procede tramite l'utilizzo del periodato di sodio (NaIO₄) in quanto lo ione periodato è in grado di legarsi a coppie vicinali di gruppi ossidrilici lungo la catena del polisaccaride, portando all'ossidazione dei due carboni

ad essi legati, con la rottura del relativo legame C-C e l'apertura dell'anello piranosico. In tal modo si generano due gruppi carbonilici di tipo aldeidico per ogni unità ripetitiva ossidata, senza influire su altri gruppi funzionali quali quelli carbossilato. Il derivato così ottenuto viene chiamato, un po' impropriamente, dialdeide del sodio alginato (DSA). Come visto nel Capitolo 1, paragrafo 1.4, l'attacco e la conseguente ossidazione avviene preferenzialmente sulle unità guluroniche (G).

In questo lavoro sono state eseguite reazioni a concentrazione progressivamente decrescente di NaIO_4 , caratterizzate da un rapporto molare ossidante/unità guluroniche (G) del SA pari a: 1:0,7 (A); 1:1,5 (B); 1:3,2 (C).

Nella reazione (A) è stato utilizzato un eccesso di NaIO_4 per cercare di raggiungere il massimo grado di ossidazione, mentre nelle reazioni B e C, la concentrazione di periodato di sodio è stata progressivamente dimezzata per verificare l'effetto di gradi di ossidazione più limitati sulla successiva reazione di reticolazione, nonché sulle proprietà dei relativi idrogel.

Nondimeno, se il DSA prodotto nella reazione A, cioè in eccesso di ossidante, risulta scarsamente solubile in acqua, tramite le reazioni B e C non si sono ottenuti risultati apprezzabili, come dimostrato dall'analisi ATR FT-IR.

In Figura 4.9 è riportato il confronto tra gli spettri vibrazionali IR del SA (in nero) e del derivato DSA (A, in rosso), dove si nota la comparsa della banda a 1732 cm^{-1} attribuibile ai gruppi aldeidici formatosi nella reazione d'ossidazione, oltre alla riduzione di intensità della banda relativa allo stretching degli OH compresa tra $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$.

La Figura 4.10 mostra invece il confronto tra gli spettri FT-IR del SA (nero) e del derivato DSA (B, rosso), dove non si nota la presenza di tale banda. Questo indica che a gradi di ossidazione più ridotti, i gruppi aldeidici generati sono in numero troppo limitato tanto da essere completamente convertiti nei corrispondenti acetali per reazione con i gruppi ossidrilici abbondanti lungo la catena saccaridica. Naturalmente questo limita la possibilità di operare la reticolazione covalente con i derivati idrazidici, pertanto si è deciso di procedere con il solo derivato DSA ottenuto nella reazione A.

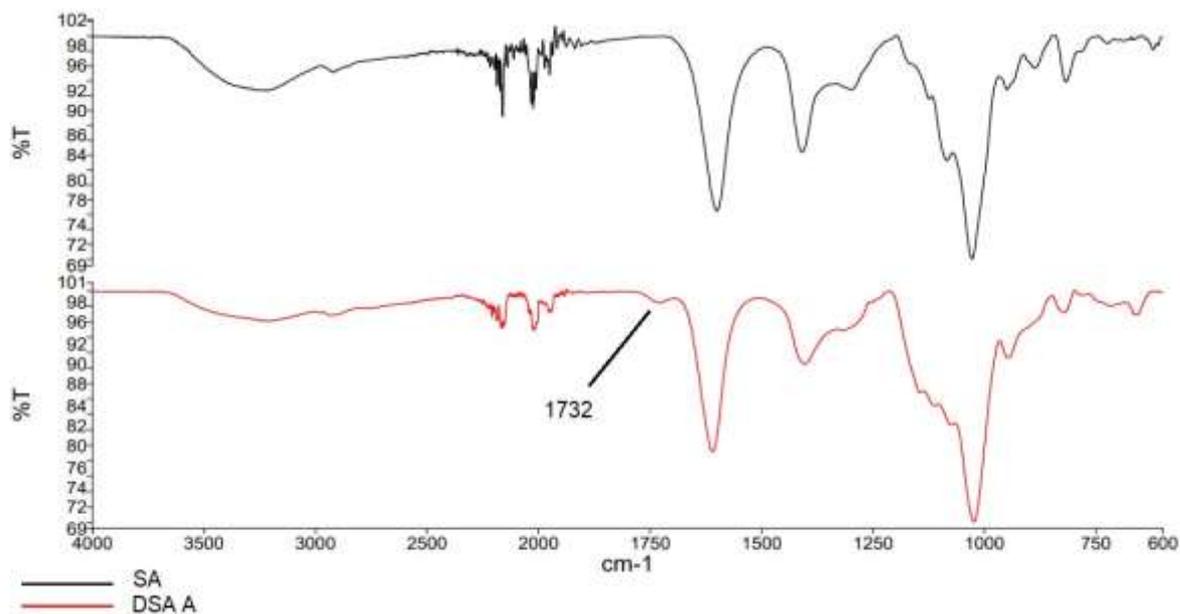


Figura 4.9: Confronto tra gli spettri FT-IR (ATR) di SA e DSA (A).

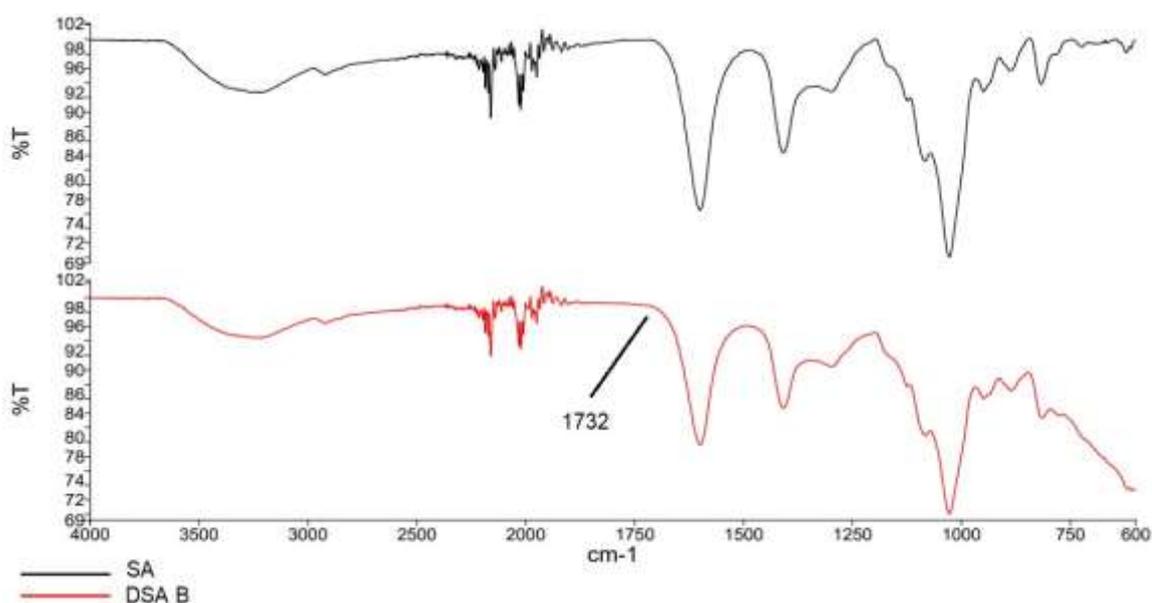


Figura 4.10: Confronto tra gli spettri FT-IR (ATR) di SA e DSA (B).

Gli spettri ¹H NMR dei derivati DSA non sono rappresentati in quanto poco significativi e del tutto simili a quelli del sodio alginato a causa dell'equilibrio aldeide-emiacetale. Tale equilibrio, anche nel caso del prodotto A è fortemente spostato verso l'emiacetale in soluzione. Per ovviare al problema, si prevede di procedere all'acquisizione di spettri ¹H NMR allo stato solido.

4.3 DERIVATI RETICOLATI DEL DSA (A)

Nella sintesi dell'alginato funzionalizzato è stato utilizzato un rapporto molare di 1:1 tra agente reticolante (idrazide) e gruppi aldeidici potenzialmente formati nel DSA (A), e corrispondenti al doppio del numero di unità guluroniche (G) del SA di partenza.

I prodotti di reticolazione sono stati ottenuti come solidi gialli con rese modeste, comprese tra il 64 e il 70%. La loro caratterizzazione è stata effettuata tramite spettroscopia FT-IR in modalità ATR.

Nelle Figure 4.11, 4.13 e 4.15 sono riportati gli spettri relativi al derivato con ponte isoftalico (DSA IPDH), 2,6-piridinico (PY-N) e malonico (MC-N), rispettivamente, mentre nelle Figure 4.12, 4.14 e 4.16 essi sono confrontati con quello del DSA (A) e della corrispondente idrazide.

In tutti si evidenziano la banda a $1568-1588\text{ cm}^{-1}$ dello stretching del legame C=N immidico e quella a $992-998\text{ cm}^{-1}$ caratteristica dello stretching del legame N-H dei gruppi idrazonici [22].

