

UNIVERSITÀ
DI PAVIA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE DEL FARMACO

Direttore Chiar.ma Prof.ssa Simona Collina

**LAUREA MAGISTRALE A CICLO UNICO IN
CHIMICA E TECNOLOGIA FARMACEUTICHE**

Idrogel innovativi a base di alginato per la purificazione dell'acqua: rimozione di coloranti

Relatrici: Dott. ssa Weththimuni Maduka Lankani
Prof. ssa Chiara Milanese

Tesi di Laurea Magistrale a Ciclo Unico di
Dimodi Ebelle Reine Laetitia Chabeli

Anno Accademico 2024/2025

To my people, merci pour tout!

Sommario

INTRODUZIONE	6
1.1 L'acqua, contaminazione ambientale e impatto ecosistemico.....	6
1.2 Acqua e requisiti di qualità in ambito farmaceutico	6
1.3 Coloranti organici come contaminanti emergenti	7
1.3.1 Il metilene blu come contaminante modello	7
1.3.2 Applicazione farmacologiche e tossicologiche del metilene blu	8
1.4 Tecnologie tradizionali per il trattamento delle acque reflue	9
1.5 Adsorbimento come strategia di rimozione dei contaminanti	10
1.5.1 Principi e meccanismi dell'adsorbimento	10
1.6 Idrogel polimerici per la depurazione delle acque.....	11
1.6.1 Struttura e proprietà degli idrogel	12
1.7 Alginato come materiale adsorbente.....	12
1.7.1 Struttura chimica e proprietà dell'alginato	12
1.7.2 Reticolazione ionica e modello egg-box	13
1.8 Strategie di miglioramento degli idrogel a base di alginato.....	14
1.8.1 Ingrazione con Polivinilalcol (PVA).....	14
1.8.2 Introduzione di nanoparticelle inorganiche.....	14
1.9 Obiettivo della tesi	15
MATERIALI E METODI	16
2.1 Materiali	16
2.2 Preparazione degli idrogel.....	17
2.2.1 Nomenclatura dei campioni	17
2.2.2 Sintesi.....	17
2.3 Tecniche di caratterizzazione.....	30
2.3.1 Analisi Termogravimetrica (TGA).....	30
2.3.2 Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	32
2.3.3 Diffrazione a raggi X (XRD)	34
2.3.4 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM).....	36
2.3.5 Spettroscopia Infrarossa (IR)	40
2.3.6 Spettroscopia UV	43
2.4 Caratterizzazione	45
2.4.1 SEM-EDS.....	45
2.4.2 FT-IR	69
2.4.3 XRD.....	74
2.4.4 TGA/DTG	77
2.4.5 DSC	84
2.4.6 Conclusione generale comparativa DSC.....	92
2.5 Valutazione dell'efficacia di adsorbimento tramite spettroscopia UV-VIS.....	93
Analisi dei risultati e confronto tra i sistemi	94
3.1 Analisi delle prestazioni di adsorbimento (Stock Solution 100 mg/L).....	94
3.1.1 Analisi della prestazione del campione Ca-Alg	94
3.1.2 Analisi della prestazione del campione Ca-Alg-PVA.....	96

3.1.3 Analisi della prestazione del campione ZnO-Alg-CC	98
3.1.4 Analisi della prestazione del campione ZnO-Alg-PVA	99
3.1.5 Analisi della prestazione del campione Zr-PVA-Alg60%	102
3.1.6 Analisi della prestazione del campione Zr-Alg-PVA60%	103
3.1.7 Analisi della prestazione del campione Zr-PVA-Alg A60%_1	105
3.1.8 Analisi della prestazione del campione Zr-Alg-PVA60%_1	107
3.2 Conclusioni: Identificazione del miglior sistema adsorbente	110
3.2.1 Sinergia e Potenziamiento dell'Adsorbimento	110
3.2.2 Resistenza Meccanica e Integrità Strutturale	110
3.2.3 Stabilità Biologica e Conservazione	110
3.3 Analisi del campione Ca-Alg in soluzione madre di MB a 500mg/L	111
3.4 analisi del campione Ca-Alg-PVA in soluzione di MB a 500mg/L	114
3.5 Analisi del campione ZnO-Alg-CC in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L	117
3.6 Analisi del campione ZnO-Alg-PVA in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L	121
3.7 Analisi del campione Zr-PVA-Alg60% in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L	125
3.8 Analisi del campione Zr-Alg-PVA60% in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L	128
3.9 Analisi del campione Zr-PVA-Alg60%_1 in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L	131
3.10 Analisi del campione Zr-Alg-PVA60% in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L	133
CONCLUSIONE	135
4.1 Sinergia Morfologica e Diffusiva	135
4.2 Il Ruolo del PVA e della Stabilità Meccanica	135
4.3 Identificazione del Sistema Ottimale: ZnO-Alg-CC	135
4.4 Considerazioni Finali e Sviluppi Futuri	136

ABSTRACT

This thesis focuses on the development, characterization, and performance evaluation of hybrid hydrogel systems based on sodium alginate and polyvinyl alcohol (PVA) for potential water remediation applications. The main objective of the study was to design and investigate efficient adsorbent materials for the removal of Methylene Blue (MB), selected as a model cationic dye, from aqueous solutions.

The research was structured around the systematic evaluation of three main variables: polymeric composition, inorganic filler incorporation (namely Zinc Oxide, ZnO, and Zirconium, Zr), and macroscopic morphology of the hydrogels (spherical beads versus fibrous structures). To establish structure–property relationships, the prepared materials were extensively characterized from a morphological, thermal, and structural point of view, in order to correlate the internal network architecture with their adsorption behavior.

The results demonstrated that the incorporation of PVA played a key role in improving the mechanical resistance, cohesion, and overall structural stability of the hydrogels, thereby enhancing their suitability for repeated adsorption cycles. From a morphological perspective, fibrous systems generally exhibited more favorable adsorption behavior than spherical counterparts, due to their higher surface-to-volume ratio, improved accessibility of active sites, and reduced mass transfer limitations.

Among all the investigated formulations, the ZnO-Alg-CC system (calcium-crosslinked alginate containing ZnO) emerged as the most effective adsorbent. This formulation showed the highest degree of functional robustness, maintaining excellent adsorption performance and high adsorption capacity (Q_e) not only under standard testing conditions (100 mg/L) but also under more demanding high-concentration stress conditions (500 mg/L). This behavior confirmed the material's strong reliability and adsorption efficiency over a wide concentration range.

In addition to its superior adsorption performance, the presence of ZnO also provided an important functional advantage related to the biological stability of the material. In particular, the ZnO-containing systems showed improved resistance to biological degradation, bacterial proliferation, and mold formation during storage, representing a highly relevant feature for potential real-world environmental applications.

Overall, this work identifies the ZnO-Alg-CC hybrid hydrogel as the most promising material among the developed systems, combining high adsorption efficiency, mechanical durability, structural robustness, reusability, and enhanced biological stability. Future research will be directed toward validating these materials under continuous flow conditions, in the presence of multi-component pollutant mixtures, and in scenarios more representative of real industrial wastewater treatment.

INTRODUZIONE

1.1 L'acqua, contaminazione ambientale e impatto ecosistemico

L'acqua rappresenta una risorsa fondamentale per la vita e per lo sviluppo delle attività umane. Essa costituisce un elemento essenziale per il mantenimento degli ecosistemi naturali e svolge un ruolo cruciale in numerosi ambiti della vita quotidiana, dalle attività domestiche ai processi industriali più complessi. Le sue peculiari proprietà chimico-fisiche, tra cui l'elevata polarità, la capacità di formare legami a idrogeno e l'elevato potere solvente nei confronti di numerose sostanze organiche e inorganiche, rendono l'acqua un mezzo fondamentale per lo svolgimento di molte reazioni chimiche e biologiche. Proprio questa capacità di solubilizzare una grande varietà di composti fa sì che l'acqua possa facilmente diventare un veicolo di contaminanti provenienti da attività antropiche.

La crescente industrializzazione e l'espansione delle attività produttive hanno infatti determinato un progressivo aumento del rilascio di sostanze contaminanti nelle risorse idriche, rendendo la tutela della qualità delle acque una delle principali sfide ambientali della società contemporanea. Le acque reflue industriali possono contenere un'ampia varietà di composti chimici, tra cui metalli pesanti, solventi organici, composti farmaceutici, pesticidi e coloranti sintetici (1). La presenza di tali sostanze può alterare significativamente le caratteristiche chimiche e biologiche dei corpi idrici, compromettendo gli equilibri degli ecosistemi acquatici accumulandosi ad esempio nei sedimenti o essere assorbiti dagli organismi acquatici, dando origine a fenomeni di bioaccumulo lungo la catena trofica (1). Di conseguenza, sostanze tossiche presenti inizialmente a basse concentrazioni nell'acqua possono progressivamente concentrarsi negli organismi viventi, fino a raggiungere livelli potenzialmente pericolosi per gli ecosistemi e per la salute dell'uomo. Quindi, il controllo e il trattamento delle acque contaminate rivestono un'importanza fondamentale per garantire la salvaguardia dell'ambiente e l'utilizzo sostenibile delle risorse idriche.

1.2 Acqua e requisiti di qualità in ambito farmaceutico

Oltre al loro impatto ambientale, le risorse idriche rivestono un ruolo di primaria importanza anche in ambito industriale. L'acqua viene infatti utilizzata in numerosi processi produttivi come solvente, mezzo di reazione, agente di lavaggio o componente di formulazioni industriali. In particolare, nel settore farmaceutico l'acqua rappresenta una delle materie prime più utilizzate e la sua qualità deve essere attentamente controllata per garantire la sicurezza e l'efficacia dei prodotti medicinali. L'acqua viene impiegata nella sintesi di principi attivi, nella preparazione di soluzioni e sospensioni farmaceutiche, nelle operazioni di purificazione nelle procedure di lavaggio delle apparecchiature di produzione e nella produzione di vapore per la sterilizzazione dei campioni.

La presenza di contaminanti che possono essere di natura chimica, microbiologica o particellare può compromettere la qualità e la stabilità dei medicinali, influenzando negativamente le caratteristiche dei prodotti finali. Per questo motivo, la produzione e l'utilizzo dell'acqua nell'industria farmaceutica sono regolati da requisiti rigorosi stabiliti dalle principali farmacopee internazionali, tra cui la Farmacopea Europea, la United States Pharmacopeia e la Farmacopea Giapponese. In funzione del livello di purezza richiesto e delle applicazioni previste, è possibile distinguere diverse tipologie di acqua farmaceutica, tra cui l'acqua purificata, l'acqua altamente purificata e l'acqua per preparazioni iniettabili. Ciascuna di queste categorie deve rispettare specifici parametri chimici, microbiologici e fisici ed essere ottenuta attraverso opportuni processi di trattamento, quali filtrazione, osmosi inversa, deionizzazione o distillazione.

Parallelamente al controllo della qualità dell'acqua utilizzata nei processi produttivi, risulta fondamentale gestire in maniera appropriata anche le acque reflue generate dalle attività industriali.

Prima di essere rilasciate nell'ambiente, tali acque devono essere sottoposte a opportuni trattamenti di depurazione al fine di ridurre la concentrazione di contaminanti e minimizzare l'impatto sugli ecosistemi circostanti. La gestione sostenibile delle acque reflue rappresenta pertanto un aspetto centrale nelle strategie di protezione ambientale e nello sviluppo di tecnologie industriali più sostenibili.

Per comprendere l'importanza dello sviluppo di nuovi materiali adsorbenti, è necessario confrontare le capacità di purificazione dei sistemi attuali con gli standard richiesti a livello normativo. La Tabella 1 riassume i requisiti di qualità che i processi di trattamento delle acque devono garantire per l'utilizzo in ambito farmaceutico.

Tabella 1. I limiti riportati in tabella sono conformi agli standard stabiliti da *European pharmacopoeia (Ph.Eur.) 11a Edizione*

Parametro	Acqua Purificata (PW)	Acqua per Preparazioni Iniettabili (WFI)
Conducibilità (a 25°C)	≤ 1.3 μS/cm	≤ 1.3 μS/cm
TOC (Carbonio Organico Totale)	≤ 0.5 mg/L (500ppb)	≤ 0.5 mg/L (500ppb)
Carica Batterica Totale (TAMC)	≤ 100 CFU/mL	≤ 10 CFU/100 mL
Endotossine Batteriche	Non richiesto	< 0.25 IU/mL
Nitrati	≤ 0.2 ppm	≤ 0.2 ppm
Metalli Pesanti	≤ 0.1 ppm	≤ 0.1 ppm

Il rispetto di questi parametri, in particolare la bassa conducibilità e il contenuto limitato di Carbonio Organico Totale (TOC), è fondamentale per garantire l'assenza di contaminanti che potrebbero interagire con i principi attivi o compromettere la stabilità delle formulazioni.

1.3 Coloranti organici come contaminanti emergenti

Tra i diversi contaminanti presenti nelle acque reflue industriali, i coloranti sintetici rivestono un ruolo di particolare interesse. Questi composti sono ampiamente utilizzati in numerosi settori produttivi, tra cui l'industria tessile, cartaria, cosmetica e farmaceutica. Durante i processi di lavorazione, una parte significativa dei coloranti impiegati può quindi essere rilasciata nelle acque reflue.

I coloranti organici sono spesso caratterizzati da strutture chimiche complesse, da una notevole stabilità chimica e persistenza nell'ambiente (2).

La presenza di coloranti nelle acque può determinare diversi effetti negativi. Anche a basse concentrazioni, tali composti possono conferire una colorazione visibile all'acqua, riducendo la penetrazione della luce nei corpi idrici e interferendo con i processi fotosintetici degli organismi acquatici (2). Inoltre, alcuni coloranti possono presentare proprietà tossiche, mutagene o cancerogene, rappresentando un potenziale rischio per la salute degli organismi viventi. Per questi motivi, la loro rimozione rappresenta un obiettivo di grande interesse nel campo della depurazione ambientale.

1.3.1 Il metilene blu come contaminante modello

Tra i coloranti maggiormente studiati in ambito scientifico vi è il metilene blu (Figura 1), un colorante cationico appartenente alla famiglia delle fenotiazine. Dal punto di vista chimico, il metilene blu è

caratterizzato da una struttura aromatica eterociclica contenente atomi di azoto e zolfo e da una carica positiva in soluzione acquosa (2). Questa molecola è frequentemente utilizzata come contaminante modello negli studi di adsorbimento, poiché consente di investigare in maniera sistematica i meccanismi di interazione tra contaminante e materiale adsorbente(2). Inoltre, la sua elevata stabilità chimica e la facilità di quantificazione mediante tecniche spettrofotometriche ne fanno uno strumento particolarmente adatto per la valutazione delle prestazioni di nuovi materiali per la purificazione delle acque.

