



DESIGN DI CONIUGATI POLIMERO-GRAFENE OSSIDO

La tesi dottorale premiata dalla Divisione di Chimica Industriale ha evidenziato il ruolo sinergico dei polimeri nel determinare le proprietà del grafene ossido. Attraverso approcci di sintesi veloci ed economici, sono stati prodotti diversi nanosistemi aventi funzionalità programmata, utili per applicazioni in ambiti relativi a fotocatalisi, sensoristica e lotta alla contaminazione batterica.

Il progetto di ricerca che ha portato alla stesura della tesi dottorale intitolata “Polymer-based graphene oxide derivatives as a tunable multipurpose platform”, premiata come “Miglior Tesi di Dottorato nel campo della Chimica Industriale (Edizione 2022)”, è stato svolto all’interno del Laboratorio Polimeri del Dipartimento di Scienze Chimiche dell’Università degli Studi di Catania, sotto la supervisione scientifica del Prof. Placido Mineo.

Questa attività di ricerca nasce dal personale interesse scientifico di esplorare le enormi potenzialità dei coniugati polimero-grafene ossido, sviluppando nuovi nanomateriali da impiegare in applicazioni avanzate attraverso approcci veloci, economici e sostenibili. La scelta di studiare tali coniugati è legata alla loro versatilità, che mostra dei connotati così vasti da mantenere tutt’oggi ampi margini per sviluppare nuovi sistemi da impiegare in moltissimi campi scientifici, dall’elettronica alla nanomedicina. La polivalenza di questi sistemi risiede nelle proprietà intrinseche dei costituenti.

La base di questi nanosistemi, il grafene ossido (GO), è un materiale relativamente nuovo a base di carbonio, ottenuto per ossidazione ed esfoliazione della grafite. In generale, la struttura del GO è costituita da una piattaforma di atomi di carbonio avente regioni aromatiche ed alifatiche, gruppi epossidici ed idrossilici sul reticolo carbonioso e gruppi carbossilici localizzati sui bordi. Il grado di ossidazione del sistema impartisce al GO una natura idrofila, con conseguente implementazione della sua stabilità in sospensione acquosa. Inoltre, la particolare

struttura chimica del GO consente diversi approcci alla sua funzionalizzazione: i) non covalente, sfruttando le interazioni idrofobiche, elettrostatiche e di Van der Waals; ii) covalente, per sostituzione elettrofila, cicloaddizioni o per reazione sui gruppi funzionali ossigenati. Al fine di unire sinergicamente le proprietà delle due controparti, i nanosistemi polimero-GO possono essere prodotti percorrendo tutti questi approcci: la varietà dei polimeri utilizzabili e la possibilità di modificare anche la struttura del GO, rendono le possibilità di sviluppo di nuovi sistemi funzionali potenzialmente infinite.

In questo ampio contesto si è inserita l’attività di ricerca dottorale, che ha avuto il fine di evidenziare il ruolo fondamentale dei polimeri nel modellare le proprietà del GO, sfruttando pragmaticamente le proprietà strutturali dei costituenti. In particolare, sono stati sviluppati diversi derivati polimero-GO, percorrendo approcci covalenti e non, per ottenere nanomateriali aventi funzionalità programmata per applicazioni nei campi di fotocatalisi, sensoristica e produzione di agenti antibatterici. Per brevità, si illustreranno questi ultimi due nanosistemi.

Nell’ambito della quantificazione di inquinanti in matrice acquosa, i sensori fluorescenti hanno ricevuto notevole interesse dalla comunità scientifica, grazie alle loro elevate sensibilità, specificità e facilità di utilizzo. Sono spesso utilizzati per la rilevazione di biomolecole, composti organici e ioni metallici. Le ricerche condotte negli anni passati dal nostro gruppo di ricerca su una particolare classe di derivati porfirinici, costituiti da un core porfirinico a cui sono le-

Ad Angelo Nicosia è stato assegnato il Premio Tesi di Dottorato 2022 dalla Divisione di Chimica Industriale della SCI.



gate catene di polietilenglicole (PEG), ne hanno evidenziato sia le buone proprietà supramolecolari e di *sensing* di pH, NO_x e ossigeno, sia la loro potenziale utilità in nanomedicina [1]. Recentemente, ha acquisito sempre maggiore importanza la rivelazione degli inquinanti xenobiotici introdotti nell'ambiente con le attività antropiche, che risultano tossici per l'uomo. Ad esempio gli erbicidi, in genere costituiti da composti aromatici ionici come il *N,N'*-dimetil-4,4'-bipiridinio dicloruro (Paraquat), la cui elevata solubilità in acqua ha causato la loro diffusione, spesso fino alle falde acquifere.