Nella zona $3290-3270\text{ cm}^{-1}$ sono ancora presenti bande associabili a funzionalità amminiche libere (NH_2) di gruppi idrazidici non convertiti ad idrazoni. Se nel caso del derivato con ponte isoftalico, questo si associa alla non completa scomparsa della banda a 1732 cm^{-1} relativa ai gruppi carbonilici delle aldeidi del DSA, suggerendo che la reazione non sia giunta a completezza, nel caso dei derivati con ponte piridinico e malonico invece possono essere legati al fatto che l'agente reticolante fosse in eccesso rispetto ai gruppi carbonilici disponibili. In essi infatti è scomparsa la banda associata a questi ultimi. La presenza di gruppi idrazidici liberi non costituisce un limite, trattandosi comunque di funzionalità con buone capacità coordinanti verso centri metallici, che possono avvantaggiare nelle prove di adsorbimento e decontaminazione.

Per quanto riguarda la caratterizzazione mediante spettroscopia NMR, tutti i derivati DSA reticolati ottenuti risultano completamente insolubili in tutti i solventi polari testati. Come per il caso dell'alginato ossidato, è prevista l'analisi ^1H NMR allo stato solido.

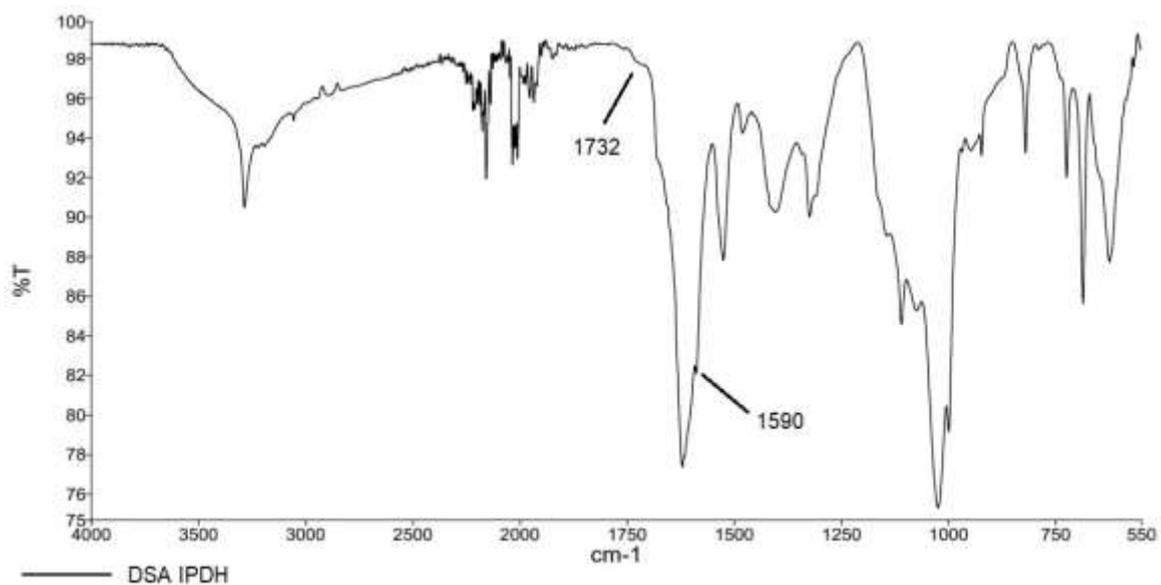


Figura 4.11: Spettro FT-IR (ATR) del composto DSA IPDH.

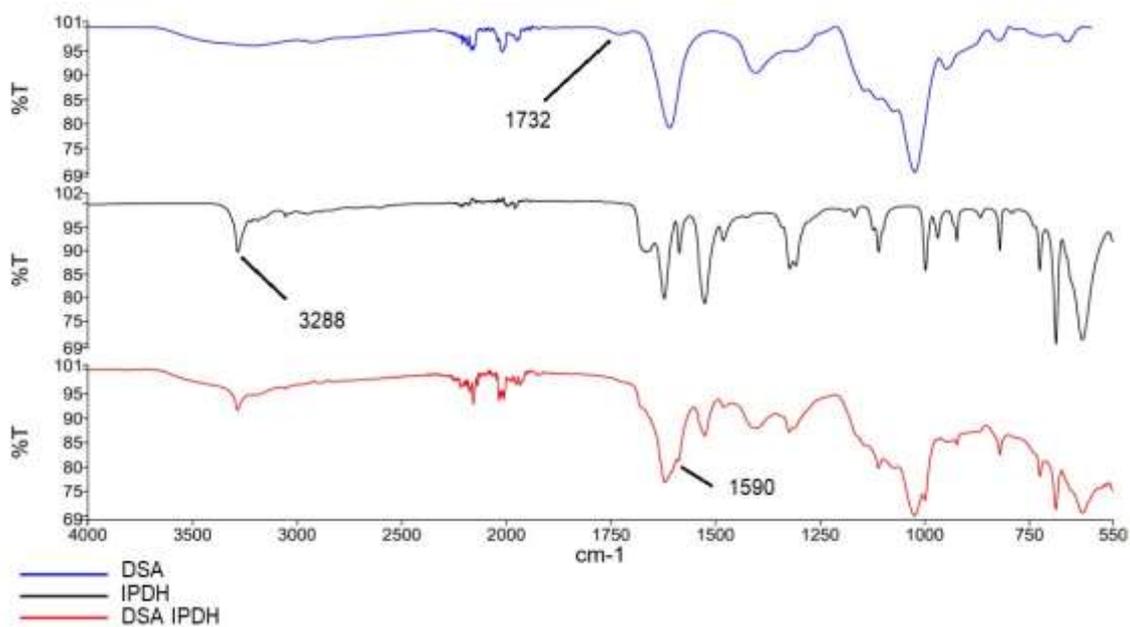


Figura 4.12: Confronto tra gli spettri FT-IR di DSA IPDH e rispettivi reagenti.

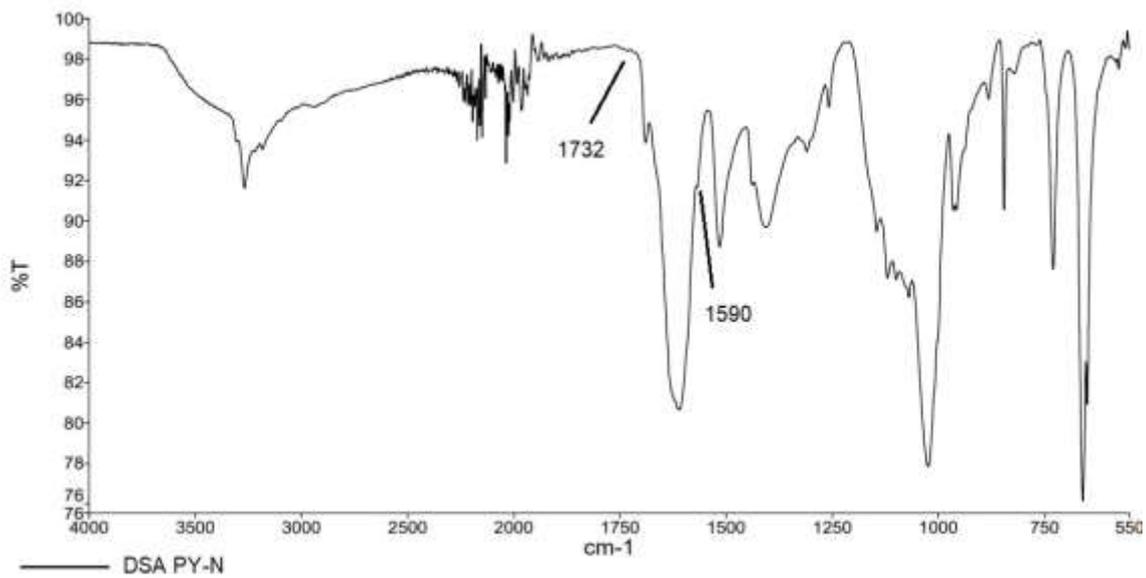


Figura 4.13: Spettro FT-IR (ATR) del composto DSA PY-N.

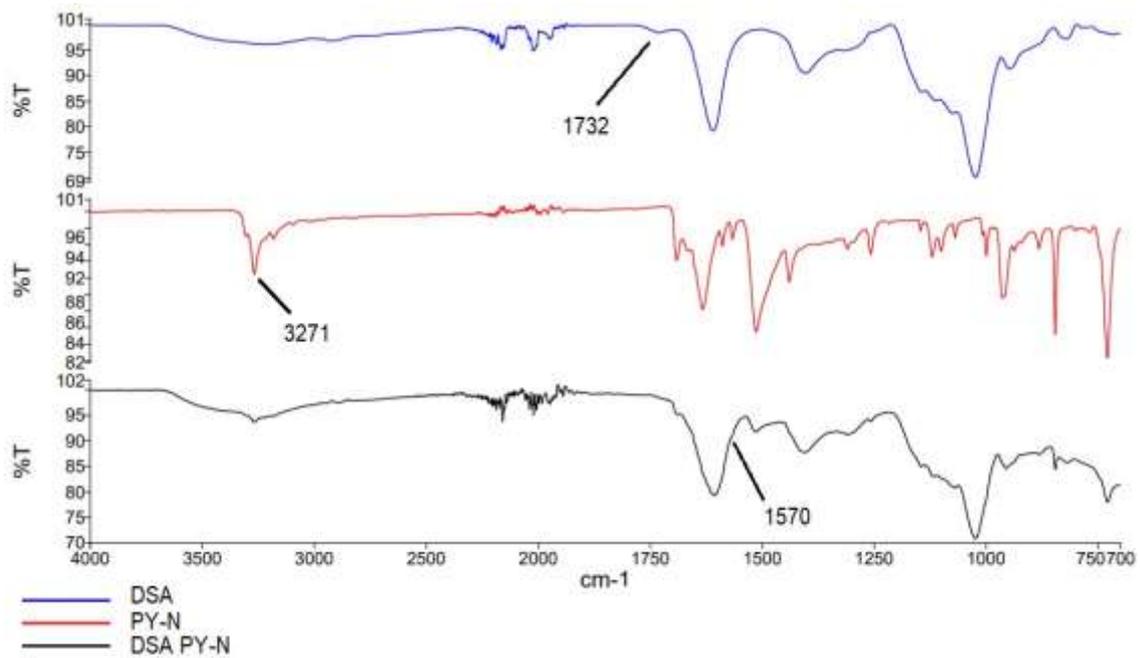


Figura 4.14: Confronto tra gli spettri FT-IR di DSA PY-N e rispettivi reagenti.