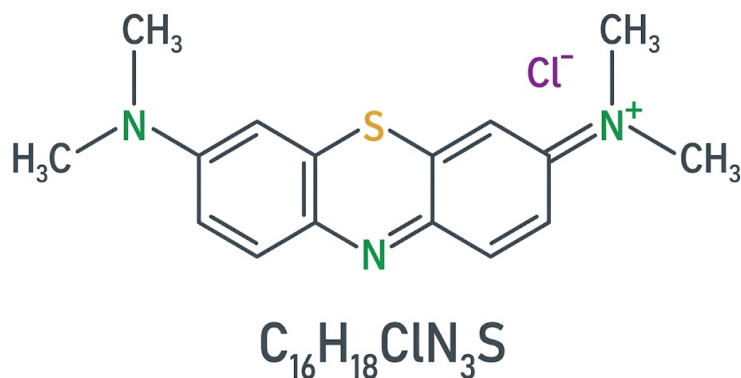


Figura 1.struttura chimica del metilene blu

1.3.2 Applicazione farmacologiche e tossicologiche del metilene blu

Oltre al suo impiego come colorante industriale, il metilene blu presenta anche applicazioni in ambito medico e farmacologico. In particolare, esso viene utilizzato nel trattamento della metaemoglobinemia, una condizione patologica caratterizzata dall'ossidazione del ferro dell'emoglobina dalla forma ferrosa alla forma ferrica, che impedisce il corretto trasporto dell'ossigeno nel sangue.(3)

In questo contesto, il metilene blu agisce come agente riducente, favorendo la conversione della metaemoglobina nella forma funzionale di emoglobina attraverso meccanismi redox mediati dal sistema NADPH-dipendente (Figura 2) (3).

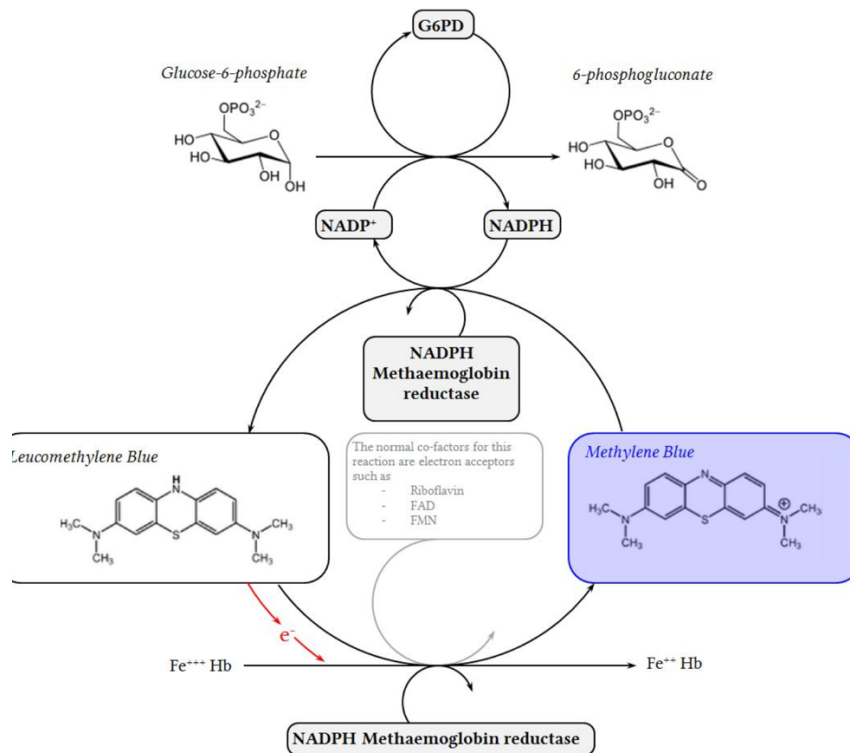


Figura 2. meccanismo di riduzione del metilene blu

Nonostante i potenziali effetti terapeutici, l'esposizione a concentrazioni elevate di metilene blu può provocare effetti tossici, tra cui disturbi gastrointestinali, irritazioni dei tessuti e fenomeni di anemia emolitica in soggetti con deficit dell'enzima glucosio-6-fosfato deidrogenasi. Questo viene a rafforzare l'impatto della presenza di questo composto nelle acque reflue rappresentando pertanto una problematica di rilevanza sia ambientale sia sanitaria(4).

1.4 Tecnologie tradizionali per il trattamento delle acque reflue

Nel corso degli anni, sono pertanto stati sviluppati diversi approcci per il trattamento delle acque contaminate.

Tra i principali si annoverano:

- processi elettrochimici
- tecniche di fotocatalisi
- biodegradazione
- separazione mediante membrane
- adsorbimento (1)

Questi metodi hanno dimostrato una certa efficacia, ma presentano anche importanti limitazioni.

I processi elettrochimici e la fotocatalisi, ad esempio, richiedono un elevato apporto energetico e condizioni operative controllate. Le tecniche di biodegradazione, pur essendo ecocompatibili, risultano spesso lente e inefficaci nei confronti di contaminanti altamente stabili. I sistemi a membrana, invece, (in particolare nanofiltrazione) hanno suscitato un crescente interesse grazie alla loro elevata efficienza di separazione e alla possibilità di recuperare simultaneamente coloranti e Sali dalle acque reflue. Tuttavia, questo comporta una mancanza di selettività con conseguente riduzione della purezza dei composti recuperati. Tali sistemi soffrono frequentemente anche di fenomeni di

fouling dovuti alla deposizione di contaminanti sulla superficie o all'interno dei pori della membrana, compromettendone le prestazioni e aumentando i costi di manutenzione (5).

Un ulteriore limite è rappresentato dalla natura spesso idrofobica dei materiali utilizzati, che favorisce l'accumulo di sostanze organiche e riduce la stabilità operativa nel tempo.

1.5 Adsorbimento come strategia di rimozione dei contaminanti

Tali problematiche hanno portato la ricerca verso nuove soluzioni; tra le varie tecniche disponibili, l'adsorbimento si è affermato come uno dei metodi più promettenti grazie alla sua semplicità operativa, alla sua elevata efficienza e alla possibilità di utilizzare materiali adsorbenti relativamente economici (1).

1.5.1 Principi e meccanismi dell'adsorbimento

Il processo di adsorbimento si basa sull'accumulo di molecole o ioni sulla superficie di un materiale solido attraverso interazioni di natura fisica o chimica (1). L'efficienza del processo dipende da diversi fattori, tra cui l'area superficiale del materiale, la sua porosità e la presenza di gruppi funzionali in grado di interagire con le molecole del contaminante.

Nel caso dell'adsorbimento fisico, la struttura elettronica delle specie coinvolte non subisce modifiche significative. Il processo è governato da diverse interazioni, tra cui:

- scambio ionico, che comporta la sostituzione tra ioni presenti nella soluzione e quelli legati alla superficie dell'adsorbente
- chelazione, che implica la formazione di complessi stabili tra ioni metallici e ligandi contenenti più siti di coordinazione
- interazioni elettrostatiche, fondamentali nel determinare la selettività del processo

Accanto all'adsorbimento, sono stati studiati anche altri meccanismi.

La riduzione chimica consente la trasformazione degli ioni metallici in forme meno solubili, che precipitano sulla superficie dell'adsorbente(6). Tuttavia, questo processo comporta il consumo irreversibile dei siti attivi, riducendo l'efficienza del materiale nei cicli successivi e rendendo difficile il recupero dei metalli.

Un'ulteriore strategia è rappresentata dalla riduzione fotocatalitica, in cui materiali fotosensibili generano elettroni sotto irraggiamento luminoso, favorendo la trasformazione degli inquinanti. Alcuni materiali a base di biomassa, come quelli derivati dall'alginato, sono in grado di ridurre ioni metallici grazie alla presenza di gruppi ossidrilici.

Tuttavia, questo processo è fortemente dipendente dalla presenza di luce, in particolare nella regione ultravioletta, e non avviene in condizioni di buio, limitandone l'applicabilità pratica (7).

Nonostante i progressi ottenuti, i metodi tradizionali presentano numerose criticità:

- elevati costi operativi
- consumo energetico significativo
- complessità dei processi
- difficoltà nel recupero dei materiali
- possibile generazione di inquinamento secondario

1.6 Idrogel polimerici per la depurazione delle acque

Queste limitazioni hanno spinto la comunità scientifica a ricercare materiali alternativi più efficienti e sostenibili.

In questo contesto, gli idrogel polimerici rappresentano una classe di materiali particolarmente interessante e un'alternativa valida ai metodi tradizionali. Ma partiamo dal capire cos'è un gel: Un gel può essere descritto come un sistema colloidale a due componenti, in cui un'impalcatura solida tridimensionale (fase continua) accoglie al suo interno un solvente (fase dispersa). La natura bifasica di tale materiale deriva proprio dalla coesistenza di queste due entità: la rete solida impedisce al fluido di scorrere liberamente, mentre il liquido, agendo tramite la tensione superficiale, sostiene il reticolo poroso evitandone il collasso strutturale.

A livello microscopico, l'organizzazione strutturale origina dall'interazione tra le macromolecole e il mezzo disperdente. Inizialmente, i monomeri o i polimeri si aggregano in lunghe strutture filamentose che, intrecciandosi, generano un'impalcatura semirigida capace di compartimentalizzare le molecole di solvente.

La distinzione principale tra i gel si basa sulla natura delle giunzioni che stabilizzano il network:

- Gel Chimici: Sono caratterizzati da una rete irreversibile formata da legami covalenti (cross-linking chimico) tra le catene polimeriche, che conferisce un'elevata stabilità meccanica e termica.
- Gel Fisici: In questo caso, la coesione del sistema è garantita da interazioni intermolecolari deboli, quali forze di Van der Waals, legami a idrogeno o attrazioni elettrostatiche. Questi sistemi sono spesso reversibili e vengono ulteriormente classificati in "forti" o "deboli" in funzione della stabilità e dell'energia dei legami coinvolti.

La differente architettura tridimensionale che caratterizza queste due classi di materiali è schematizzata nella configurazione 3D riportata in Figura 3.

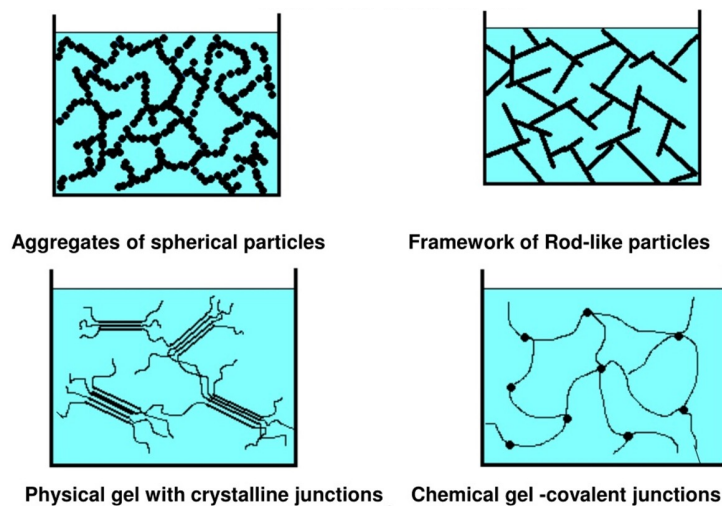


Figura 3. Rappresentazione schematica della struttura tridimensionale di diverse forme di gel e un gel fisico (stabilizzato da interazioni intermolecolari deboli) e un gel chimico (caratterizzato da cross-linking covalente)

All'interno di questa classificazione, una posizione di rilievo è quindi occupata dagli idrogel polimerici, che si distinguono per la loro spiccata affinità verso i mezzi acquosi.

1.6.1 Struttura e proprietà degli idrogel

Questi materiali sono costituiti da network tridimensionali capaci di rigonfiarsi (*swelling*), trattenendo al proprio interno quantità d'acqua considerevoli senza tuttavia perdere l'integrità strutturale (8). Grazie a tali caratteristiche, unite alla loro struttura altamente porosa e alla presenza di gruppi funzionali lungo le catene polimeriche, questi materiali possono interagire efficacemente con diverse tipologie di contaminanti presenti in soluzione.

Gli idrogel presentano inoltre vantaggi operativi cruciali: elevata capacità adsorbente, buona stabilità chimica, possibilità di modificazione strutturale, facilità di recupero e riutilizzo (8).

1.7 Alginato come materiale adsorbente

Tra i polimeri naturali maggiormente studiati per la preparazione di idrogel adsorbenti riveste particolare interesse l'alginato, un polisaccaride anionico estratto principalmente da alghe brune.

1.7.1 Struttura chimica e proprietà dell'alginato

In Figura 4, è riportata la struttura dell'alginato che è costituito da unità di acido β -D-mannuronico (M) e α -L-guluronico (G) legate tra loro mediante legami glicosidici (9). La presenza di gruppi carbossilato lungo la catena polimerica conferisce al materiale una natura polianionica e la capacità di interagire con specie cariche presenti in soluzione, rendendolo particolarmente adatto per la rimozione di contaminanti cationici. Una proprietà fondamentale dell'alginato è la sua capacità di formare idrogel mediante reticolazione ionica in presenza di cationi bivalenti, come il calcio.

Questo processo porta alla formazione di una rete tridimensionale stabile descritta dal modello strutturale noto come "egg-box", in cui gli ioni Ca^{2+} fungono da ponti tra le catene polimeriche (9). La struttura risultante presenta una significativa porosità e una buona stabilità in ambiente acquoso.

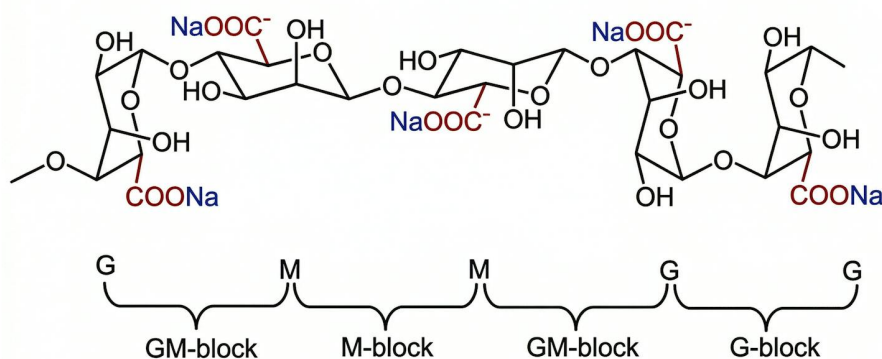


Figura 4: struttura chimica del sodio alginato

Oltre alle eccellenti proprietà adsorbenti finora descritte, la versatilità dell'alginato è testimoniata dal suo ampio impiego in molteplici settori d'avanguardia. In ambito biomedico, ad esempio, l'alginato è ampiamente utilizzato per la fabbricazione di idrogel per il wound dressing (10). Grazie alla sua capacità di mantenere un microambiente umido e di favorire lo scambio gassoso, esso accelera i

processi di guarigione delle ferite. Inoltre, la sua somiglianza strutturale con la matrice extracellulare lo rende un materiale d'elezione per la creazione di scaffold tridimensionali per la rigenerazione tissutale e la crescita cellulare.

