

XII CONGRESSO NAZIONALE



AICing

2021



ATTI DEL CONVEGNO

5-8 SETTEMBRE 2021 | REGGIO CALABRIA



A cura di

Prof. Francesco Mauriello
Prof. Piero Mastrorilli
Dott.ssa Emilia Paone
Dott.ssa Maria Chiara Miceli

Impaginazione e progetto grafico

Saso Pippia - Ufficio Comunicazione visiva e editoria UNIRC





Reggio Calabria, 5-8 settembre 2021

Comitato scientifico e promotore Direttivo AICIng

Marilena Tolazzi (Presidente)

Cristina Leonelli (Vicepresidente)

Piero Mastrotrilli (Segretario)

Isabella Chiarotto (Tesoriere)

Salvatore Failla (precedente Presidente)

Signorino Galvagno

Fabio Ganazzoli

Francesco Geobaldo

Roberto Paolesse

Marcella Trombetta

Comitato organizzatore

Francesco Mauriello, Chair

Piero Mastrotrilli, Chair

Andrea Donato

Maria Grazia Musolino

Vito Gallo

Antonino Rizzuti

Angela Malara

Andrea Gnisci

Emilia Paone

Filippo Fazzino

Antonio Fotia

Mariachiara Miceli

Daniela Pizzone

Antonella Satira

Studio di coating ibridi contenenti alizarina per lo sviluppo di sensori di pH indossabili

Valentina Trovato¹, Giuseppe Rosace¹, Maria Rosaria Plutino²

¹Department of Engineering and Applied Sciences, Università degli Studi di Bergamo, Viale Marconi 5, Dalmine (BG) Italy

²Institute for the Study of Nanostructured Materials, ISMN - CNR, Palermo, c/o Department of ChiBioFarAm, Università degli Studi di Messina, Viale F. Stagno d'Alcontres 31, Vill. S. Agata, 98166 Messina (Me), Italy
valentina.trovato@unibg.it

Keywords: sensori indossabili, sensori per il pH, sol-gel, rosso alizarina S

Introduzione

Negli ultimi decenni, il sempre più crescente interesse verso il monitoraggio in real-time di parametri fisiologici o ambientali ha spinto il mondo scientifico ad incentivare la ricerca sui cosiddetti "tessuti intelligenti", cioè trasduttori indossabili sensibili a specifici analiti. In tale ambito, molecole le cui proprietà fisiche, chimiche o elettrochimiche cambiano reversibilmente in risposta a uno o più stimoli esterni sono di particolare interesse, nonché le tecnologie che consentono di integrarle nei polimeri ad uso tessile. Tra queste ultime, la tecnica sol-gel è tra le più sostenibili, promettenti e versatili e consente di immobilizzare in maniera covalente o mediante interazioni deboli, molecole funzionali organiche attraverso reazioni di idrolisi e condensazione di precursori metallici [1,2,3]. Film polimerici ibridi con struttura tridimensionale caratterizzati da diverso spessore, porosità, trasparenza ottica e permeabilità protonica possono essere realizzati modulando i parametri delle reazioni coinvolte [1]. Le superfici tessili trattate con rivestimenti sol-gel contenenti molecole alocromiche, altrimenti non immobilizzabili sui materiali, possono ad esempio essere utilizzate come sonde di pH per sensori indossabili a diretto contatto con la pelle anche grazie alla non-citotossicità della matrice sol-gel [1,2]. Pertanto, tali sensori possono essere impiegati per il monitoraggio continuo e non invasivo del pH del sudore umano, fornendo utili informazioni riguardo lo stato di salute dell'individuo [1,3]. In questo lavoro, attraverso la tecnica sol-gel è stato sintetizzato un film ibrido sensibile alle variazioni di pH, funzionalizzando covalentemente il rosso alizarina S [4] con un alcossisilano, ottenendo dopo la deposizione su polimeri ad uso tessile, sensori di pH indossabili caratterizzati da reversibilità e ripetibilità.

Materiali e metodi

Materiali

Cotone 100% e poliestere (massa per unità di superficie 331 g/m² e di 213 g/m², rispettivamente) sono stati impiegati come substrati tessili per lo sviluppo dei sensori di pH indossabili. (3-glicidilossipropil) trimetossisilano (GPTMS) (Acros Organics), rosso alizarina S (ARS) (Sigma Aldrich), e boro trifluoruro dietil eterato (BF₃OEt₂) (Fluka, Italia) sono stati usati rispettivamente come precursore silanico, colorante e catalizzatore nella reazione sol-gel realizzata per la sintesi di un film ibrido sensibile alle variazioni del pH.