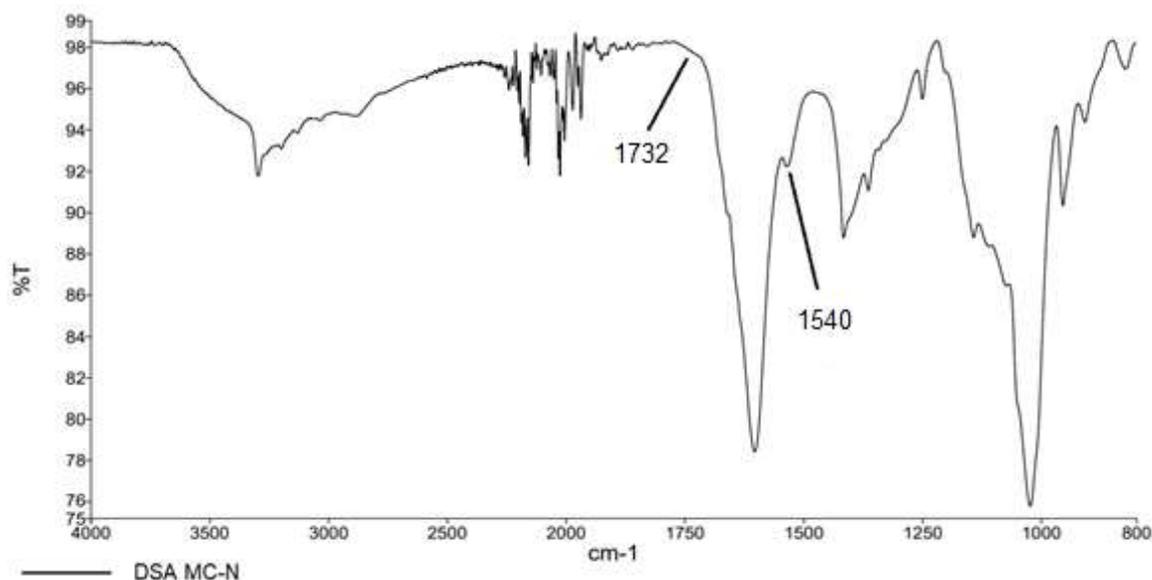


Figura 4.15: Spettro FT-IR (ATR) del composto DSA MC-N.

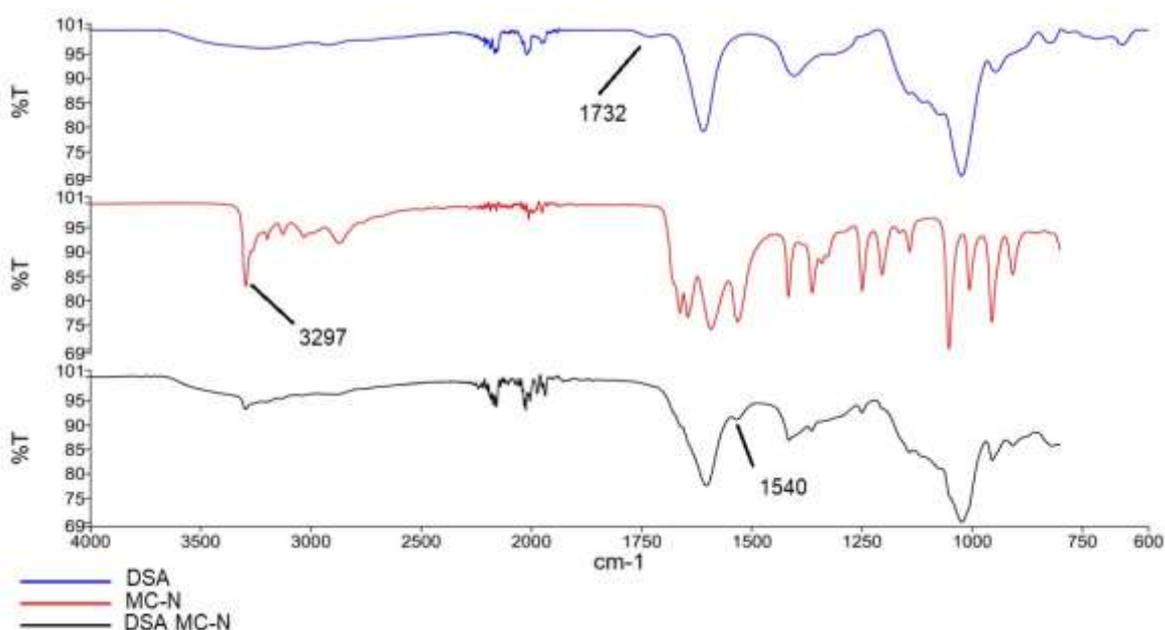


Figura 4.16: Confronto tra gli spettri FT-IR di DSA MC-N e rispettivi reagenti.

4.4 FORMAZIONE DEI BEADS

Nel precedente paragrafo 4.3 si è visto come i derivati reticolati del DSA (A) risultino insolubili in acqua come in tutti i solventi polari che possano siano miscibili con essa e permettano quindi di procedere alla produzione di beads per reticolazione con ioni Ca²⁺ attraverso la tecnica di gocciolamento da soluzione.

Al fine di poter generare comunque dei beads utilizzabili nelle prove di adsorbimento come inizialmente progettato, si è pensato di disperderli in una soluzione di alginato sodico non modificato che, potendo gelificare in forma sferica può inglobare il componente reticolato in beads compositi.

Sono state effettuate diverse prove per determinare il rapporto migliore tra SA e DSA reticolato.

Nelle miscele **A** si sono miscelate le due sostanze in rapporto ponderale uguale (0.075 g di SA e 0.075 g di DSA reticolato), mentre nelle miscele **B** si è ridotto il quantitativo di DSA reticolato (0.121 g di SA e 0.053 g di DSA reticolato), sciogliendole entrambe in 15 mL di acqua.

Per effetto delle interazioni di mutue in soluzione, si osserva che in presenza di un'opportuna quantità di SA nelle miscele di tipo **A** anche i derivati reticolati tendono a sciogliersi formando un sistema omogeneo. Per tale ragione si è scelto di procedere con le sole soluzioni **A**.

I beads sono stati ottenuti per tutti i derivati DSA reticolati visti nella sezione precedente versando goccia a goccia le relative soluzioni **A** in una soluzione acquosa al 5 % di ioni Ca^{2+} (da CaCl_2) sotto continua agitazione magnetica, per l'ulteriore reticolazione e la formazione degli idrogel.

I beads ottenuti sono sferici ed uniformi per dimensione (circa 3-4 mm di diametro) e meccanicamente resistenti all'agitazione in sospensione.

Misure di proprietà meccaniche sono tuttora in corso e non sono disponibili al momento della stesura di questa tesi.

4.5 PROVE DI ADSORBIMENTO DI IONI METALLICI DI TRANSIZIONE

Per verificare la capacità di adsorbimento dei beads compositi di DSA reticolato e SA non modificato verso cationi metallici di transizione, sono state fatte le misure preliminari di soluzioni acquose di Cu^{2+} e Co^{2+} che, assorbendo nel visibile, possono essere analizzate attraverso misure di assorbanza UV-visibile.

L'acquisizione degli spettri di assorbimento è stata fatta nella regione del visibile in corrispondenza al massimo di assorbimento per il Co^{2+} , mentre nel caso delle soluzioni di Cu^{2+} , essendo il massimo a lunghezze d'onda più alte del limite di

misura, si è scelta una lunghezza d'onda che potesse assicurare un buon rapporto assorbanza/concentrazione (cioè, a coefficiente di estinzione molare elevato) e rispettasse la legge di Lambert-Beer. Per entrambi gli ioni si sono ricavate le rispettive rette di calibrazione alle lunghezze d'onda scelte.

4.5.1 Calibrazione e assorbimento di Cu^{2+}

La retta di calibrazione per il rame (II) è stata ricavata da misure di assorbanza a 680 nm effettuate su quattro soluzioni a concentrazione nota (standard).