La sua sensibilità alle variazioni di pH e la facilità di reticolazione ionotropica con ioni bivalenti (come il calcio) permettono la sintesi di micro- e nanoparticelle per il rilascio controllato di farmaci (8). Questi sistemi proteggono il principio attivo dall'ambiente gastrico acido, rilasciandolo in modo mirato nel tratto intestinale a seguito del rigonfiamento del network polimerico indotto dal cambio di pH.

Infine, risposta alla necessità di ridurre l'impatto ambientale delle plastiche derivate dal petrolio, l'alginato è impiegato per lo sviluppo di film e membrane biodegradabili per il confezionamento alimentare. Tali membrane presentano eccellenti proprietà barriera all'ossigeno e possono essere additivate con agenti antimicrobici. In ambito alimentare, l'alginato è inoltre un additivo consolidato (E401) con funzioni addensanti e stabilizzanti(11).

Il settore della purificazione delle acque, fulcro del presente lavoro di tesi, sfrutta l'alginato come efficiente adsorbente. Oltre alla rimozione di coloranti organici (come il Blu di Metilene), l'alginato è estremamente efficace nella cattura di metalli pesanti (quali piombo, rame e cadmio) presenti nei reflui industriali (9). La presenza di gruppi carbossilici e ossidrilici lungo le catene polimeriche permette infatti la formazione di complessi di coordinazione stabili, rendendo questi idrogel strumenti potenti per la bonifica ambientale.

1.7.2 Reticolazione ionica e modello egg-box

Nonostante le numerose proprietà vantaggiose, gli idrogel di alginato puro presentano alcune limitazioni, tra cui una ridotta stabilità meccanica e una marcata tendenza al rigonfiamento (swelling) in ambiente acquoso. Tale comportamento è legato alla struttura reticolata di tipo “egg-box” (Figura 5), formata dalla coordinazione degli ioni Ca^{2+} con i gruppi carbossilato, e risulta ulteriormente accentuato in presenza di elettroliti, che possono indebolire le interazioni ioniche e favorire la diffusione dell'acqua all'interno della matrice.

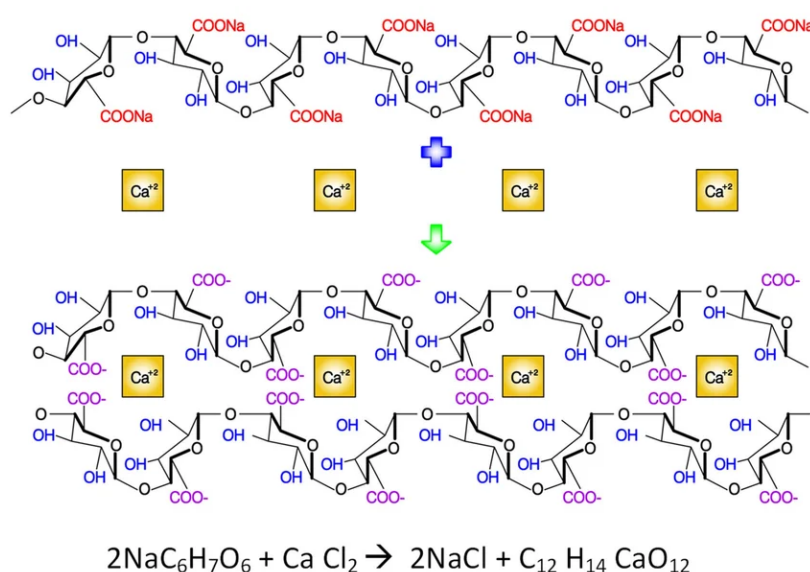


Figura 5: struttura illustrante la formazione del modello egg-box

1.8 Strategie di miglioramento degli idrogel a base di alginato

Per superare tali limiti, negli ultimi anni sono stati sviluppati sistemi compositi nei quali l'alginato viene combinato con altri polimeri o con materiali nanostrutturati (5).

1.8.1 Ingrazione con Polivinilalcol (PVA)

Tra i polimeri maggiormente utilizzati in combinazione con l'alginato vi è il polivinil alcol (PVA), un polimero idrofilo caratterizzato da buona stabilità chimica, elevata resistenza meccanica e capacità di formare legami idrogeno con altri polimeri (8).

La combinazione di alginato e PVA consente la formazione di idrogel a doppia rete, nei quali due reti polimeriche interpenetranti contribuiscono a migliorare la stabilità strutturale e le proprietà meccaniche del materiale.

1.8.2 Introduzione di nanoparticelle inorganiche

Un ulteriore miglioramento delle proprietà degli idrogel può essere ottenuto mediante l'introduzione di nanoparticelle inorganiche all'interno della matrice polimerica (8). L'incorporazione di nanoparticelle consente di aumentare l'area superficiale del materiale e di introdurre nuovi siti attivi per l'adsorbimento dei contaminanti. In particolare, gli ossidi metallici rappresentano una classe di materiali di grande interesse nel campo della depurazione delle acque. In generale, le nanoparticelle, quali ZnO e materiali a base di zirconio presentano proprietà di elevata stabilità chimica, attività fotocatalitica e azione antibatterica, oltre a costi contenuti e bassa tossicità. In figura 6 si può notare la presenza di siti attivi (-OH) caratteristici di questi materiali (12,13).

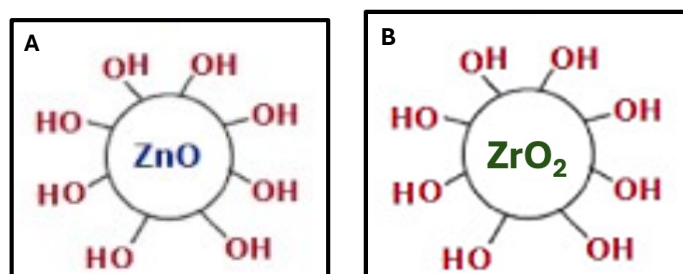


Figura 6. illustrazione struttura chimica delle nanoparticelle: (A) ZnO e (B) ZrO₂

Tuttavia, tali nanomateriali tendono ad aggregarsi a causa dell'elevato rapporto superficie/volume, influenzando negativamente le prestazioni del materiale e la compatibilità con la matrice polimerica.

Per ovviare a questa limitazione, è possibile ricorrere a strategie di funzionalizzazione superficiale, come la carbossilazione, che consente di migliorare la dispersione delle nanoparticelle e l'adesione interfacciale con il polimero, riducendo i fenomeni di aggregazione.

L'integrazione di nanoparticelle di ossidi metallici in matrici polimeriche a base di alginato e di PVA consente quindi di ottenere idrogel nanocompositi caratterizzati da elevata porosità, buona stabilità meccanica e numerosi siti attivi per l'interazione con le molecole di contaminante.

Alla luce di queste considerazioni, lo sviluppo di nuovi materiali adsorbenti a base di idrogel rappresenta una strategia promettente per il trattamento delle acque contaminate.

1.9 Obiettivo della tesi

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è lo sviluppo e la caratterizzazione di nuovi idrogel a base di alginato per applicazioni nella depurazione di acque reflue industriali, con particolare riferimento ai settori farmaceutico e alimentare. A tal fine, la struttura dell'alginato di sodio è stata modificata mediante l'incorporazione di nanoparticelle di ossidi metallici, quali ZnO e ZrO₂, seguita da processi di reticolazione ionica, con l'obiettivo di ottenere materiali con proprietà strutturali e funzionali migliorate.

Gli idrogel ottenuti sono stati sottoposti a una caratterizzazione chimico-fisica completa, mediante tecniche analitiche quali analisi termogravimetrica (TGA), calorimetria differenziale a scansione (DSC), diffrazione a raggi X su polveri (XRPD), microscopia elettronica a scansione accoppiata a microanalisi EDS (SEM-EDS) e spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR).

Infine, le prestazioni adsorbenti dei materiali sviluppati sono state valutate attraverso prove di rimozione del colorante Blu di Metilene (MB), impiegato come inquinante modello per sistemi acquosi contaminati, monitorando la variazione di concentrazione mediante spettroscopia UV-Vis. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi a un sistema di riferimento costituito da alginato di calcio (Ca-alginato), al fine di evidenziare l'effetto delle modifiche introdotte sulle proprietà adsorbenti degli idrogel.

MATERIALI E METODI

2.1 Materiali

- Sodio alginato in polvere: prodotta negli Stati Uniti d'America, acquistata dall'azienda Sigma-Aldrich; MM=110 kDa, viscosità media:2200 cps in 2% di acqua a T=25 °C
- Polivinil alcol in polvere: prodotta negli Stati Uniti d'America, acquistata dall'azienda Sigma-Aldrich; MM= 146,000-186,000 g/mol, idrolizzato al 99%
- Zinco Ossido in polvere: prodotta negli Stati Uniti d'America, acquistata dall'azienda Sigma-Aldrich; MM= 81.39 g/mol, purezza $\geq 97\%$, dimensione delle particelle <100 nm
- Biossido di Zirconio in polvere: prodotta negli Stati Uniti d'America, acquistata dall'azienda Sigma-Aldrich; MM= 123,22 g/mol, dimensione delle particelle <100 nm
- Metilene blu in polvere: prodotta negli Stati Uniti d'America, acquistata dall'azienda Sigma-Aldrich; MM= 319.85 g/mol, grado di purezza $\geq 82\%$
- Acqua distillata
- Calcio cloruro in polvere: prodotta negli Stati Uniti d'America, acquistata dall'azienda Sigma-Aldrich; MM= 110,98 g/mol, anidro, granulare, $\leq 7,0$ mm, purezza $\geq 93,0\%$
- Cloroacetato di sodio in polvere: MM= 116,48 g/mol, purezza $\geq 98\%$
- Acido borico in polvere: MM= 61,83 g/mol, polvere, purezza $\geq 99,5\%$
- Idrossido di sodio (NaOH): MM= 40,00 g/mol, pellet, purezza $\geq 97,0\%$
- Acido cloridrico (HCl): MM= 36,46 g/mol, concentrazione 37%, liquido

2.2 Preparazione degli idrogel

In questo capitolo viene delineato il protocollo sperimentale seguito per la preparazione delle matrici polimeriche oggetto della presente indagine. Nello specifico, tutti i sistemi sviluppati, prevedono l'impiego del calcio cloruro e talvolta, acido borico in qualità di agente reticolante (crosslinker); la composizione e la nomenclatura di tali idrogel sono dettagliate di seguito. Per ragioni di sintesi ed espositiva, nel prosieguo della discussione si farà riferimento a queste formulazioni esclusivamente mediante gli acronimi qui assegnati.

2.2.1 Nomenclatura dei campioni

Ca-Alg: film di alginato di sodio reticolati con Ca^{2+}

Ca-Alg-PVA: film di alginato di sodio con PVA cross-linked con Ca^{2+}

ZnO-Alg-CC: film idrogel a base di alginato di sodio contenenti nanoparticelle di ossido di zinco (ZnO) carbossilate, reticolati ionicamente mediante coordinazione con Ca^{2+}

ZnO-Alg-PVA: film idrogel a base di alginato di sodio contenenti nanoparticelle di ZnO non funzionalizzate, reticolati ionicamente mediante coordinazione con Ca^{2+}

Zr-PVA-Alg60%: sfere di idrogel a base di alginato di sodio, caricate con PVA (rapporto 60/40) e nanoparticelle di ZrO_2 non funzionalizzate, reticolate ionicamente mediante coordinazione con cationi calcio e anioni borato

Zr-Alg-PVA60%: sfere di idrogel a base di alginato di sodio, caricate con PVA (rapporto 40/60) e nanoparticelle di ZrO_2 non funzionalizzate, reticolate ionicamente mediante coordinazione con cationi calcio e anioni borato

Zr-PVA-Alg60%_1: fibre di idrogel a base di alginato di sodio, caricate con PVA (rapporto 60/40) e nanoparticelle di ZrO_2 non funzionalizzate, reticolate ionicamente mediante coordinazione con cationi calcio e anioni borato

Zr-Alg-PVA60%_1: fibre di idrogel a base di alginato di sodio, caricate con PVA (rapporto 40/60) e nanoparticelle di ZrO_2 non funzionalizzate, reticolate ionicamente mediante coordinazione con cationi calcio e anioni borato

Di seguito vi è la sintesi dettagliata seguita da figura illustrativa degli stessi.

2.2.2 Sintesi

1. Ca-Alg

È stato sintetizzato un gel a base di alginato di calcio utilizzando alginato di sodio come precursore, al fine di ottenere il materiale di riferimento.

In una prima fase, una soluzione acquosa di alginato di sodio al 2% (p/v) è stata preparata sciogliendo il polimero in 10,0 mL di acqua deionizzata, sotto agitazione magnetica a 300 rpm e a una temperatura di 50 °C per 20 minuti, fino a completa solubilizzazione e formazione di un sistema omogeneo.

Una volta ottenuta la soluzione, questa è stata colata su un supporto idoneo, in modo da ottenere un gel con spessore e forma controllati.

Successivamente, il film sottile ottenuto è stato imbibito con una soluzione acquosa di cloruro di calcio (CaCl_2 al 2% p/v) come agente reticolante precedentemente preparata pesando 5,0 g di cloruro di calcio mediante bilancia analitica e successivamente trasferendoli in un matraccio tarato da 250,0 mL. Il solido è stato quindi disciolto in acqua deionizzata, portando a volume fino al segno di taratura, al fine di ottenere una soluzione omogenea.

La soluzione è stata mantenuta sotto agitazione fino a completa dissoluzione del sale, garantendo così una distribuzione uniforme degli ioni Ca^{2+} , fondamentali per il successivo processo di reticolazione dell'alginato, fino a completa copertura della superficie. Il sistema è stato lasciato a riposo per circa 15 minuti, al fine di consentire il processo di reticolazione ionica (crosslinking).

Per garantire una reticolazione uniforme su entrambe le superfici, il gel è stato quindi ribaltato, permettendo l'esposizione della parte opposta alla soluzione di CaCl_2 , per ulteriori 20 minuti.