Metodi

Il GPTMS (0,045 mol) è stato idrolizzato in soluzione acquosa con HCl 0,1 M (2,5 ml), sotto agitazione per 30 minuti. In seguito, la soluzione è stata addizionata con una dispersione acquosa di rosso alizarina S (ARS: GPTMS rapporto molare 1:30) ottenendo la soluzione GPTMS-ARS. A quest'ultima è stata aggiunto il catalizzatore BF₃OEt₂ (9,8 % p/p GPTMS), in dispersione acquosa. Al termine della reazione, il pH della soluzione è stato incrementato fino valore 5 utilizzando NaOH 5M. La soluzione ottenuta è stata filtrata per eliminare eventuali residui di colorante non solubilizzati. Come riferimento, è stata preparata una soluzione a

concentrazione uguale di solo rosso alizarina S. Le due soluzioni, codificate come GPTMS-ARS (sol) e ARS (colorante puro), sono state utilizzate per trattare mediante impregnazione tessuti di cotone (CO_GPTMS-ARS e CO_ARS, rispettivamente) e poliestere (PL_GPTMS-ARS e PL_ARS). Tutti i tessuti sono stati lavati una e cinque volte secondo la procedura ISO 105C01 ottenendo per ciascuno di essi, rispettivamente, il campione codificato "1w" e "5w".

Risultati e discussione

Sia la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) che l'analisi infrarossa (ATR-FTIR), realizzate sulla molecola GPTMS-ARS, hanno evidenziato l'apertura dell'anello epossidico del precursore e la formazione del legame covalente con il rosso alizarina S, attraverso il gruppo nucleofilo SO_3^- [3]. Soluzioni tampone diluite di ARS pura, analizzate mediante spettroscopia UV-Vis, hanno confermato la presenza di tre massimi di assorbimento a 423 nm, 425 nm e 520 nm (Figura 1a), tipici dell'alizarina per i diversi pH analizzati [4]. La funzionalizzazione covalente del colorante con il GPTMS ha portato ad una modifica nella delocalizzazione elettronica del cromoforo di ARS [4] che si è manifestata in una risposta colorimetrica in funzione del pH (Figura 1a') leggermente differente rispetto quella caratteristica dell'alizarina semplice, pur rimanendo con essa coerente. L'efficacia della tecnica sol-gel nella realizzazione di trasduttori indossabili sensibili al pH è stata valutata in termini di adesione del coating sui due diversi polimeri tessili. La spettroscopia UV-Vis in riflettanza realizzata sui tessuti trattati con ARS e GPTMS-ARS, dopo i cicli di lavaggio ed analizzati nel range di pH 2-8 ha messo in evidenza (a) la quasi totale perdita delle proprietà colorimetriche dei tessuti trattati con la sola ARS a causa della lisciviazione del colorante (Figura 1b e c) ed (b) il mantenimento delle stesse per i tessuti di cotone trattati con il sol GPTMS-ARS anche dopo i lavaggi (Figura 1b'). Al contrario, il poliestere, anche se trattato con il sol GPTMS-ARS, non ha fornito le stesse performance osservate per il cotone, in termini di risposta colorimetrica alle variazioni di pH (Figura 1c'). Queste evidenze sperimentali hanno sottolineato l'influenza della natura chimica delle fibre nella formazione di legami covalenti con i film depositati. I risultati ottenuti confermano la validità della tecnica sol-gel nell'immobilizzazione stabile e duratura di coloranti sensibili alle variazioni di pH mostrando, inoltre, proprietà quali reversibilità e ripetibilità in particolare in presenza di substrati reattivi quali il cotone, in grado di fornire legami stabili con la matrice polimerica ibrida contenente il colorante.

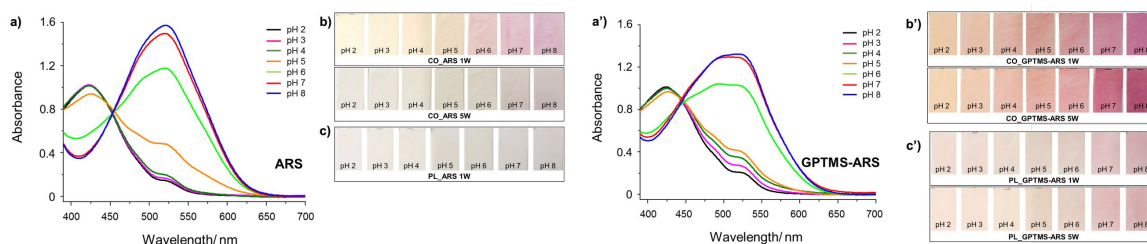


Figura 1. Spettri UV-Vis delle soluzioni tampone di ARS pura (a) e ARS funzionalizzata (a'); tessuti di cotone e poliestere trattati con ARS pura (b e c, rispettivamente) e funzionalizzata (b' e c', rispettivamente) nel range di pH 2 - 8.

Bibliografia

- [1] V. Trovato, C. Colleoni, A. Castellano, M.R. Plutino, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 87, 27–40, (2018)
- [2] M.R. Plutino, C. Colleoni, I. Donelli, G. Freddi, E. Guido, O. Maschi, A. Mezzi, G. Rosace, *Journal of Colloid and Interface Science*, 506, 504–517, (2017)
- [3] M.R. Plutino, E. Guido, C. Colleoni, G. Rosace, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, 281–291, (2017)
- [4] R. Sharma, A. Kamal, R.K. Mahajan, *Soft Matter*, 12, 1736–1749, (2016)



AICing
2021