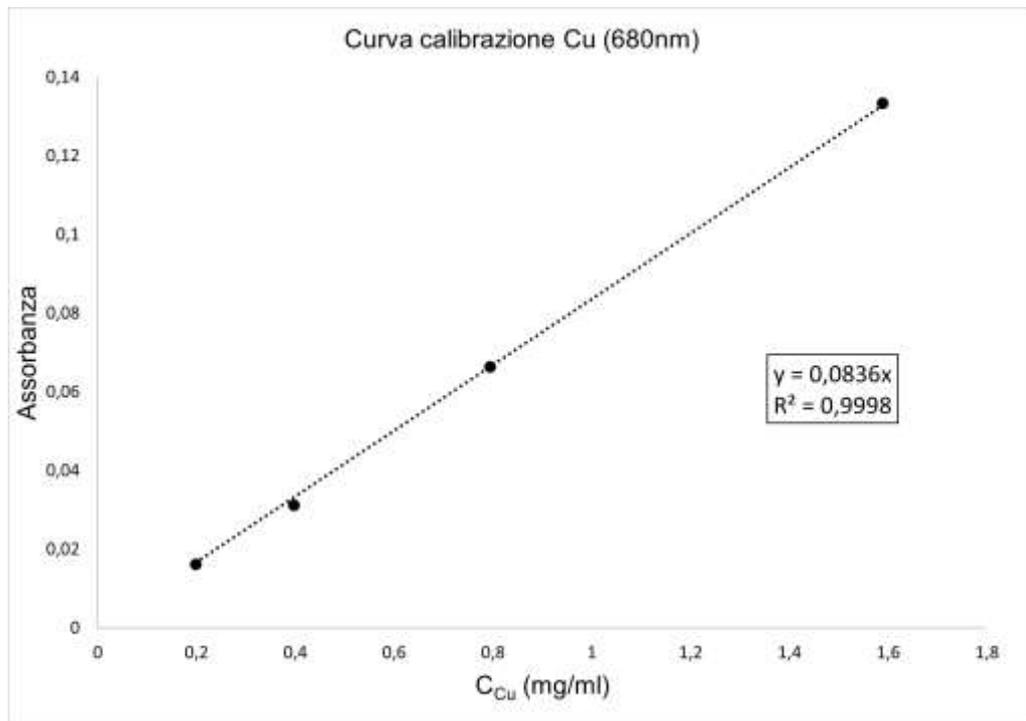


Figura 4.17: Retta di calibrazione di soluzioni acquose di Cu^{2+} .

Le prove di adsorbimento con i beads compositi sono state condotte inserendo una massa corrispondente (circa 0,500 g) di ciascun tipo di adsorbente (cioè contenente ciascun tipo di DSA reticolato) in un volume definito (pari a 3 mL) di soluzione madre a concentrazione iniziale $C_{0\text{Cu}}$, mantenendole in agitazione per 1 ora e prelevando la soluzione soprastante per la misura UV-visibile.

In Figura 4.18, sono riportati gli spettri di assorbimento nella zona del visibile compresa tra 600 e 700 nm delle soluzioni trattate con beads contenenti DSA PY-N

(A), DSA IPDH (B), DSA MC-N (C) e per confronto quelli della soluzione trattata con beads di solo SA (SA) e della soluzione madre (Cu).

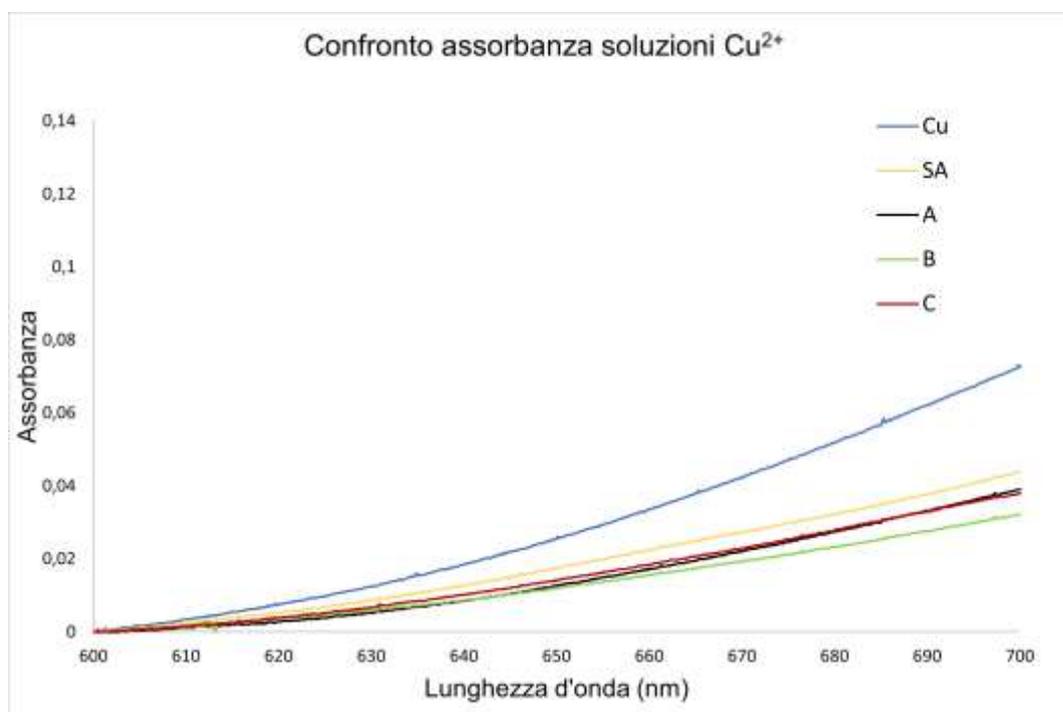


Figura 4.18: Spettri UV delle soluzioni di rame prima (Cu) e dopo trattamento con i diversi beads prodotti.

Nella Tabella 4.1, si riportano l'assorbanza, la concentrazione di Cu^{2+} residua e la percentuale di riduzione del rame (rispetto a $C_{0\text{Cu}}$) delle soluzioni trattate.

Tabella 4.1: Caratterizzazione delle soluzioni di Cu^{2+} trattate con beads composti e di SA.

Soluzioni	Assorbanza	Concentrazione Cu^{2+} (mg/ml)	% riduzione Cu^{2+}
Cu	0,051	0,62	0
SA	0,032	0,38	38
A	0,027	0,33	46
B	0,023	0,28	55
C	0,027	0,33	46

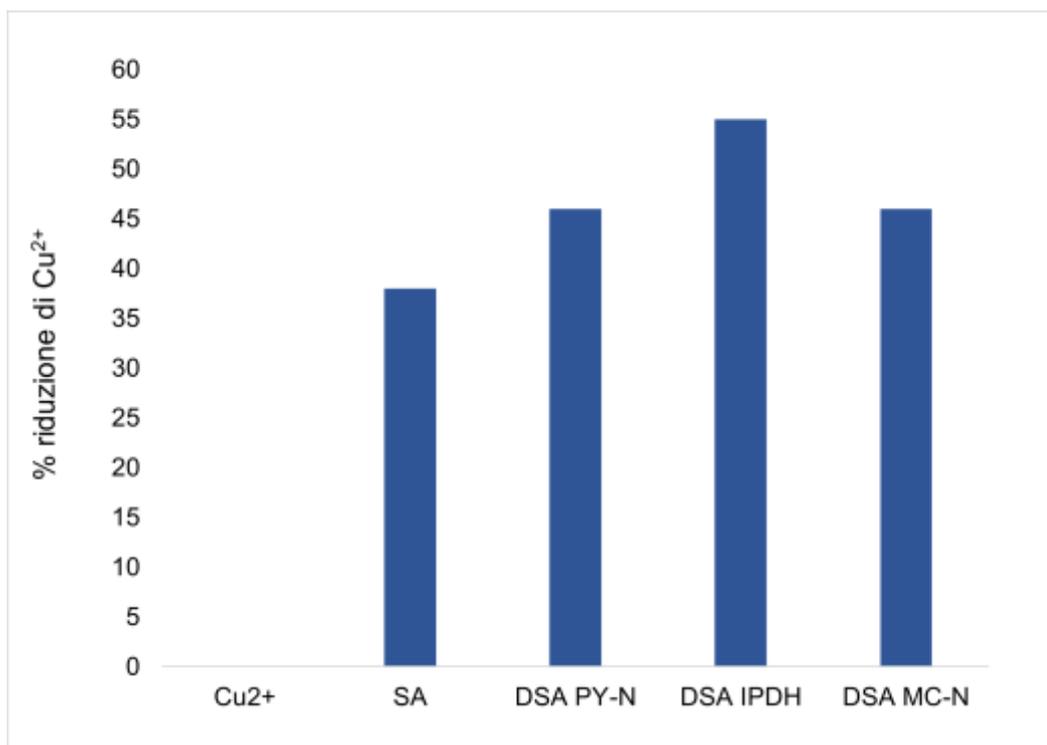


Figura 4.19: Grafico a colonna delle riduzioni in percentuale di Cu²⁺ da parte dei beads.

Come si vede dalle Figure 4.18 e 4.19 dalla Tabella 4.1, i beads composti con alginato reticolato hanno in generale una maggior capacità di adsorbimento di cationi di rame (II). In particolare i beads contenenti DSA IPDH (con ponte isoftalico) riducono la concentrazione di Cu²⁺ di oltre il 50%.



Figura 4.20: Soluzioni SA, A, B, C al termine della prova di adsorbimento di Cu²⁺.

4.5.2 Calibrazione e assorbimento di Co^{2+}

La retta di calibrazione per il cobalto (II) è stata ricavata da misure di assorbanza a 508 nm effettuate su quattro soluzioni a concentrazione nota (standard).