Al termine del processo di reticolazione, la soluzione in eccesso è stata rimossa e il gel ottenuto è stato sottoposto a tre cicli di lavaggio con acqua deionizzata, al fine di eliminare il cloruro di calcio non reagito.

Il meccanismo di formazione del gel si basa su un processo di scambio ionico, in cui gli ioni sodio (Na^+) presenti nell'alginato vengono sostituiti dagli ioni calcio (Ca^{2+}), dando origine a una rete tridimensionale reticolata secondo il modello "egg-box" (Figure 7).

La formazione di un film sottile consente un controllo più uniforme del processo di reticolazione, riducendo la formazione di gradienti strutturali all'interno del materiale e migliorando la distribuzione dei siti attivi e ovviando quindi alla formazione del sistema "egg-box" illustrato in Figura 8. Ciò si traduce in una maggiore accessibilità dei gruppi funzionali e in una riduzione degli effetti negativi associati al rigonfiamento della matrice polimerica.

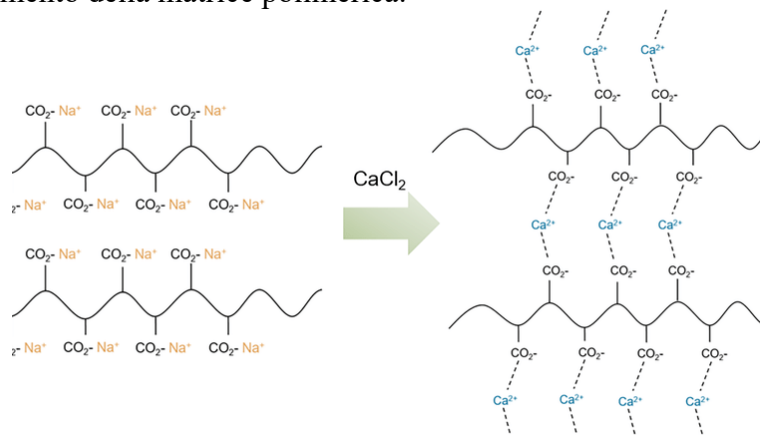


Figura 7. struttura generale della reazione di crosslinking con ione Ca^{2+} evitando la formazione egg-box

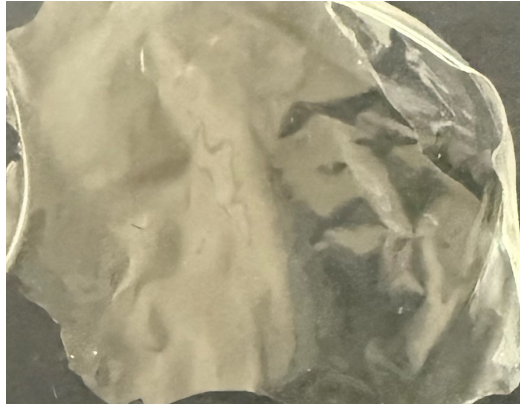


Figura 8. Immagine del prodotto della sintesi di Ca-Alg

2. Ca-Alg-PVA

Al fine di ottimizzare le prestazioni strutturali e le proprietà meccaniche rispetto alle matrici di solo alginato, è stato sviluppato un sistema idrogelico ibrido combinando alginato di sodio e alcol polivinilico (PVA). Il procedimento di sintesi è stato articolato nelle seguenti fasi:

- Preparazione delle Soluzioni Polimeriche

Inizialmente, sono state allestite separatamente le due fasi polimeriche in acqua deionizzata:

Fase Alginato: Una soluzione al 2% (p/v) è stata ottenuta solubilizzando 0.2 g di l'alginato di sodio in 10,0 mL di acqua. Il processo è stato condotto sotto costante agitazione magnetica (300 rpm) mantenendo la temperatura a 50 °C per 20 minuti, garantendo la completa omogeneità del sistema.

Fase PVA: Parallelamente, è stata preparata una soluzione di PVA al 3% (p/v) in 3,0 mL di acqua. Date le caratteristiche termiche del polimero, la dissoluzione è stata operata a 90 °C per un intervallo di circa 2 ore (300 rpm), assicurando la totale rottura degli aggregati cristallini del PVA.

- Miscelazione e Formatura

Le due soluzioni trasparenti sono state unite e mantenute in agitazione per ulteriori 20 minuti. Questa fase di blending è stata cruciale per permettere l'intima compenetrazione delle catene polimeriche prima della formatura. La miscela risultante è stata quindi colata su un apposito supporto planare per definire la geometria e lo spessore del manufatto finale.

- Processo di Cross-linking Ionico e Purificazione

La gelificazione del sistema è stata indotta mediante l'esposizione a una soluzione di cloruro di calcio (2% p/v, CaCl₂). L'interazione tra gli ioni bivalenti Ca²⁺ e i gruppi carbossilici dell'alginato ha innescato la formazione di un reticolo tridimensionale. Per assicurare un grado di reticolazione isotropo, il campione è stato capovolto nel bagno di calcio, favorendo la diffusione omogenea degli ioni attraverso l'intero spessore del gel.

La configurazione in forma di film sottile consente un controllo più omogeneo del processo di reticolazione, riducendo i fenomeni di rigonfiamento (swelling) e migliorando la stabilità meccanica e dimensionale del materiale.

Infine, il gel è stato isolato e sottoposto a tre fasi di lavaggio sequenziali in acqua deionizzata. Tale procedura di purificazione è stata fondamentale per allontanare l'eccesso di elettroliti non reagiti e stabilizzare chimicamente il composito prima delle successive caratterizzazioni.

L'introduzione del polivinil alcol (PVA) all'interno della matrice di alginato consente di ottenere un materiale composito con proprietà significativamente migliorate rispetto al gel di solo alginato.

Il PVA è un polimero idrofilo caratterizzato dalla presenza di numerosi gruppi ossidrilici ($-OH$) (Figura 9), in grado di instaurare legami a idrogeno sia con le catene di alginato sia con le molecole d'acqua presenti nel sistema (Figura 10). Questa interazione favorisce la formazione di una rete polimerica interpenetrante, in cui il reticolo ionico dell'alginato si combina con la struttura del PVA.

La presenza del PVA contribuisce a:

- incrementare la resistenza meccanica, riducendo la fragilità tipica degli idrogel di alginato
- migliorare la stabilità strutturale, rendendo il gel meno soggetto a deformazioni e rotture
- aumentare la capacità di ritenzione idrica, grazie alla natura altamente idrofila del PVA
- favorire una maggiore omogeneità del reticolo, migliorando la distribuzione dei siti attivi
- incrementare le interazioni con i contaminanti, grazie ai gruppi funzionali aggiuntivi

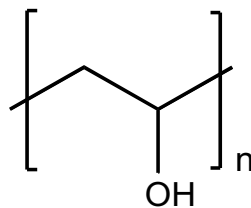


Figura 9. struttura chimica del PVA.



Figura 10. immagine del prodotto della sintesi del film Ca-Alg-PVA

3. ZnO-Alg-CC

è stato sintetizzato un film idrogel a base di sodio alginato PVA con nanoparticelle di zinco ossido carbossilato.

Si è partiti da una sintesi in cui sono stati sciolti 2% (p/v) di sodio alginato (0,2 g) in 10 mL sotto agitazione a temperatura 40 °C per circa 30 minuti.

Le nanoparticelle di ossido di zinco (ZnO) sono state sottoposte a un processo di funzionalizzazione superficiale mediante carbossilazione, al fine di migliorarne la dispersione all'interno della matrice polimerica e favorire l'interazione con l'alginato.

In una prima fase, La carbossilazione delle nanoparticelle di ZnO è stata effettuata mediante riflusso. una quantità pari a 2,333 g di nanoparticelle di ZnO è stata dispersa in una soluzione contenente 30 mL di NaOH 1 mol/L e 300 mL di acqua deionizzata, sotto agitazione magnetica. La sospensione è stata mantenuta in agitazione per 1 ora a temperatura ambiente, seguita da un trattamento a ultrasuoni per 30 minuti, al fine di ottenere una dispersione omogenea delle particelle(12).

Successivamente, sono stati aggiunti 2,92 g di cloroacetato di sodio alla sospensione e la miscela è stata mantenuta sotto agitazione a 110 °C per 4 ore, favorendo la reazione di carbossilazione sulla superficie delle nanoparticelle.

Al termine del trattamento, la sospensione è stata raffreddata a temperatura ambiente e sottoposta a ripetuti lavaggi con acqua deionizzata fino al raggiungimento di pH neutro. Le nanoparticelle funzionalizzate sono state quindi recuperate mediante centrifugazione a 4000 rpm per 30 minuti ed essiccate in stufa sottovuoto a 80 °C per 12 ore, al fine di eliminare eventuali residui e impurità.

Una lieve percentuale di nanoparticelle di ZnO carbossilato (5%, rispetto all'alginato di sodio) così ottenute sono state successivamente utilizzate per la preparazione di idrogel nanocompositi a base di alginato caratterizzato da crosslinking ionico(14). Nelle Figure successive (11,12,13) è possibile osservare una rappresentazione della reazione di sintesi.

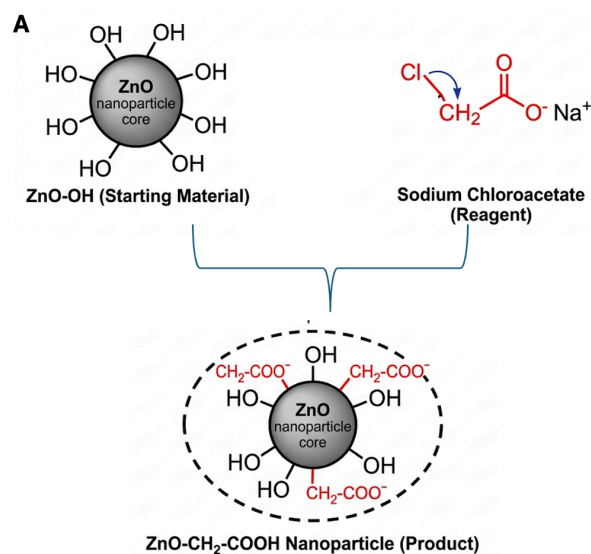


Figura 11. funzionalizzazione della nanoparticella

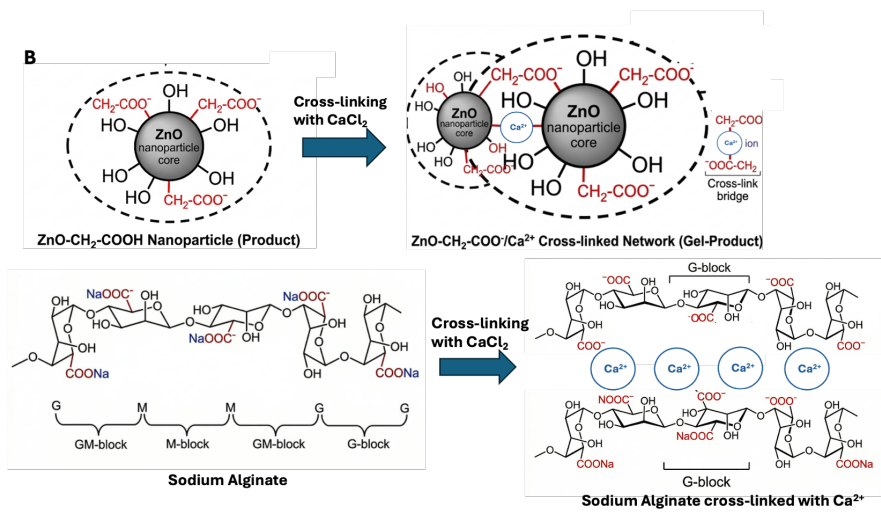


Figura 12. illustrazione schematica della reazione di sintesi del film ZnO-Alg CC

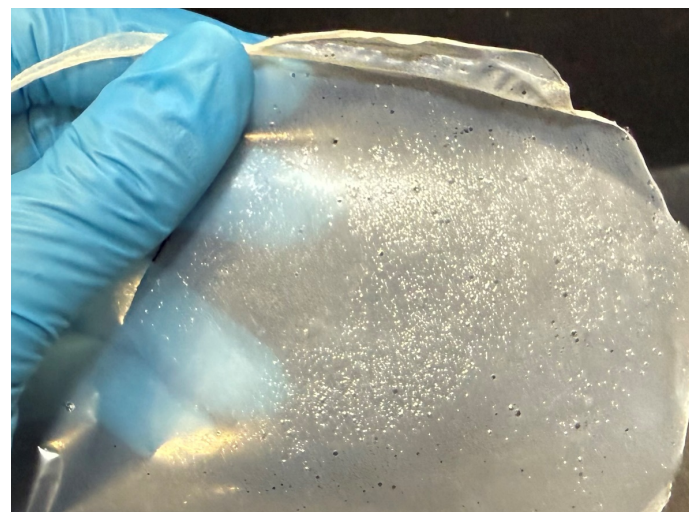


Figura 13. Immagine del prodotto della sintesi di ZnO-Alg CC

4. ZnO-Alg-PVA (Il film gel mostrato nella Figura 14)

La procedura sperimentale è stata finalizzata allo sviluppo di un materiale nanocomposito in cui la matrice polimerica di alginato e PVA funge da *host* per l'incorporazione di nanoparticelle di ossido di zinco (ZnO).

-Preparazione delle Fasi Polimeriche

Il processo ha previsto l'allestimento separato di due precursori in acqua deionizzata:

Matrice di Alginato di Sodio: Preparata al 2% (p/v) in 10,0 mL di acqua. La completa solubilizzazione è stata ottenuta in 20 minuti a 40 °C sotto agitazione magnetica costante (300 rpm).

Fase PVA: Una soluzione al 3% (p/v) è stata preparata in 3,0 mL di acqua, mantenendo il sistema a 90 °C per circa 2 ore (300 rpm) per garantire la totale dissoluzione delle frazioni cristalline del polimero.

- Integrazione delle Nanoparticelle di ZnO (0,2% p/v)

In questa fase critica, è stata introdotta una quantità di ZnO pari a 0,002g. Le nanoparticelle sono state caricate fisicamente nella miscela polimerica assicurando un'elevata dispersione meccanica per prevenire fenomeni di aggregazione.

L'incorporazione è avvenuta attraverso interazioni fisiche (forze di Van der Waals e legami a idrogeno) tra i gruppi funzionali ossidrilici (-OH) delle catene polimeriche e i siti attivi sulla superficie dello ZnO. Questa modalità di loading fisico permette di mantenere le proprietà funzionali delle nanoparticelle senza alterare la struttura chimica covalente della matrice.