Al fine della determinazione di tali inquinanti xenobiotici in matrici acquose, l'attività di ricerca è stata indirizzata alla sintesi non covalente di un sensore fluorescente basato su un complesso supramolecolare costituito da GO e porfirina PEGilata [2]. Lo studio del complesso GO-porfirina ha evidenziato la presenza di una duplice interazione: i) il core porfirinico viene protonato dai gruppi acidi del GO che, carichi negativamente, interagiscono elettrostaticamente con il derivato porfirinico protonato; ii) il piano porfirinico interagisce con le aree aromatiche della piattaforma del GO attraverso meccanismi di interazione π - π . La presenza di queste interazioni porta alla formazione di un complesso stabile tra il cromoforo (elettron-donatore) e il GO (elettron-accettore), con conseguente quenching della fluorescenza del derivato porfirinico causato da processi di trasferimento elettronico.

La presenza del Paraquat in soluzione determina un meccanismo competitivo con il derivato porfirinico presente nel complesso, con conseguente distacco della porfirina dalla piattaforma di GO e ripristino dell'emissione di fluorescenza tipica del derivato porfirinico in soluzione (Fig. 1). Il sensore supramolecolare ha mostrato una risposta lineare, consentendo la rivelazione di Paraquat in un ampio range di concentrazione, da frazioni micromolari fino a 8 μ M.

A latere di quanto descritto, l'attività di ricerca dottorale è stata rivolta anche all'approccio di un problema che è diventato, negli anni, sempre più insidioso, ossia la contaminazione batterica delle superfici. In particolare, mi sono focalizzato sul-

la contaminazione dei materiali a base polimerica, in quanto questi sono impiegati come materiali strutturali per la produzione di diversi oggetti, dai giocattoli ai dispositivi biomedicali (come cateteri, stent e protesi). La contaminazione batterica risulta essere pericolosa soprattutto su questa ultima classe di oggetti, perché può causare pericolose e letali infezioni nei pazienti. Inoltre, il fenomeno della contaminazione batterica delle superfici è risultato un fattore aggravante anche nella recente pandemia di Covid-19: sebbene batteri e virus non abbiano nulla in comune, il biofilm prodotto dai batteri sulle superfici può essere sfruttato dai virus sia come mezzo protettivo, sia come mezzo di propagazione.

Fino ad oggi, a livello industriale, l'attività antibatterica a lungo termine viene garantita utilizzando protocolli di sterilizzazione dei materiali coadiuvata dall'aggiunta di molecole organiche a basso peso molecolare aventi funzionalità battericida. In generale, queste vengono applicate tramite tecniche di spray coating o utilizzate in miscela con i materiali polimerici. Tuttavia, la loro scarsa compatibilità e adesività sui substrati comporta il loro lento e costante rilascio nell'ambiente, dove si sono rivelate persistenti. Negli organismi animali queste molecole vengono bioaccumulate, agendo come interferenti endocrini: da notare che alcune di queste sono già state ritrovate all'interno dell'uomo, come dimostrato da alcuni recenti studi [3]. La consapevolezza di tali effetti negativi sulla biologia animale ha comportato il **divieto di utilizzo** di alcune di queste molecole. Inoltre, la loro presenza ubiquitaria nell'ambiente provoca nei batteri lo sviluppo della pericolosa mul-

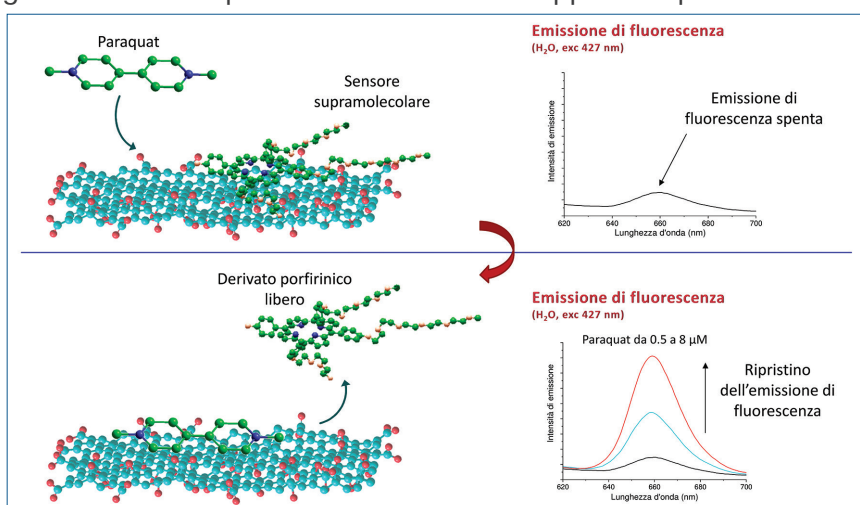


Fig. 1 - Schema rappresentativo del funzionamento del sensore supramolecolare [2]