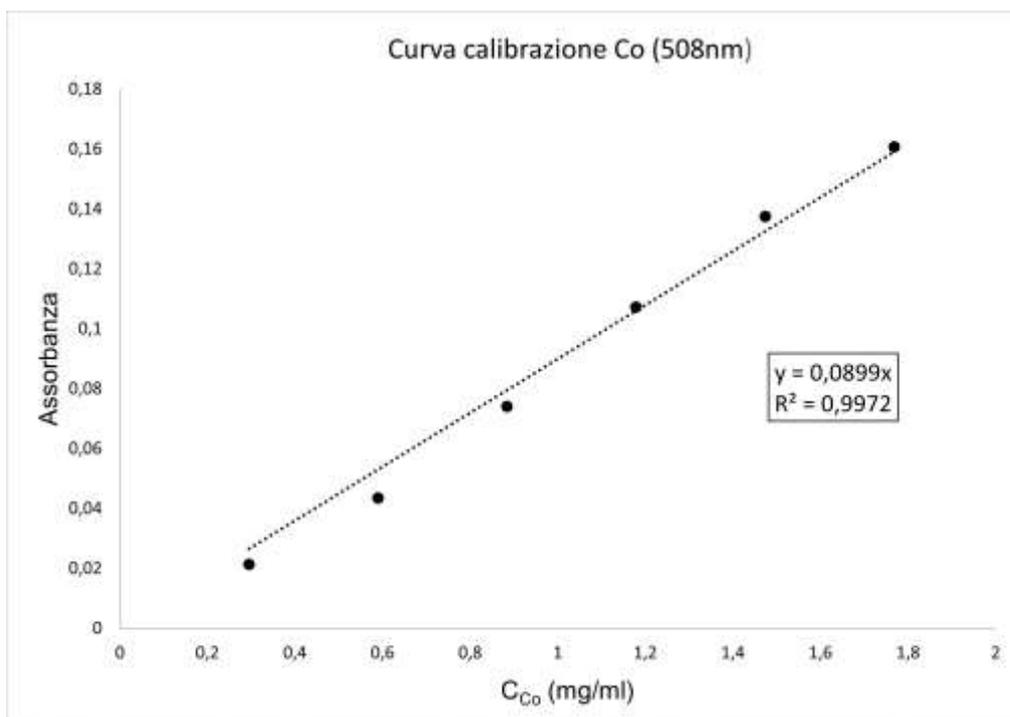


Figura 4.21: Retta di calibrazione di soluzioni acquose di Co^{2+} .

Le prove di adsorbimento sono state condotte in modo del tutto simile a quanto già presentato nel paragrafo precedente per il rame. Utilizzando masse pari di ciascun tipo di adsorbente (circa 0,500 g) in un volume noto e definito di soluzione madre (3 mL) a concentrazione iniziale $C_{0\text{Co}}$ e mantenendo in agitazione per 1 ora, si sono prelevate le soluzioni soprastanti e si sono misurate allo spettrofotometro UV-visibile.

Nella Figura 4.22 seguente, sono mostrati gli spettri di assorbimento nella zona del visibile compresa tra 420 e 600 nm delle soluzioni trattate con beads contenenti DSA PY-N (A), DSA IPDH (B), DSA MC-N (C) e per confronto quelli della soluzione trattata con beads di solo SA (SA) e della soluzione madre (Co). In Tabella 4.1, sono elencate l'assorbanza, la concentrazione di Co^{2+} residua e la percentuale di riduzione del cobalto (rispetto a $C_{0\text{Co}}$) delle soluzioni trattate.

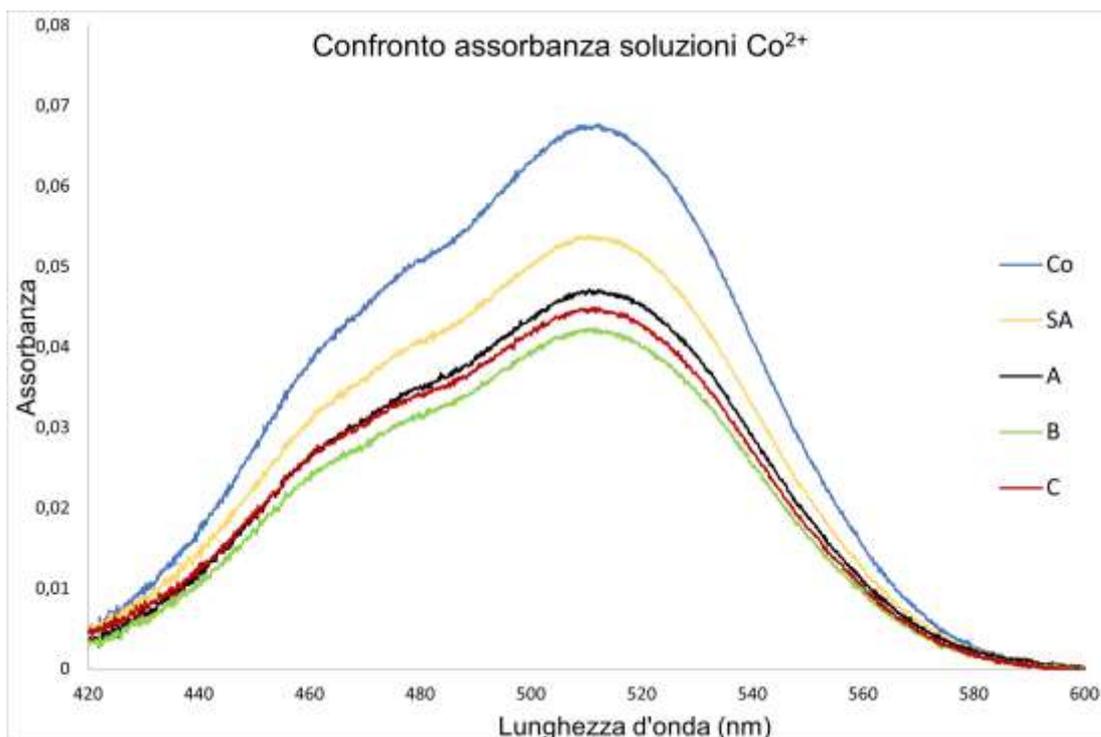


Figura 4.22: Spettri UV delle soluzioni di rame prima (Cu) e dopo trattamento con i diversi beads prodotti.

Tabella 4.2: Caratterizzazione delle soluzioni di Co^{2+} trattate con beads compositi e di SA.

Soluzioni	Assorbanza	Concentrazione Co^{2+} (mg/ml)	% riduzione Co^{2+}
Co	0,066	0,74	0
SA	0,053	0,60	20
A	0,046	0,52	31
B	0,041	0,46	38
C	0,044	0,49	34

Come si evince dalle Figure 4.22 e 4.23 e dalla Tabella 4.2, il trend nelle proprietà di adsorbimento osservato per il rame viene confermato anche per il cobalto, suggerendo un meccanismo di adsorbimento simile per i due cationi metallici.

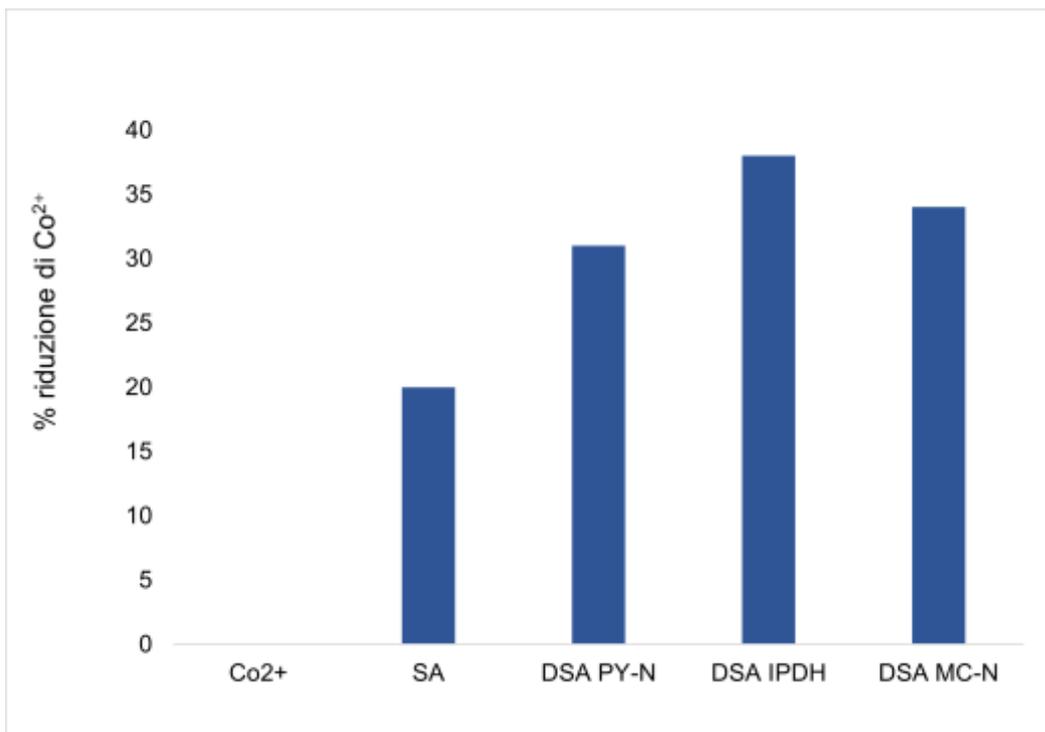


Figura 4.23: Grafico a colonna delle riduzioni in percentuale di Co^{2+} da parte dei beads.