- Omogeneizzazione e Formatura

Le soluzioni di alginato, PVA e la sospensione di ZnO sono state miscelate e mantenute sotto agitazione per ulteriori 20 minuti. Una volta ottenuta una dispersione uniforme e viscosa, il materiale è stato colato su un supporto piano per definirne lo spessore e la morfologia.

- Reticolazione Ionica e Consolidamento

Il consolidamento del gel è stato indotto tramite l'aggiunta di una soluzione di cloruro di calcio (CaCl₂). Per garantire un grado di reticolazione isotropo, il gel è stato ribaltato, assicurando una diffusione omogenea degli ioni attraverso l'intera sezione del provino.

A differenza dei gel tradizionali, la conformazione a film sottile limita lo sviluppo della complessa architettura tridimensionale tipica del modello egg-box. La restrizione spaziale imposta dallo spessore micrometrico favorisce un'organizzazione più ordinata e planare delle catene, migliorando l'integrità del composito e l'accessibilità dei siti attivi dello ZnO per l'adsorbimento dei contaminanti.

- Purificazione Finale

Al termine della gelificazione, il materiale è stato isolato e sottoposto a tre cicli di lavaggio con acqua deionizzata. Tale procedura è stata fondamentale per rimuovere l'eccesso di ioni calcio e le particelle di ZnO non perfettamente adese alla superficie, stabilizzando il composito per le successive analisi termiche (DSC/TGA) e di adsorbimento.

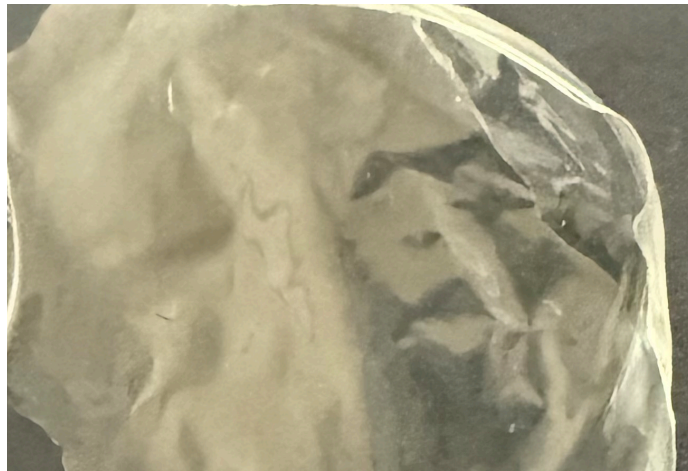


Figura 14. Immagine prodotto da sintesi del film ZnO-Alg-PVA

5. Zr-PVA-Alg60%

Sono state preparate delle sfere a base di calcio alginato con composizione pari a 60% di sodio alginato e 40% di PVA e successiva aggiunta di nanoparticelle di diossido di Zirconio.

Nello specifico, è stato prima sviluppato un gel a doppia rete mediante combinazione di una rete ionicamente reticolata di alginato e una rete polimerica secondaria basata su polivinilalcol. Le sfere di gel a doppia rete CA/PVA sono state ottenute mediante la combinazione di due sistemi polimerici interpenetranti, sfruttando meccanismi di reticolazione ionica (Figura 15).

In primo luogo, è stata preparata una soluzione acquosa (100 mL) di alginato di sodio al 2% (p/v) in peso, mantenuta sotto agitazione per circa 40 minuti a 50 °C in bagno termostato, al fine di garantire la completa solubilizzazione del polimero.

Parallelamente, è stata ottenuta una soluzione di polivinilalcol al 10% (p/v) in peso, mediante dissoluzione in acqua deionizzata (100 mL) sotto agitazione per 3 ore a 90 °C, condizione necessaria per la completa idratazione e solubilizzazione del PVA.

Le due soluzioni sono state successivamente miscelate secondo rapporti prestabiliti, ovvero 60% di Alginato / 40% di PVA, mantenendo l'agitazione a 50 °C per circa un'ora, fino all'ottenimento di una miscela omogenea sodio alginato/PVA. Per eliminare eventuali bolle d'aria intrappolate, la soluzione è stata sottoposta a trattamento ultrasonico per 30 minuti. È stata poi aggiunta una quantità pari al 2% (p/p) (rispetto all'alginato) di diossido di biossido di zirconio (ZrO_2).

La soluzione risultante è stata quindi estrusa pipettando a mano con velocità grossomodo controllata in modo da generare gocce regolari.

Tali gocce sono state fatte cadere in un bagno di coagulazione contenente cloruro di calcio (2% p/v) e acido borico (2% p/v), dove sono state lasciate immerse per un tempo adeguato a consentire la completa formazione del gel. Durante questa fase si verifica reticolazione ionica dell'alginato tramite ioni di Ca^{2+} e reticolazione del PVA mediata coordinazione con anioni borato determinando la formazione di una struttura a doppia rete interpenetrante.

Al termine del processo, l'eccesso di soluzione reticolante è stato rimosso e il gel è stato sottoposto a tre cicli di lavaggio con acqua deionizzata, al fine di eliminare gli ioni non coinvolti nella formazione del reticolo.

Il materiale risultante presenta una struttura a doppia rete, costituita da un reticolo ionico di alginato, formato attraverso il coordinamento degli ioni Ca^{2+} con i gruppi carbossilici (modello "egg-box"), e reticolazione del PVA mediata coordinazione con anioni borato, stabilizzata da interazioni intermolecolari quali legami a idrogeno. Questa configurazione conferisce al gel una maggiore stabilità strutturale e migliori proprietà meccaniche rispetto ai sistemi a singola rete.

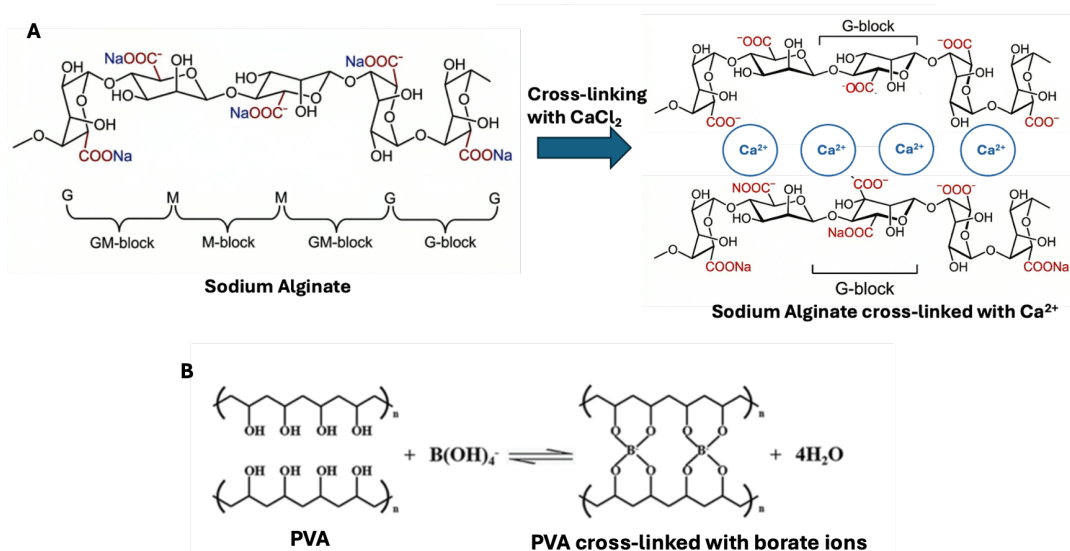


Figura 15. rappresentazione schematica della reazione di formazione del gel

In Figura 16 inoltre è possibile osservare delle immagini acquisite durante la sintesi in cui si vede il gel prima e dopo essiccamento.

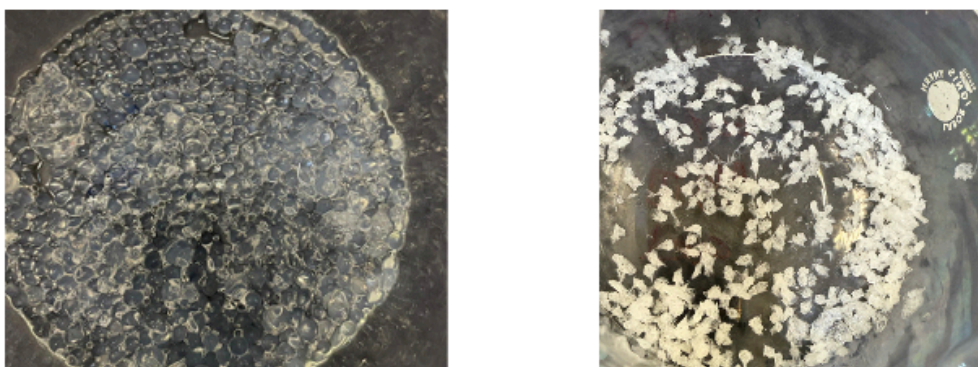


Figura 16. Sintesi (Zr-PVA-Alg60%) gel umido (sinistra) e gel secco (destra)

6. Zr-Alg-PVA60%

Al fine di valutare l'influenza della composizione polimerica sulle proprietà del materiale, sono state preparate sfere di gel a doppia rete CA/PVA con un rapporto 40% alginato di sodio (SA) e 60% polivinil alcol (PVA) e nanoparticelle di biossido di Zirconio.

In una prima fase, è stata preparata una soluzione acquosa di alginato di sodio al 2% in peso, mantenuta sotto agitazione per circa 40 minuti a 50 °C in bagno termostato, al fine di garantire la completa solubilizzazione del polimero.

Parallelamente, è stata ottenuta una soluzione di PVA al 10% in peso, mediante dissoluzione in acqua deionizzata sotto agitazione per 3 ore a 90 °C, condizione necessaria per la completa idratazione e solubilizzazione del PVA.

Le due soluzioni sono state successivamente miscelate in modo da ottenere una composizione finale pari a 40% sodio alginato e 60% PVA, mantenendo l'agitazione a 50 °C per circa un'ora, fino all'ottenimento di una miscela omogenea sodio alginato/PVA. Per eliminare eventuali bolle d'aria intrappolate, la soluzione è stata sottoposta a trattamento ultrasonico per 30 minuti. È stata poi aggiunta una quantità pari al 2% (p/p) (rispetto all'alginato) di biossido di Zirconio (ZrO₂).

La soluzione risultante è stata quindi estrusa pipettando a mano con velocità grossomodo controllata in modo da generare gocce regolari.

Tali gocce sono state fatte cadere in un bagno di coagulazione contenente cloruro di calcio (2% p/v) e acido borico (2% p/v), dove sono state lasciate immerse per un tempo adeguato a consentire la completa formazione del gel.

Come prima durante questa fase si verificano:

-la reticolazione ionica dell'alginato tramite gli ioni Ca²⁺

-la reticolazione del PVA mediata coordinazione con anioni borato

con conseguente formazione di una struttura a doppia rete interpenetrante.

Al termine del processo, l'eccesso di soluzione reticolante è stato rimosso e il gel è stato sottoposto a tre cicli di lavaggio con acqua deionizzata, al fine di eliminare gli ioni non coinvolti nella formazione del reticolo.

In figura 17 sono riportate un'immagine acquisita durante la sintesi del gel prima dell'essiccamento e una dopo essiccamento.

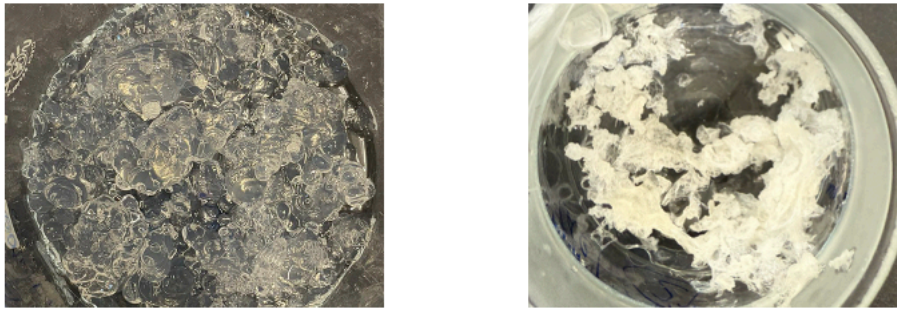


Figura 17. Sintesi (Zr-Alg-PVA60%) del gel umido (sinistra) e del gel essiccato (destra)

7. Zr-PVA-Alg60%_1

Entrambi i gel sopra menzionati sono stati fabbricati anche sotto forma di fibre, al fine di valutare come la morfologia (ad es. film sottili, sfere o fibre) influenzi le loro proprietà fisiche. Per garantire la coerenza dei risultati, queste fibre sono state sintetizzate utilizzando la stessa procedura sperimentale impiegata per le forme precedenti.

In breve, è stata ripetuta la sintesi fino all'ottenimento della soluzione omogenea con nanoparticella. In seguito, però, questa è stata immersa in soluzione di cloruro di calcio e acido borico, sottoponendovi un'agitazione manuale costante al fine di ottenere forme finali diverse.

Anche qui durante questa fase si verifica reticolazione ionica dell'alginato tramite ioni di Ca^{2+} e reticolazione del PVA mediata dall'acido borico determinando la formazione di una struttura a doppia rete interpenetrante (Figura 18).

Al termine del processo, l'eccesso di soluzione reticolante è stato rimosso e il gel è stato sottoposto a tre cicli di lavaggio con acqua deionizzata, al fine di eliminare gli ioni non coinvolti nella formazione del reticolo.

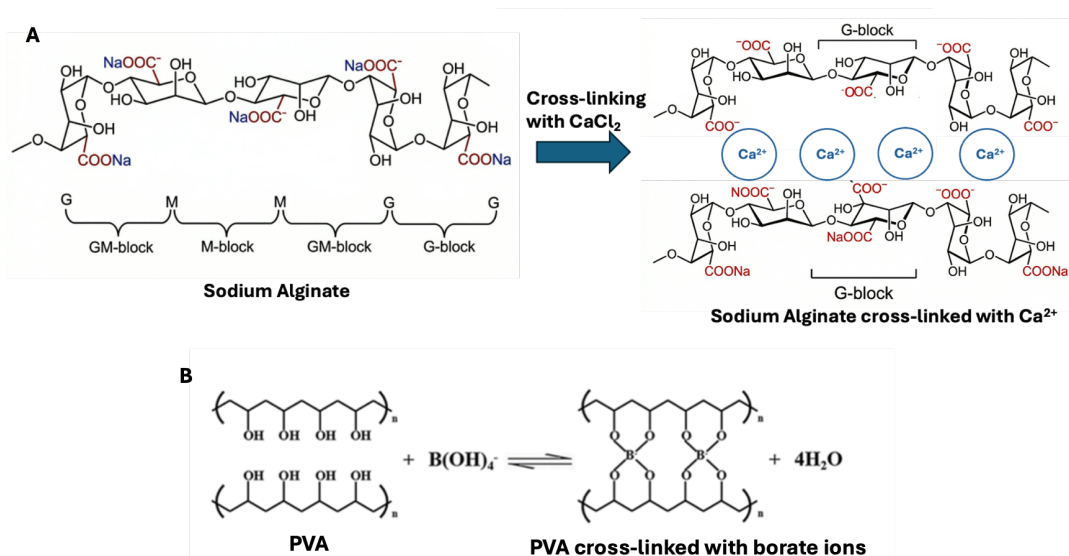


Figura 18. rappresentazione schematica della reazione di formazione del gel

8. Zr_Alg_PVA60%_2

Al fine di valutare l'influenza della composizione polimerica sulle proprietà del materiale, sono state preparate fibre di gel a doppia rete CA/PVA con un rapporto 40% alginato di sodio (SA) e 60% polivinil alcol (PVA).