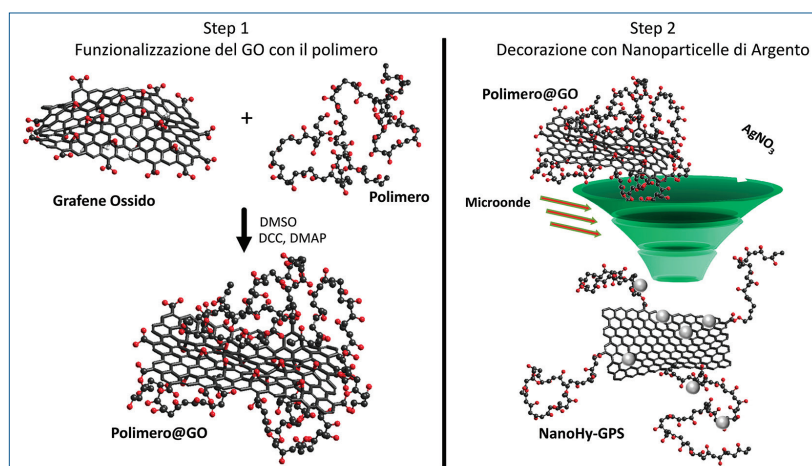


Fig. 2 - Schema sintetico della metodologia di sintesi del NanoHy-GPS [4]

ti-farmaco resistenza. Pertanto, risulta necessario trovare delle valide alternative. Tra queste, le nanoparticelle di argento (AgNPs) sono già note in letteratura per la loro attività battericida contro batteri Gram-positivi e Gram-negativi, tuttavia il loro ancoraggio sulle superfici risulta dispendioso e si corre il rischio del loro rilascio nell'ambiente.

Nell'attività di ricerca dottorale, attraverso un approccio assistito da microonde e privo di surfattanti o agenti riducenti, è stato sviluppato un nuovo nanosistema ibrido organico/inorganico multicomponente, basato su polimeri, GO e AgNPs, chiamato **NanoHy-GPS** [4]. Il polimero gioca un ruolo fondamentale in questo sistema, assicurando la compatibilità tra rivestimento e substrato, mentre l'attività antibatterica è affidata al sistema grafene/AgNPs. In breve, è stato messo a punto un approccio sintetico a doppio step. Nel primo viene sintetizzato il derivato polimero-GO mediante una reazione che permette il potenziale utilizzo di qualunque polimero avente gruppi funzionali tali da formare legami con i gruppi reattivi della piattaforma di GO. Successivamente, il coniugato polimero-GO viene decorato con AgNPs tramite un processo mediato da microonde che permette, in pochi minuti, la contemporanea riduzione dello ione argento e della piattaforma di GO (Fig. 2).

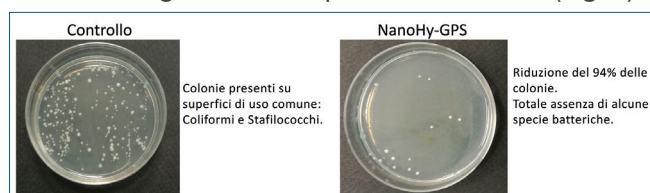


Fig. 3 - Efficacia antibatterica del NanoHy-GPS (dx), rispetto al controllo (sx) [4]

In questo modo, le AgNPs si formano sia *in situ* sulla piattaforma di GO sfruttandone le difettività strutturali, sia aderendo al polimero, che agisce come agente stabilizzante. La caratterizzazione del NanoHy-GPS ha evidenziato che la procedura consente un buon controllo di morfologia e dimensione delle AgNPs, che risultano omogeneamente distribuite sul nanosistema. Inoltre, è stata confermata la parziale riduzione chimica della piattaforma di GO. Dal punto di vista funzionale, la proprietà battericida del NanoHy-GPS è stata verificata nei confronti della popolazione batterica

presente su superfici plastiche di uso comune (mangiglie, tastiere), mostrando una marcata riduzione della diffusione delle colonie batteriche (Fig. 3).

Da un punto di vista industriale, grazie alle sue peculiarità, il NanoHy-GPS può essere utilizzato sia in mescola con le matrici polimeriche per la produzione di nuovi oggetti che applicato sulle superfici utilizzando metodiche economiche e già diffuse in industria, come lo spray-coating o il dip-coating.

Ringraziamenti

Ringrazio la Divisione di Chimica Industriale per il premio assegnatomi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Villari *et al.*, *Topics in Current Chemistry*, 2021, 379, 5.
- [2] N. Micali *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123, 42.
- [3] A.M. Calafat *et al.*, *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116, 3.
- [4] A. Nicosia *et al.*, *Nanomaterials*, 2020, 10, 11.

Design of Polymer-Graphene Oxide Conjugates

The PhD Thesis honoured by the Industrial Chemistry Division of Società Chimica Italiana evidenced the synergistic role of polymers in tuning the graphene oxide properties. Quick and cheap synthetic approaches were used to develop different nanosystems having on-demand functionalities, suitable for applications in the fields of photocatalysis, sensors, and antibacterial coatings.