Anche nel caso del cobalto i beads contenenti DSA IPDH, mostrano la capacità d'adsorbimento più elevata.

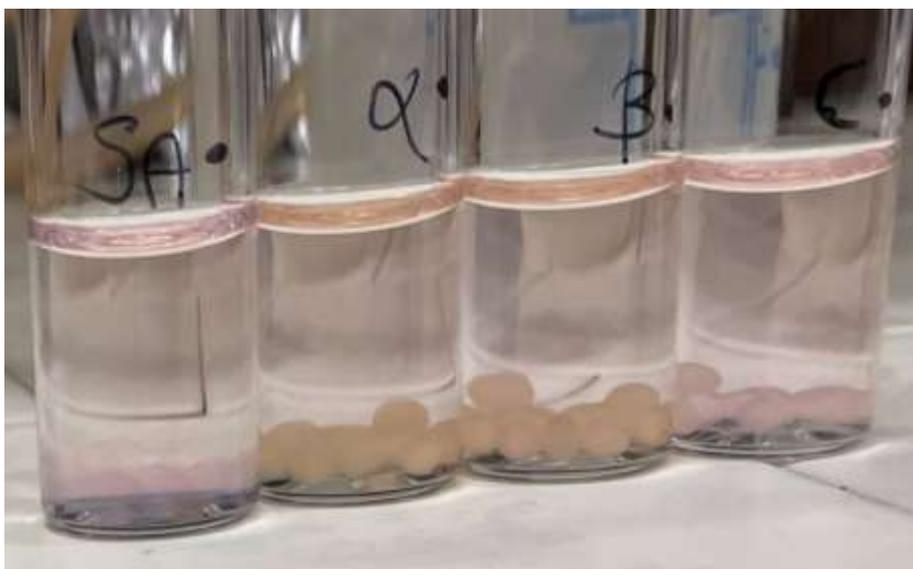


Figura 4.22: Soluzioni SA, A, B, C al termine della prova di adsorbimento di Co^{2+} .

4.6 ANALISI ESEM DEI BEADS

I beads composti contenenti alginato reticolato con idrazoni hanno mostrato un aumento nella capacità di adsorbimento dei cationi divalenti rispetto al solo alginato non modificato.

Si può affermare, perciò, che la presenza di gruppi idrazonici favorisca la complessazione di centri metallici di transizione, rendendo questi derivati dei buoni candidati per applicazioni nel trattamento delle acque contaminate.

Nondimeno, l'ipotesi che il derivato PY-N potesse avere una capacità di adsorbimento superiore grazie alla presenza dell'azoto dell'anello piridinico, fornendo un ulteriore sito di coordinazione non ha trovato conferma nel confronto con il derivato IPDH.

Non si è finora tenuto conto però della struttura morfologica del beads composto, che nel caso del beads con DSA PY-N si presenta, dall'analisi microscopica a scansione ambientale (ESEM) condotta su beads sezionati, piuttosto compatta e relativamente poco porosa, mentre nei beads con DSA IPDH ha una struttura spugnosa e molto porosa (Figura 4.22 e Figura 4.23).

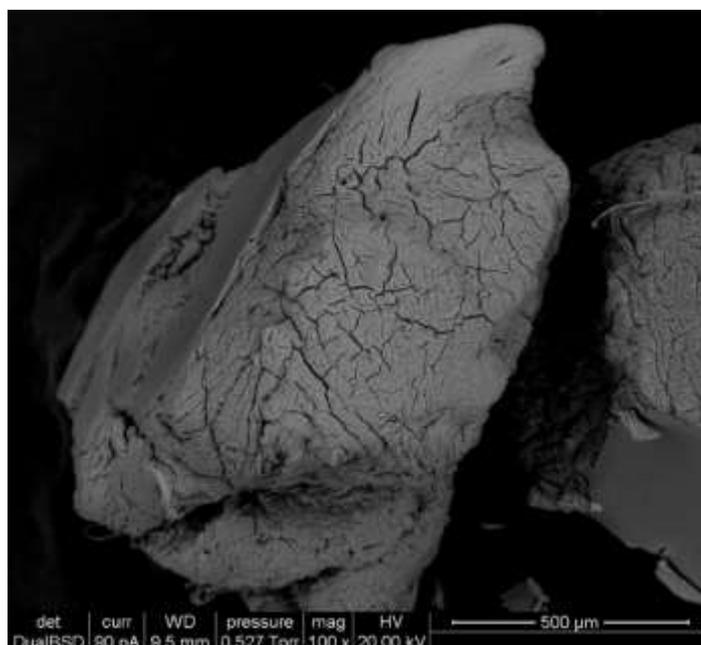


Figura 4.23: Immagine ESEM 500 µm, DSA PY-N.

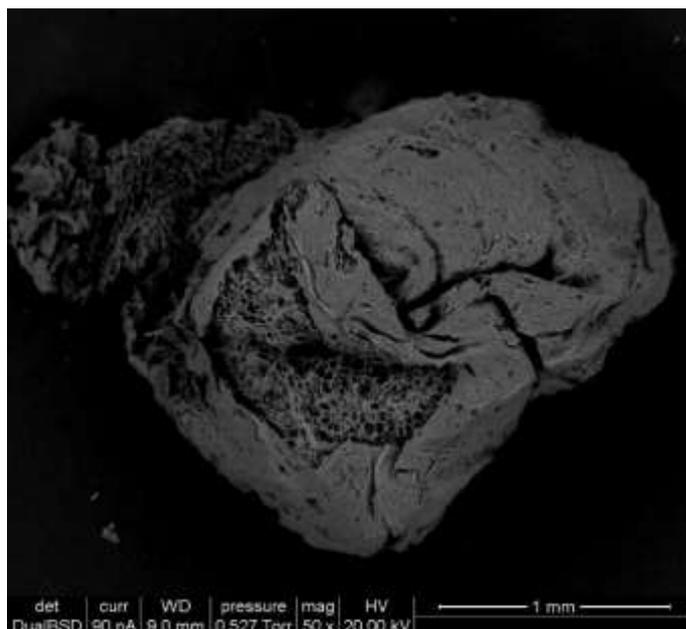


Figura 4.24: Immagine ESEM 1 mm, DSA IPDH.

La maggiore porosità contribuisce a facilitare il passaggio dei cationi divalenti dalla soluzione acquosa all'interno dei beads e viceversa, permettendo di aumentare la capacità d'assorbimento.

Nelle figure 4.24 e 4.25 sono riportate le analisi elementari EDX condotte sui beads con DSA PY-N e DSA IPDH rispettivamente.

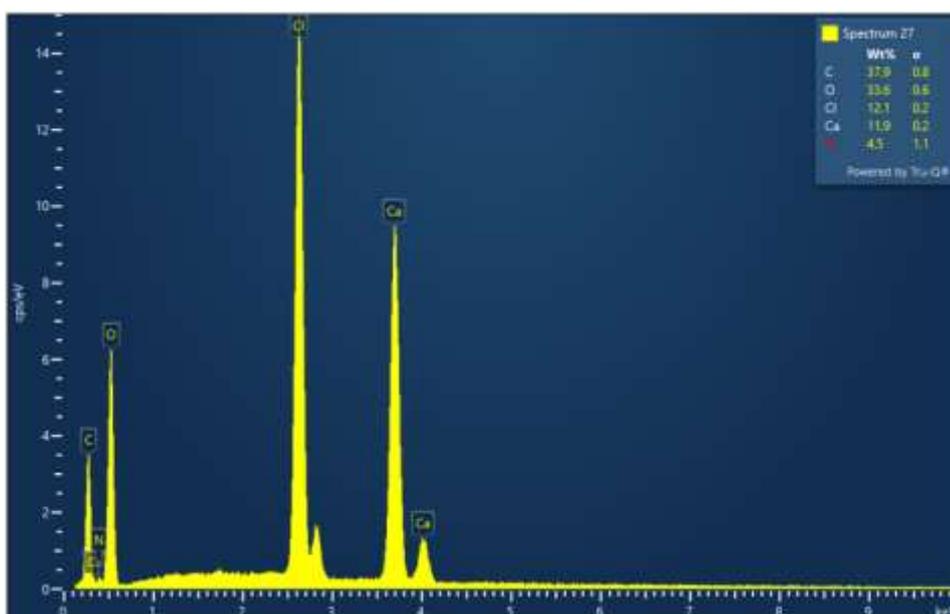


Figura 4.25: Analisi elementare DSA PY-N.