In una prima fase, è stata preparata una soluzione acquosa di alginato di sodio al 2% in peso, mantenuta sotto agitazione per circa 40 minuti a 50 °C in bagno termostato, al fine di garantire la completa solubilizzazione del polimero.

Parallelamente, è stata ottenuta una soluzione di PVA al 10% in peso, mediante dissoluzione in acqua deionizzata sotto agitazione per 3 ore a 90 °C, condizione necessaria per la completa idratazione e solubilizzazione del PVA.

Le due soluzioni sono state successivamente miscelate in modo da ottenere una composizione finale pari a 40% sodio alginato e 60% PVA, mantenendo l'agitazione a 50 °C per circa un'ora, fino all'ottenimento di una miscela omogenea sodio alginato/PVA. Per eliminare eventuali bolle d'aria intrappolate, la soluzione è stata sottoposta a trattamento ultrasonico per 30 minuti. È stata poi aggiunta una quantità pari al 2% (p/p) (rispetto all'alginato) di biossido di Zirconio (ZrO_2).

La soluzione risultante è sommersa in un bagno di coagulazione contenente cloruro di calcio (2% p/v) e acido bórico (2% p/v), sotto agitazione dove sono state lasciate immerse per un tempo adeguato a consentire la formazione di fibre sottili.

Come sopra esposto durante questa fase si verificano:

- la reticolazione ionica dell'alginato tramite gli ioni Ca^{2+}
- la reticolazione del PVA mediata dall'acido bórico

con conseguente formazione di una struttura a doppia rete interpenetrante.

Al termine del processo, l'eccesso di soluzione reticolante è stato rimosso e il gel è stato sottoposto a tre cicli di lavaggio con acqua deionizzata, al fine di eliminare gli ioni non coinvolti nella formazione del reticolo.

2.3 Tecniche di caratterizzazione

2.3.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica quantitativa di fondamentale importanza nella scienza dei polimeri. Essa permette di monitorare, con una sensibilità che raggiunge i 10^{-5} grammi, le variazioni di massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo. Tale metodologia è indispensabile per definire il profilo di stabilità termica dei materiali, determinare la cinetica di decomposizione e quantificare i componenti di sistemi multicomponente o ibridi, come gli idrogel caricati con filler inorganici.

L'apparato sperimentale, denominato termobilancia, integra una microbilancia di precisione all'interno di un forno a resistenza elettrica ad alta efficienza. Il cuore tecnologico della misura risiede nel meccanismo di bilanciamento a zero:

- Il campione viene alloggiato in un micro-crogiolo sospeso o appoggiato su un braccio sensibile.
- Qualsiasi variazione di massa (dovuta a evaporazione, decomposizione o ossidazione) provoca una deflessione del braccio, rilevata istantaneamente da un sensore ottico a fotocellula.
- Il sistema genera una corrente elettromagnetica di compensazione per riportare il braccio nella posizione di equilibrio. L'intensità di questa corrente viene convertita dal software nel dato di massa, garantendo che il campione rimanga sempre nella "zona calda" costante del forno, minimizzando gli errori dovuti ai gradienti termici.

Il tracciato termogravimetrico standard riporta la perdita di peso (assoluta o percentuale) in funzione della temperatura. Tuttavia, per un'analisi esaustiva, è necessario affiancare la curva DTG (Derivative Thermogravimetry) (Figura 19):

1. Analisi Quantitativa (TGA): Identifica i "gradini" di perdita di peso. Ad esempio, il primo gradino sotto i 150 °C è indicativo dell'umidità residua o dell'acqua di idratazione, mentre i gradini successivi indicano la rottura delle catene polimeriche.
2. Curva DTG: La derivata prima permette di identificare con precisione la Temperatura di Picco (T_{max}), ovvero il punto di massima velocità di degradazione. In sistemi complessi come l'alginato/PVA, dove i processi di degradazione dei due polimeri possono sovrapporsi, la DTG è l'unico strumento che consente di deconvolvere i singoli eventi termici.

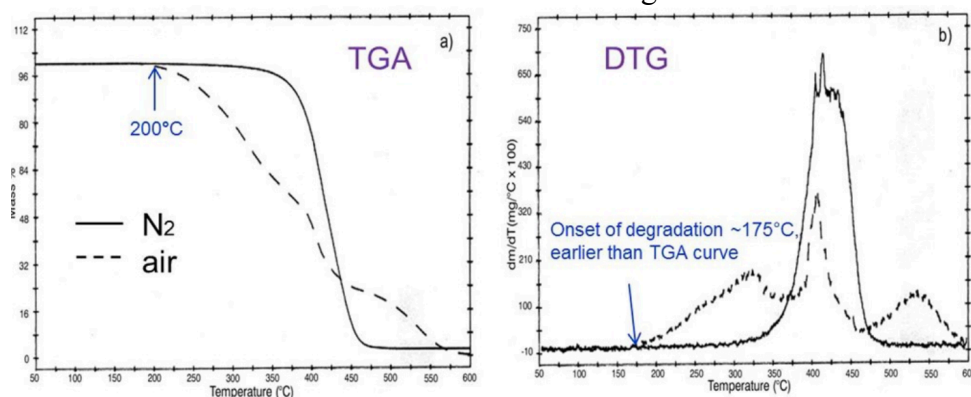


Figura 19. Analisi quantitativa TGA e sua derivata DTG

La TGA (Figura 20) è una tecnica fortemente dipendente dalle condizioni di misura. Per ottenere dati riproducibili e confrontabili con la letteratura, sono stati ottimizzati i seguenti parametri:

- Scelta del crogiolo: Sono stati impiegati crogioli in allumina (Al_2O_3) o platino, scelti per la loro inerzia chimica totale e l'alta conducibilità termica, che garantiscono che la temperatura del campione sia identica a quella impostata dal forno.
- Effetto dell'atmosfera: Le prove condotte in Azoto (N_2) permettono di osservare la pirolisi del materiale in assenza di ossigeno. Al contrario, l'uso di aria sintetica consente di studiare la stabilità ossidativa e di eliminare completamente la frazione carboniosa (char), lasciando come residuo solo le specie inorganiche stabili.
- Calibrazione della temperatura: Poiché la termocoppia non è a contatto diretto con il campione, lo strumento viene periodicamente calibrato utilizzando standard a punto di Curie (materiali ferromagnetici che cambiano peso apparente a una temperatura nota) o attraverso i punti di fusione di metalli puri.

Nel contesto di questa ricerca, la TGA ha fornito risposte a quesiti strutturali complessi non risolvibili con altre tecniche:

- Interazione Polimero-Acqua: La TGA ha permesso di quantificare non solo l'acqua superficiale, ma anche l'acqua fortemente legata ai gruppi carbossilici dell'alginato, che richiede temperature superiori ai 100 °C per essere rimossa.
- Contenuto di Filler (Nanoparticelle): Uno degli obiettivi primari è stato verificare l'effettivo caricamento dei filler inorganici (ZnO nelle membrane. Poiché le matrici polimeriche degradano completamente entro i 600 °C, il residuo termostabile a 800 °C rappresenta la prova quantitativa della percentuale di filler rimasta intrappolata nel network dopo i lavaggi e i processi di sintesi.
- Effetto stabilizzante: Confrontando le temperature di onset di degradazione del polimero puro rispetto al sistema caricato, è stato possibile valutare se la presenza del filler eserciti un effetto barriera, rallentando la diffusione dei prodotti volatili di scarto e migliorando, di fatto, la stabilità termica globale del manufatto.

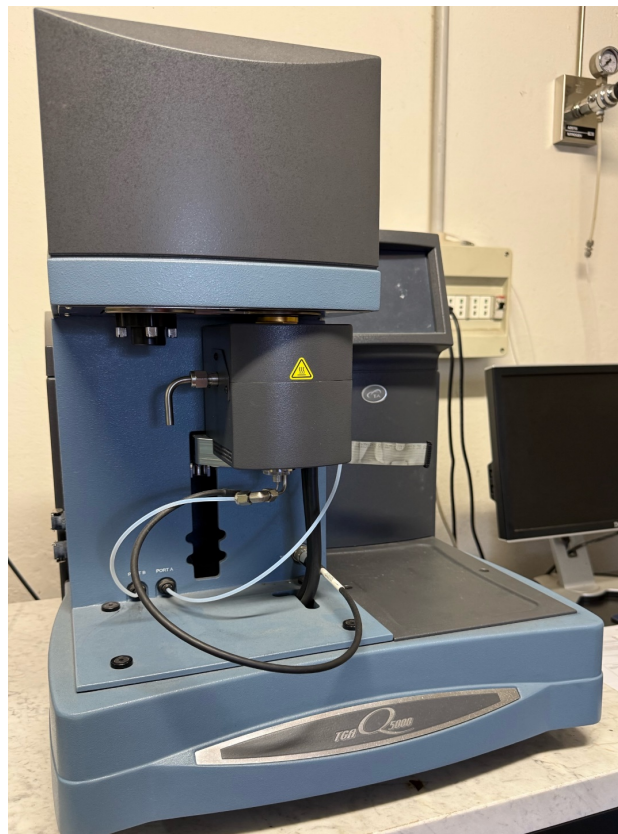


Figura 20. TGA Q5000

2.3.2 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) è una tecnica termo-analitica di fondamentale importanza per la caratterizzazione delle proprietà termiche e strutturali dei materiali polimerici e dei sistemi ibridi. Tale metodologia permette di misurare le variazioni di entalpia associate a transizioni di fase e reazioni chimiche in funzione della temperatura o del tempo, operando in un regime di scansione termica rigorosamente controllato.

Il principio fisico della DSC risiede nella misura della differenza di flusso di calore ($d\Delta Q/dt$) necessaria per mantenere il campione (S) e un riferimento inerte (R) alla medesima temperatura durante un programma di riscaldamento o raffreddamento.

Il segnale ottenuto, espresso in mW o W/g , è direttamente proporzionale alla capacità termica a pressione costante (C_p) del materiale. Le deviazioni dalla linea di base indicano il verificarsi di eventi termici:

- Processi Endotermici: comportano un assorbimento di energia (es. fusione, transizione vetrosa, desorbimento di solvente).
- Processi Esotermici: comportano un rilascio di energia (es. cristallizzazione, degradazione ossidativa, reticolazione chimica). Figura 21

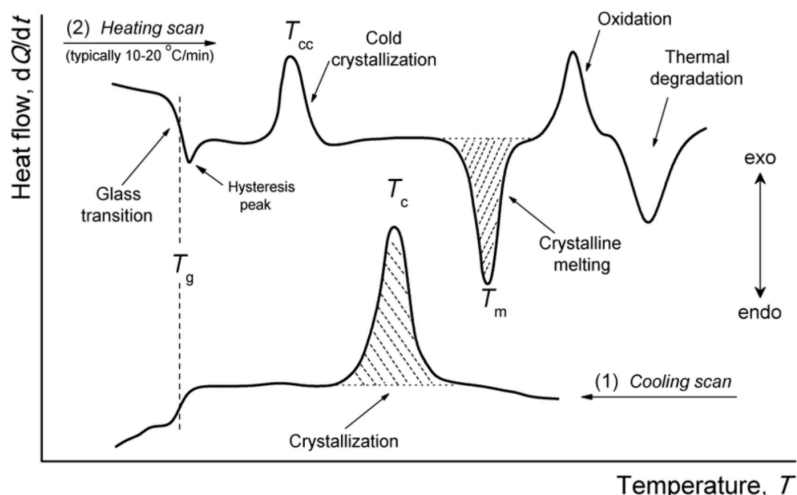


Figura 21. Transizione vetrosa (T_g), picco di cristallizzazione e picco di fusione in curva calorimetrica

L'area sottesa a un picco termico è direttamente correlata alla variazione entalpica (ΔH) del processo secondo la relazione: $\Delta H = \int (dH/dt)dt = m \cdot K \cdot A$

dove m è la massa del campione, A l'area del picco e K una costante di calibrazione strumentale determinata analizzando standard di purezza certificata (tipicamente l'Indio).

Per le analisi effettuate è stato utilizzato un sistema DSC (Figura 22) dotato di un campionatore automatico (autosampler) con braccio meccanizzato, che può favorire un'elevata riproducibilità nel posizionamento dei crogioli nella cella di misura.

I campioni (massa tipica: 5-10 mg) sono stati sigillati in crogioli di alluminio. Un crogiolo identico, ma vuoto, è stato utilizzato come riferimento per sottrarre il contributo termico del contenitore al segnale finale. La cella di misura è mantenuta costantemente sotto un flusso di gas inerte (Azoto o Argon) per prevenire fenomeni di degradazione termossidativa e favorire uno scambio termico uniforme.

La temperatura è monitorata tramite termocoppie in lega cromo-allume integrate nel sensore, permettendo un'accuratezza di ± 0.1 °C in un intervallo operativo che può estendersi da -120 °C (con raffreddamento ad azoto liquido) fino a oltre 700 °C.

L'interpretazione accurata di un termogramma DSC richiede l'individuazione di punti critici che definiscono la cinetica della transizione:

- Temperatura di Onset (T_o): calcolata come l'intersezione tra la linea di base e la tangente al punto di flesso del fronte di salita del picco. È il valore termodinamico più affidabile poiché indipendente dalla massa del campione.
- Temperatura di Picco (T_p): indica la temperatura alla quale la velocità del processo è massima.
- Transizione Vetrosa (T_g): si manifesta non come un picco, ma come un gradino (variazione della capacità termica) nella linea di base, tipico delle porzioni amorfe dei polimeri.

Nel contesto della presente tesi, l'indagine DSC è stata fondamentale per chiarire l'organizzazione molecolare del sistema a doppia rete:

1. Miscibilità e Interazione: Lo studio dello shift della T_g del PVA ha permesso di valutare l'efficacia dell'interpenetrazione tra le catene di alginato e quelle di alcool polivinilico. Una T_g intermedia rispetto ai componenti puri è indice di un'ottima compatibilità a livello molecolare.
2. Stato dell'Acqua: La tecnica ha consentito di discriminare tra acqua libera (che fonde a 0 °C) e acqua legata (bound water), la quale interagisce strettamente con i gruppi idrofili (-OH, -COO⁻) della matrice e mostra un comportamento termico alterato.
3. Grado di Cristallinità: Attraverso l'integrazione del picco di fusione del PVA, è stato possibile calcolare la frazione cristallina del polimero, parametro che influenza direttamente la resistenza meccanica e la capacità di rigonfiamento (*swelling*) dell'idrogel finale.



Figura 22. Strumento DSC

2.3.3 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) costituisce una tecnica d'indagine non distruttiva fondamentale per lo studio della struttura della materia su scala atomica. Nel contesto della scienza dei materiali e della farmaceutica, essa rappresenta lo strumento d'elezione per determinare l'organizzazione strutturale dei solidi, permettendo di distinguere univocamente tra fasi cristalline, miscele polimorfe e matrici amorfe.

I materiali cristallini sono caratterizzati da un ordine a lungo raggio in cui un'unità fondamentale, la cella elementare, si ripete periodicamente nelle tre dimensioni dello spazio. La geometria di tale ripetizione è vincolata da rigidi criteri di simmetria che conducono alla classificazione dei 7 sistemi cristallini e dei 14 reticoli di Bravais.

Per descrivere l'orientazione dei piani atomici all'interno del reticolo si utilizzano gli indici di Miller (h, k, l). Questi parametri sono cruciali per l'analisi diffrattometrica, poiché identificano le famiglie di piani responsabili dei fenomeni di interferenza costruttiva della radiazione incidente.

Il principio fisico della tecnica risiede nell'interazione tra i raggi X (radiazioni con lunghezza d'onda confrontabile con le distanze interatomiche, circa 0.1–2 Å) e la densità elettronica degli atomi nel cristallo. Quando il fascio incide sul campione, i fotoni subiscono uno *scattering* elastico; le onde diffuse interferiscono tra loro dando origine a massimi di intensità solo quando è soddisfatta la Legge di Bragg (Figura 23):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$$

dove:

- d_{hkl} è la distanza interplanare tra i piani riflettenti;
- θ è l'angolo di incidenza del fascio;
- λ è la lunghezza d'onda della radiazione (solitamente la riga $K\alpha$ del Rame, $\lambda=1.5406$ Å).

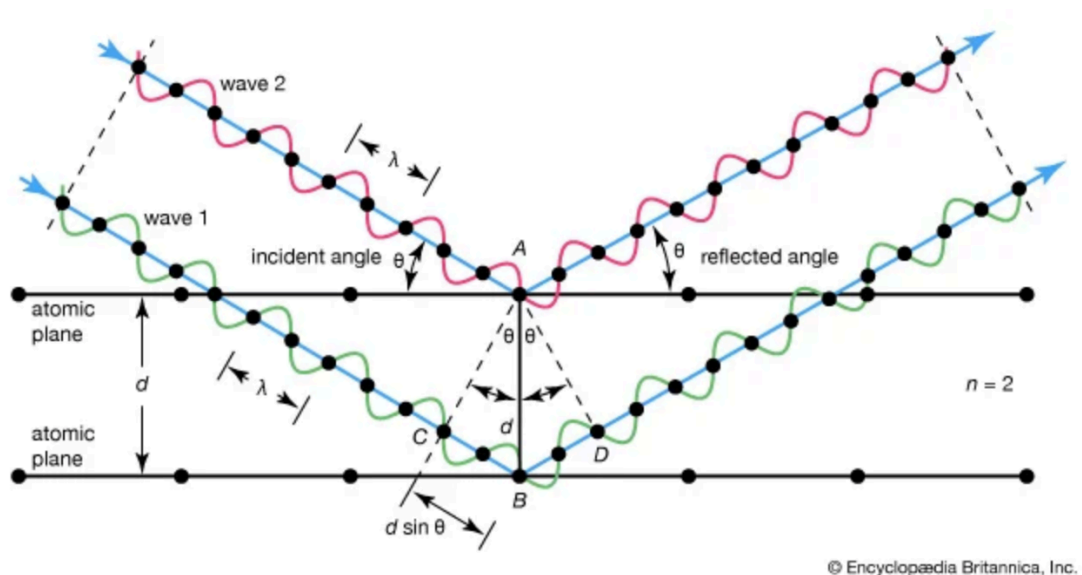


Figura 23. Schema della diffrazione di Bragg: onde incidenti vengono riflesse dai piani reticolari di un cristallo con angolo theta

L'apparato sperimentale (Figura 24) utilizzato è un diffrattometro a raggi X a polveri. La configurazione standard prevede l'impiego della geometria Bragg-Brentano, in cui la sorgente di raggi X e il rivelatore si muovono lungo una circonferenza (cerchio goniometrico) mantenendo il campione in posizione centrale e focalizzata.

La radiazione è generata in un tubo a raggi X mediante l'impatto di elettroni accelerati su un anodo metallico (tipicamente di Rame). Il segnale risultante è un diffrattogramma, un tracciato che riporta l'intensità dei fotoni rilevati in funzione dell'angolo 2θ .

Nel presente lavoro di tesi, la tecnica XRPD è stata impiegata con un duplice obiettivo:

1. Identificazione delle fasi inorganiche: verificare la purezza cristallina dei filler inseriti (come nanoparticelle di ZnO), confrontando i picchi sperimentali con i database di riferimento (ICDD).
2. Valutazione della matrice polimerica: monitorare l'eventuale variazione del grado di cristallinità dell'alginato o del PVA in seguito ai processi di reticolazione o all'aggiunta di additivi, distinguendo l'alone amorfo tipico dei polimeri dai picchi netti delle fasi cristalline disperse.



Figura 24. XRD impiegato durante la ricerca

2.3.4 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione (SEM) rappresenta una delle tecniche di caratterizzazione morfologica più versatili e potenti nell'ambito della scienza dei materiali e della tecnologia farmaceutica. A differenza della microscopia ottica tradizionale, il cui potere risolutivo è limitato dalla lunghezza d'onda della luce visibile (limite di Abbe), il SEM utilizza un fascio di elettroni ad alta energia. Poiché la lunghezza d'onda associata agli elettroni è estremamente piccola, è possibile raggiungere risoluzioni dell'ordine dei nanometri e ingrandimenti che superano le 100.000 volte, permettendo un'indagine ultrastrutturale dettagliata di idrogeli e membrane.

Il cuore della tecnica risiede nell'interazione tra un fascio elettronico primario (Figura 25), accelerato da una differenza di potenziale tipicamente compresa tra 1 e 30 kV, e gli atomi che costituiscono il campione. Quando il fascio colpisce la superficie, si genera un "volume di interazione" a forma di pera che si estende al di sotto della superficie.

Da questo volume si originano diversi segnali, ciascuno dei quali fornisce informazioni specifiche:

- Elettroni Secondari (SE): Sono elettroni a bassa energia (< 50 eV) espulsi dagli strati superficiali del campione (profondità di 5-10 nm) a seguito di urti anelastici. Grazie alla loro origine superficiale, sono i segnali principali utilizzati per ricostruire la morfologia e la topografia del campione con un'elevata percezione tridimensionale.
- Elettroni Retrodiffusi (BSE): Sono elettroni del fascio primario che subiscono urti elastici con i nuclei atomici e vengono riflessi all'indietro. L'efficienza di questa riflessione dipende fortemente dal numero atomico (Z): atomi più pesanti (come i metalli presenti nei filler o nelle nanoparticelle) appaiono più brillanti rispetto alla matrice polimerica leggera (C, H, O). Questo segnale è dunque fondamentale per valutare l'omogeneità della dispersione dei filler.
- Raggi X Caratteristici: L'espulsione di elettroni dai gusci interni degli atomi del campione provoca un riassetto elettronico con emissione di raggi X. L'analisi di questi fotoni (tramite sonda EDS) permette di effettuare un'analisi chimica elementare qualitativa e quantitativa della zona scansionata.

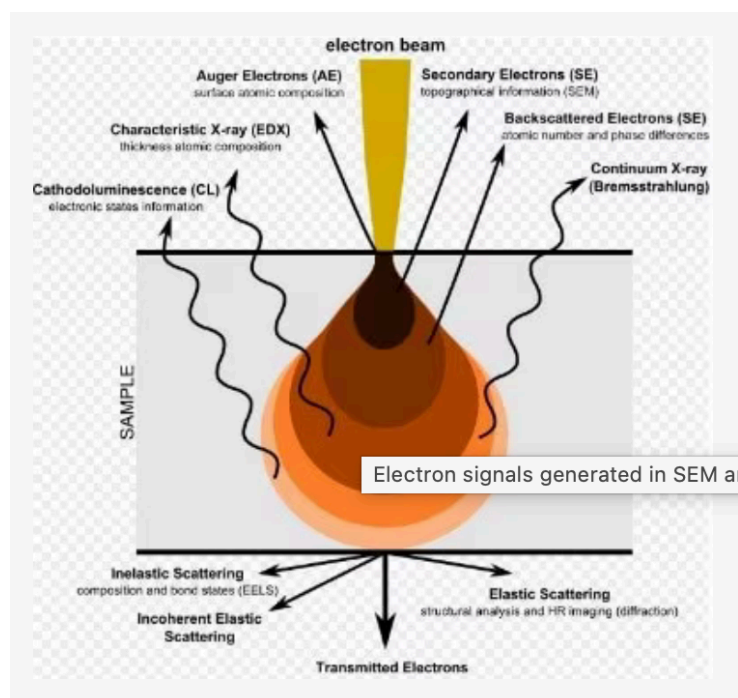


Figura 25. Interazioni tra fascio elettronico e materia in microscopia elettronica a scansione (SEM), con indicazione dei principali segnali generati, tra cui elettroni secondari (SE), elettroni retrodiffusi (BSE) e raggi X caratteristici.

Un microscopio elettronico a scansione moderno (Figura 26), come quello utilizzato per la presente tesi, è costituito da un sistema complesso che opera in condizioni di vuoto spinto (10^{-5} Torr). Il vuoto è indispensabile per garantire un cammino libero medio agli elettroni ed evitare che collisioni con molecole di gas ne devino la traiettoria.

I componenti principali sono:

1. Sorgente (Cannone elettronico): Tipicamente un filamento di Tungsteno riscaldato che emette elettroni per effetto termoionico.
2. Lenti Elettromagnetiche: Una serie di lenti condensatrici e l'obiettivo finale che riducono il diametro del fascio (spot size) e lo focalizzano sul piano del campione.
3. Bobine di Scansione: Deflettono il fascio in modo che percorra la superficie del campione secondo una griglia rettangolare (raster scan).
4. Sistemi di Rilevazione: In particolare il detector Everhart-Thornley, posizionato lateralmente per raccogliere efficacemente gli elettroni secondari.

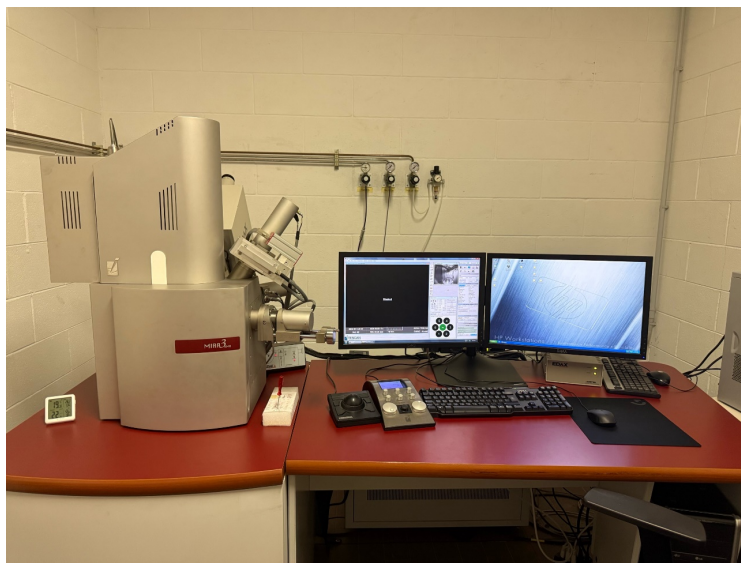


Figura 26. strumento SEM-EDS

In Figura 27, è possibile osservare l'alloggio dei campioni nello strumento.

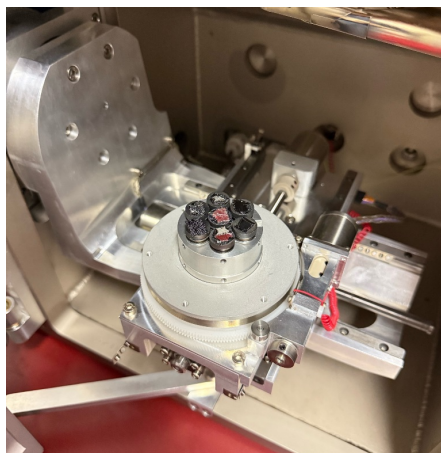


Figura 27. Alloggio campioni in strumento SEM

La preparazione dei campioni (Figura 28) è una fase critica che condiziona pesantemente la qualità delle immagini ottenute. I materiali polimerici oggetto di studio (Alginato, PVA) sono per natura isolanti e presentano un basso punto di rammollimento termico.

- **Trattamento di disidratazione:** Prima dell'analisi, i campioni devono essere completamente privi di umidità per non compromettere il vuoto nella camera. Nel caso di idrogel, è preferibile la liofilizzazione per evitare il collasso delle strutture porose.
- **Messa a terra e Mounting:** I campioni vengono fissati su supporti in alluminio (stub) mediante adesivi conduttivi al carbonio.
- **Metallizzazione (Sputtering):** Per prevenire il fenomeno del "charging" (accumulo di cariche negative che distorce il fascio), la superficie viene rivestita con un sottilissimo strato (5-20 nm) di un metallo nobile, come Oro o Platino.