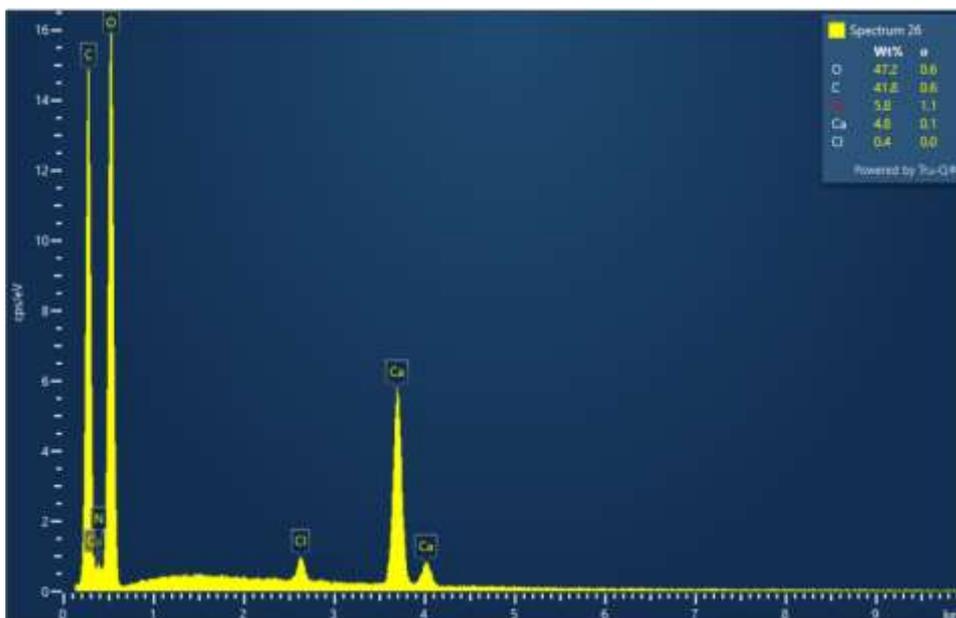


Figura 4.26: Analisi elementare DSA IPDH.

La presenza di un'elevata quantità di cloruro nei primi può essere dovuta al maggiore difficoltà di scambio con la soluzione di lavaggio dei beads più compatti, rispetto a quelli più porosi, confermando quanto suggerito dalle immagini microscopiche e dalle prove di adsorbimento.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi ci si è focalizzati sulla reticolazione di alginato sodico dialdeide (DSA) con agenti reticolanti idrazidici, così da aumentarne la capacità d'assorbimento.

Sono stati sintetizzati con successo e caratterizzati spettroscopicamente tre agenti reticolanti: l'idrazide isoftalica (IPDH); l'idrazide malonica (MC-N) e la piridina-2,6-dicarboidrazide (PY-N).

Tutti i derivati reticolati sono stati convertiti in beads di idrogel solo attraverso la miscelazione con alginato sodico non modificato, vista la loro scarsa solubilità.

La misura preliminare della capacità di adsorbimento dei beads preparati è stata condotta verso due ioni metallici di transizione, Cu^{2+} e Co^{2+} , e confrontata con quella dell'alginato tal quale, mostrando un miglioramento sensibile.

Si può affermare perciò, che la presenza di gruppi idrazonici reticolanti portano ad una modifica positiva della capacità di adsorbimento, rendendo questi derivati dei buoni candidati per l'applicazione nel trattamento delle acque contaminate.

È emerso inoltre, che l'alginato reticolato con l'IPDH, fornendo una struttura porosa ai beads ha una maggiore capacità di adsorbimento rispetto agli altri derivati analizzati.

I test sulla capacità di adsorbimento di ioni metallici richiederanno un ulteriore approfondimento; si prevede di procedere con lo studio della cinetica e delle relative isoterme di adsorbimento per proporre un'ipotesi di meccanismo.

Saranno inoltre fondamentali delle misure di proprietà meccaniche in previsione della possibile applicazione in sistemi di depurazione reali.

Si suggerisce infine di studiare il comportamento e l'eventuale selettività degli adsorbenti nei confronti di miscele contenenti più metalli.

Infine, può essere interessante indagare l'uso di questi derivati in beads composti con ossido di grafene, per valutare le proprietà meccaniche e capacità d'adsorbimento, o nanoparticelle magnetiche, per migliorarne la separabilità.

In conclusione, l'alginato reticolato è un ottimo candidato per la purificazione delle acque da metalli pesanti, e la funzionalizzazione/reticolazione può avere un'incidenza positiva sulle loro proprietà.

APPENDICE

A.1 Caratterizzazione del dimetil isoftalato (IPC-E)

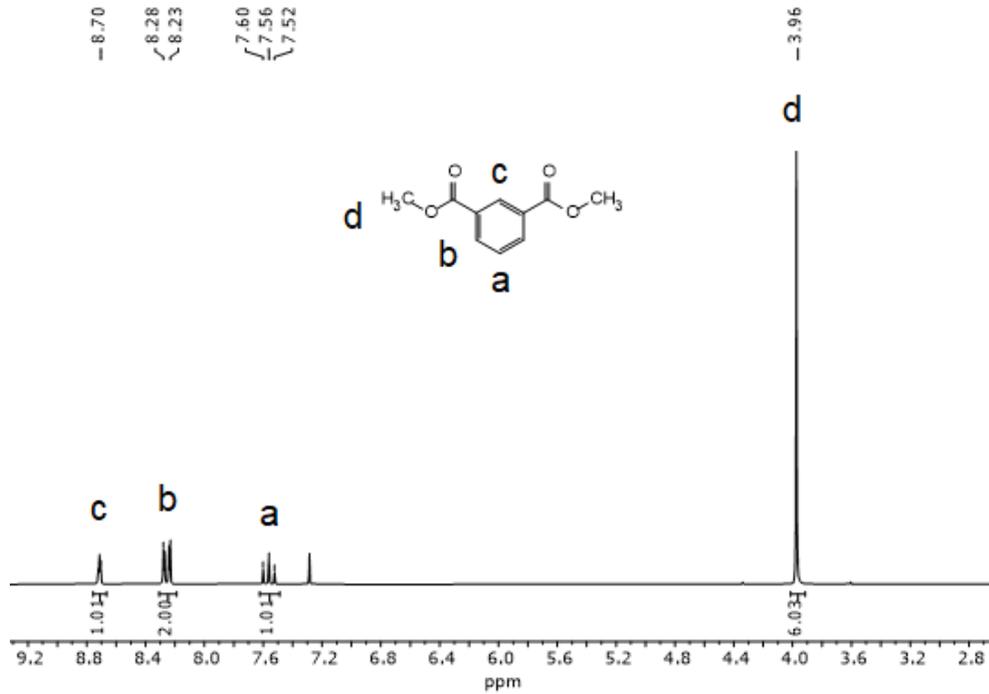


Figura A.1: Spettro $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) del composto IPC-E.

A.2 Caratterizzazione del dimetil 2,6-piridina dicarbossilato (PY-E)

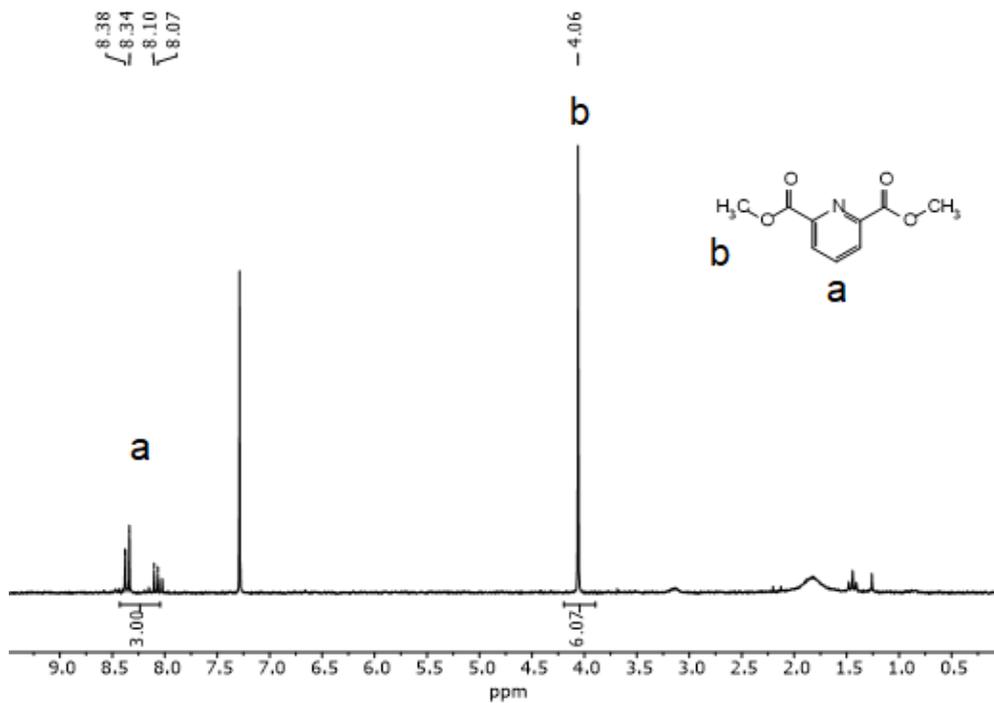


Figura A.2: Spettro $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) del composto PY-E.

A.3 Caratterizzazione del dimetil malonato (MC-E)

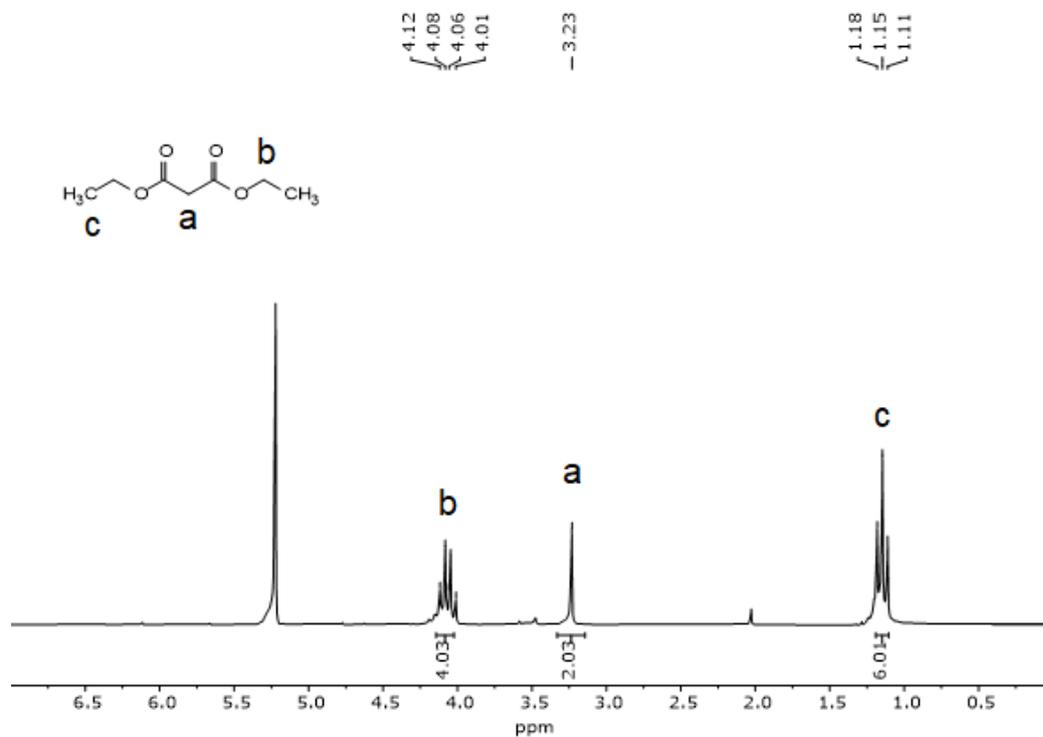


Figura A.3: Spettro $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) del composto MC-E

BIBLIOGRAFIA

- [1] Granger, M., et al. "Industrial wastewater treatment-pressure on Europe's environment." *EEA Report* (2018): 15-16.
- [2] AZZONI, ANGELICA. "Optimization and application of magnetic fluids for wastewater treatment." (2018).
- [3] . Wang, Bing, et al. "Alginate-based composites for environmental applications: a critical review." *Critical reviews in environmental science and technology* 49.4 (2019): 318-356.
- [4] Russo, Claudio. "A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW)." *Journal of Membrane Science* 288.1-2 (2007): 239-246.
- [5] Pizzichini, M., et al. "Le tecnologie separative mediante membrana." *Rapporto ENEA RSE/2009/19* (2009).
- [6] Wadhawan, Shweta, et al. "Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from wastewater: A review." *Journal of Water Process Engineering* 33 (2020): 101038.
- [7] Benettayeb, A., et al. "Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II)." *Chemical Engineering Journal* 316 (2017): 704-714.
- [8] Draget, Kurt Ingar. "Alginates." *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing, 2009. 807-828.
- [9] . Sheikhi, Amir, et al. "Copper removal using electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose." *ACS applied materials & interfaces* 7.21 (2015): 11301-11308.
- [10] Fang, Xiaofeng, et al. "Internal pore decoration with polydopamine nanoparticle on polymeric ultrafiltration membrane for enhanced heavy metal removal." *Chemical Engineering Journal* 314 (2017): 38-49.
- [11] Vieira, Eunice FS, et al. "Polysaccharide-based hydrogels: Preparation, characterization, and drug interaction behaviour." *Biomacromolecules* 9.4 (2008): 1195-1199.

- [12] Wasikiewicz, Jaroslaw M., et al. "Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods." *Radiation Physics and Chemistry* 73.5 (2005): 287-295.
- [13] Gao, Xiangpeng, et al. "Mechanistic study of selective adsorption and reduction of Au (III) to gold nanoparticles by ion-imprinted porous alginate microspheres." *Chemical Engineering Journal* 385 (2020): 123897.
- [14] Shi, Tianzhu, et al. "Effective removal of metal ions and cationic dyes from aqueous solution using different hydrazine–dopamine modified sodium alginate." *International Journal of Biological Macromolecules* 195 (2022): 317-328.
- [15] Balakrishnan, B., et al. "Periodate oxidation of sodium alginate in water and in ethanol–water mixture: A comparative study." *Carbohydrate research* 340.7 (2005): 1425-1429.
- [16] Thakur, Amit K., et al. "Pharmaceutical waste-water treatment via advanced oxidation based integrated processes: An engineering and economic perspective." *Journal of Water Process Engineering* 54 (2023): 103977.
- [17] Sutirman, Zetty Azalea, Mohd Marsin Sanagi, and Wan Ibrahim Wan Aini. "Alginate-based adsorbents for removal of metal ions and radionuclides from aqueous solutions: A review." *International journal of biological macromolecules* 174 (2021): 216-228.
- [18] "quimicaorganica _ Formazione dell'idrazone"
https://www.quimicaorganica.org/it/aldeidi-e-chetoni/1997-formazione-dell-idrazone.html#google_vignette.
- [19] Agbovi, Henry K., and Lee D. Wilson. "Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications." *Natural polymers-based green adsorbents for water treatment*. Elsevier, 2021. 1-51.
- [20] Deze, Evangelia G., et al. "Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu²⁺ and Cd²⁺ ion sorption." *Chemical engineering journal* 209 (2012): 537-546.
- [21] ang, Lianxu, et al. "Preparation and catalytic performance of alginate-based Schiff Base." *Carbohydrate polymers* 208 (2019): 42-49.

- [22] Kefeni, Kebede Keterew, and Bhekie B. Mamba. "Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment." *Sustainable materials and technologies* 23 (2020): e00140.
- [23] Shi, Tianzhu, et al. "Highly efficient and selective adsorption of heavy metal ions by hydrazide-modified sodium alginate." *Carbohydrate Polymers* 276 (2022): 118797.
- [24] X Shi, T., Xie, Z., Mo, X., Shi, W., Qiu, H., Lan, G., & Liu, Y. (2023). Adsorption behaviors of heavy metal ions by different hydrazone-modified sodium alginate in aqueous medium: Experimental and DFT studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 659, 130754.
- [25] Haris, Somayeh Asadi, et al. "Alginate coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as nanocomposite adsorbents for arsenic removal from aqueous solutions." *Separation and Purification Technology* 310 (2023): 123193.
- [26] Martinez-Vargas, S., et al. "Arsenic adsorption on cobalt and manganese ferrite nanoparticles." *Journal of Materials Science* 52 (2017): 6205-6215.
- [27] Haris, Somayeh Asadi, et al. "Alginate coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as nanocomposite adsorbents for arsenic removal from aqueous solutions." *Separation and Purification Technology* 310 (2023): 123193.
- [28] Jiao, Chenlu, et al. "Sodium alginate/graphene oxide aerogel with enhanced strength–toughness and its heavy metal adsorption study." *International journal of biological macromolecules* 83 (2016): 133-141.
- [29] Fan, Jinchun, et al. "Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity." *Journal of Materials Chemistry A* 1.25 (2013): 7433-7443.
- [30] Palma, Vincenzo, et al. "Microwaves and heterogeneous catalysis: A review on selected catalytic processes." *Catalysts* 10.2 (2020): 246.
- [31] Kappe, C. Oliver. "Controlled microwave heating in modern organic synthesis." *Angewandte Chemie International Edition* 43.46 (2004): 6250-6284.

- [32] El Khaled, D., et al. "Microwave dielectric heating: Applications on metals processing." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018): 2880-2892.
- [33] Jonscher, Andrew K. "Dielectric relaxation in solids." *Journal of Physics D: Applied Physics* 32.14 (1999): R57.
- [34] Sun, Jing, Wenlong Wang, and Qinyan Yue. "Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies." *Materials* 9.4 (2016): 231.
- [35] Cherbański, Robert, and Eugeniusz Molga. "Intensification of desorption processes by use of microwaves—an overview of possible applications and industrial perspectives." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48.1 (2009): 48-58.
- [36] Donald, Athene M. "The use of environmental scanning electron microscopy for imaging wet and insulating materials." *Nature materials* 2.8 (2003): 511-516.
- [37] Danilatos, G. D. "Foundations of environmental scanning electron microscopy." *Advances in electronics and electron physics*. Vol. 71. Academic Press, 1988. 109-250.
- [38] Kirk, S. E., J. N. Skepper, and A. M. Donald. "Application of environmental scanning electron microscopy to determine biological surface structure." *Journal of microscopy* 233.2 (2009): 205-224.
- [39] Belkorissat, R., et al. "Electron distribution on a tilted sample in the high-pressure SEM." *Micron* 36.4 (2005): 345-350.
- [40] Li, Y. G., P. Zhang, and Z. J. Ding. "Monte Carlo Simulation of CD-SEM Images for Linewidth and Critical Dimension Metrology." *Scanning* 35.2 (2013): 127-139.
- [41] "tuttochimica_Spettofotometro"
http://www.tuttochimica.it/chimica_analitica_spettrofotometro.asp.
- [42] Manna, A. H., R. R. Zaky, E. A. Gomaa, M. N. Abd El-Hady "Bivalent transition metal complexes of pyridine-2,6-dicarbohydrazide: Structural characterization, cyclic voltammetry and biological studies." *Journal of Molecular Structure* 1269 (2022): 133852.