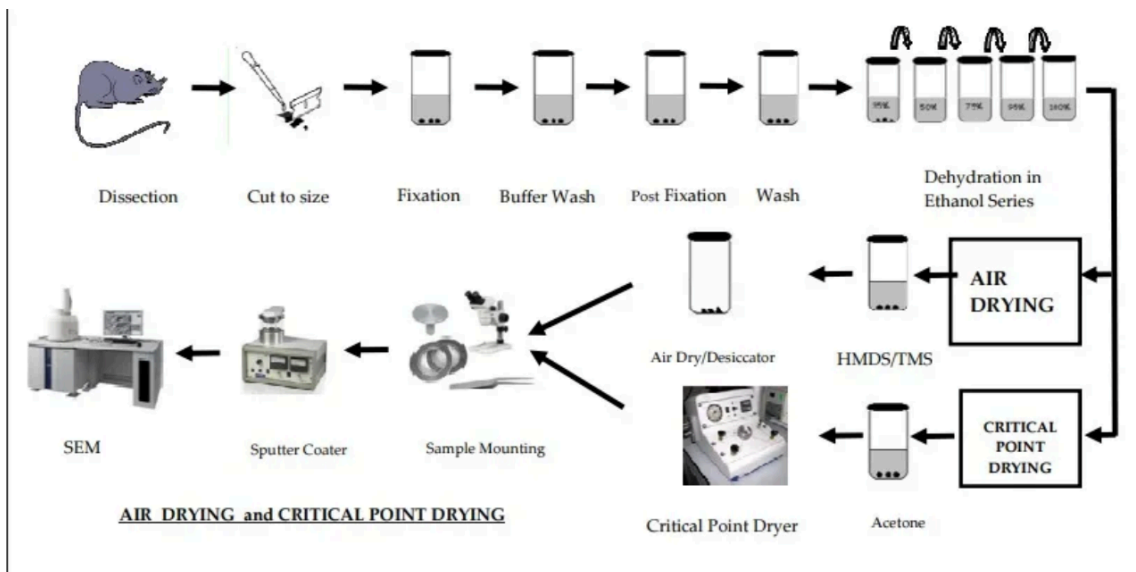


Figura 28 Schema del processo di preparazione del campione per l'analisi mediante microscopia elettronica a scansione (SEM).

Questo processo avviene in una camera a scarica di plasma di Argon, dove gli ioni del gas bombardano un target metallico, depositando gli atomi sul campione in modo uniforme.

L'analisi SEM è stata condotta con l'intento di correlare le proprietà macroscopiche di separazione delle membrane con la loro microstruttura. In particolare, l'indagine si è focalizzata su:

1. Analisi delle sezioni trasversali (Cross-section): Per osservare l'architettura dei pori (struttura a dita o spugnosa) indotta dal processo di inversione di fase.
2. Distribuzione dei filler: Utilizzando il contrasto dei BSE per verificare che le nanoparticelle di ZnO non formassero agglomerati, che ridurrebbero l'area superficiale attiva e comprometterebbero la resistenza meccanica del network.
3. Rugosità superficiale: Un parametro chiave per i fenomeni di *antifouling*, poiché una superficie più liscia riduce l'adesione di contaminanti organici e batteri durante il trattamento delle acque.

2.3.5 Spettroscopia Infrarossa (IR)

La spettroscopia infrarossa (IR) rappresenta una tecnica analitica vibrazionale fondamentale per l'identificazione dei gruppi funzionali e la caratterizzazione strutturale delle matrici polimeriche ibride sintetizzate. Tale metodica si basa sull'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia: quando una molecola assorbe radiazione nella regione del medio infrarosso (compresa tra 4000 e 400), si verificano transizioni tra i livelli energetici vibrazionali dei legami chimici.

Affinché una vibrazione molecolare sia attiva all'infrarosso, è necessario che il moto provochi una variazione del momento dipolare della molecola. I moti vibrazionali si dividono in due classi principali:

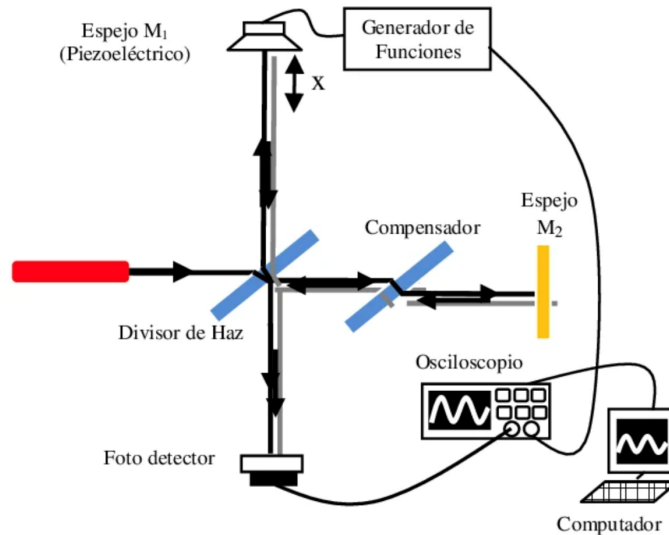
- Stretching (Stiramento): comporta una variazione della lunghezza di legame lungo l'asse internucleare.
- Bending (Piegamento): consiste in una variazione dell'angolo di legame.

Per una molecola non lineare composta da atomi, si possono verificare moti vibrazionali fondamentali. La frequenza di vibrazione (ν) di un legame può essere approssimata dalla Legge di Hooke:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{rid}}}$$

Dove k rappresenta la costante di forza del legame (indice della sua rigidezza) e μ_{rid} è la massa ridotta degli atomi coinvolti. Questa relazione è di fondamentale importanza per interpretare gli spettri di sistemi complessi come gli idrogel a base di alginato di sodio (SA) e alcool polivinilico (PVA): lo stretching dei legami polari e forti (come -OH o -C=O) appare infatti a numeri d'onda elevati, permettendo di monitorare i processi di reticolazione e l'interazione con eventuali filler inorganici (nanoparticelle).

Per le analisi condotte in questo lavoro di tesi è stato utilizzato lo spettrofotometro FT-IR PerkinElmer Spectrum 100. A differenza degli strumenti dispersivi, questo apparato utilizza un interferometro di *Michelson*, (Figura 29) che permette l'acquisizione simultanea di tutto l'intervallo spettrale, garantendo un elevato rapporto segnale-rumore e tempi di analisi ridotti(15).



Esquema del interferómetro de Michelson.

Figura 29. schema di funzionamento di un interferometro di Michelson in uno spettrometro FT-IR, con evidenziati il beam splitter e il sistema di specchi per generazione del ritardo ottico.

Le misure sono state effettuate in modalità ATR (Attenuated Total Reflectance). In questa configurazione, il campione (sia esso una membrana o un idrogel) viene posto in intimo contatto con un cristallo ad alto indice di rifrazione (ZnSe). La radiazione IR subisce una riflessione totale interna all'interno del cristallo, generando un'onda evanescente che penetra nel campione per pochi micron. Tale tecnica è risultata particolarmente vantaggiosa per la natura dei materiali in esame, in quanto:

- Consente l'analisi del campione tal quale, senza necessità di macinazione o preparazione di pastiglie in KBr.
- Minimizza le interferenze dovute all'umidità ambientale, critica per i polimeri idrofili.
- Permette di studiare le interazioni superficiali e la distribuzione dei filler sulla matrice polimerica.

L'analisi dei picchi di assorbimento si è focalizzata su due regioni principali:

1. Regione dei gruppi funzionali ($4000-1500\text{ cm}^{-1}$): utilizzata per identificare gli stretching diagnostici, come la banda larga degli ossidrili (-OH) e i picchi del carbossile (-COO⁻) dell'alginato, la cui posizione varia in funzione del grado di reticolazione con lo ione calcio.
2. Regione Fingerprint ($1500-400\text{ cm}^{-1}$): specifica per ogni polimero, utilizzata per confermare l'avvenuta formazione della rete interpenetrata e l'integrazione di componenti aggiuntivi identificabili tramite le bande di vibrazione metallo-ossigeno.



Figura 30. strumento FT-IR

2.3.6 Spettroscopia UV

La spettroscopia di assorbimento molecolare UV-Visibile è una tecnica analitica basata sull'interazione tra le radiazioni elettromagnetiche (nell'intervallo tra 190 e 800 nm) e gli elettroni di valenza delle molecole in esame. Tale metodologia è indispensabile per l'analisi quantitativa di specie chimiche in soluzione, permettendo di determinare la concentrazione di analiti organici e inorganici con elevata sensibilità e riproducibilità.

Il principio della tecnica risiede nella capacità delle molecole di assorbire fotoni di energia specifica, provocando la transizione degli elettroni dai livelli energetici fondamentali (orbitali occupati) a livelli eccitati (orbitali vuoti). Le transizioni più comuni coinvolgono orbitali di tipo π e n (non leganti), tipici di gruppi funzionali definiti cromofori (come doppi legami coniugati, anelli aromatici o gruppi carbonilici).

L'assorbimento della radiazione è regolato dalla Legge di Lambert-Beer, che esprime la linearità tra l'assorbanza (A) e la concentrazione del campione (C):

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

dove:

- A è l'assorbanza (adimensionale);
- ε è il coefficiente di estinzione molare ($M^{-1}cm^{-1}$), caratteristico della specie chimica;
- b è il cammino ottico (solitamente 1 cm, corrispondente alla larghezza della cuvetta);
- C è la concentrazione molare della soluzione (mol/L).

Per la presente tesi è stato utilizzato uno spettrofotometro a doppio raggio, configurazione che permette di compensare automaticamente le variazioni di intensità della sorgente e l'assorbimento del solvente (bianco).

I componenti principali del sistema includono:

1. Sorgenti luminose: Solitamente una lampada al deuterio per l'intervallo UV (190-350 nm) e una lampada al tungsteno-alogeno per il campo visibile (350-800 nm).
2. Monocromatore: Un sistema a reticolo di diffrazione che seleziona la lunghezza d'onda desiderata (λ_{max}) con un'accuratezza nanometrica.
3. Cella porta-campione: Utilizzo di cuvette in quarzo (necessarie per l'UV, poiché il vetro e la plastica assorbono sotto i 350 nm) o in polistirene per il solo campo visibile.
4. Rivelatore: Tipicamente un fotomoltiplicatore o un detector a serie di diodi (PDA), capace di convertire l'intensità luminosa residua in un segnale elettrico.

L'applicazione della Legge di Lambert-Beer per scopi quantitativi richiede la preventiva costruzione di una curva di calibrazione (Figura 31). Questo procedimento permette di correlare sperimentalmente l'assorbanza misurata con la concentrazione incognita dell'analita in soluzione.

Il protocollo operativo prevede inizialmente una scansione completa (190-800 nm) per individuare la lunghezza d'onda di massimo assorbimento (λ_{max}), punto in cui la sensibilità della tecnica è massima e l'errore strumentale minimo. Successivamente, si prepara una serie di soluzioni a concentrazione nota (standard) dell'inquinante di interesse.

Attraverso l'interpolazione lineare dei punti mediante il metodo dei minimi quadrati, si ottiene l'equazione della retta: $y = mx + q$

Dove m rappresenta la pendenza (correlata al coefficiente di estinzione molare) e R^2 il coefficiente di correlazione lineare, che deve essere superiore a 0,99 per garantire la validità statistica delle misure.

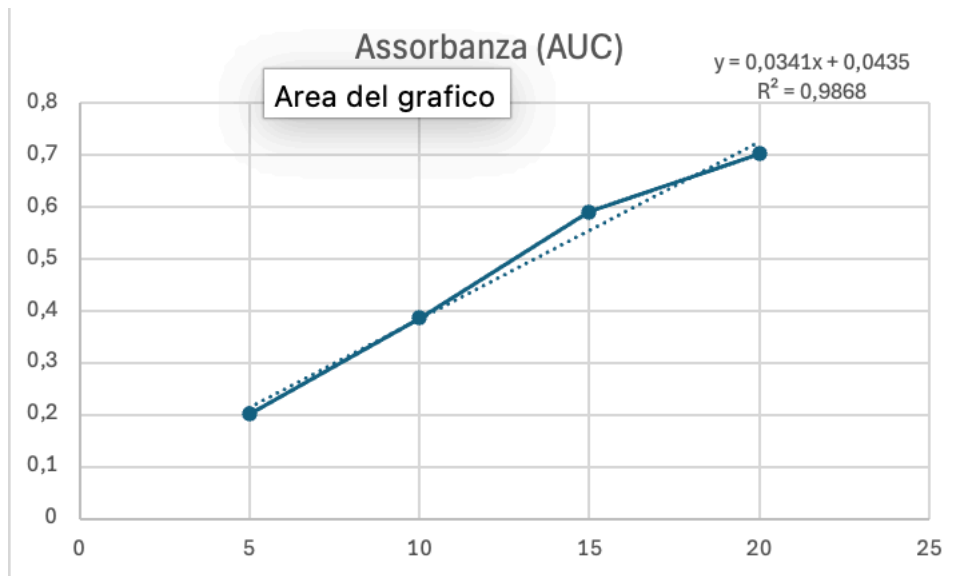


Figura 31. curva di calibrazione (Assorbanza vs concentrazione).

L'impiego della spettroscopia UV-Vis è stato cruciale per la validazione delle performance degli idrogel sintetizzati in due fasi distinte:

1. Test di rimozione inquinanti: La tecnica è stata utilizzata per monitorare l'abbattimento di molecole modello (come il Blu di Metilene).
2. La spettroscopia è servita a verificare l'eventuale rilascio (*leaching*) dei filler (dalla matrice polimerica. L'analisi dei *washings* (acque di lavaggio) permette di identificare la comparsa di picchi di assorbimento caratteristici dei leganti organici, confermando o escludendo la stabilità del materiale ibrido nel tempo.

2.4 Caratterizzazione

2.4.1 SEM-EDS

I nuovi idrogel preparati sono stati ulteriormente caratterizzati mediante analisi SEM-EDS per indagarne le differenze morfologiche e microstrutturali, nonché la composizione chimica derivante dall'introduzione di nanoparticelle di ossido metallico e dai processi di reticolazione ionica.

Le analisi SEM-EDS sono state eseguite utilizzando un microscopio elettronico a scansione MIRA3 (TESCAN, Repubblica Ceca), equipaggiato con sistema di microanalisi a dispersione di energia, per la caratterizzazione morfologica e composizionale dei campioni.

2.4.1.1 SEM-EDS del campione Ca-Alg

Il primo sistema analizzato è il Ca-Alg le cui micrografie SEM (Figura 32) permettono di osservare l'organizzazione strutturale della matrice polimerica dopo il processo di essiccazione.

A un ingrandimento di 10.0 kX, la superficie dell'idrogel di Ca-Alg si presenta come una struttura continua, caratterizzata da una morfologia irregolare con evidenti pieghe e increspature superficiali.

Salendo a un ingrandimento di 25.0 kX (Figura 32), è possibile apprezzare meglio la micro-tessitura del materiale: la superficie non è perfettamente liscia ma mostra una rugosità intrinseca.

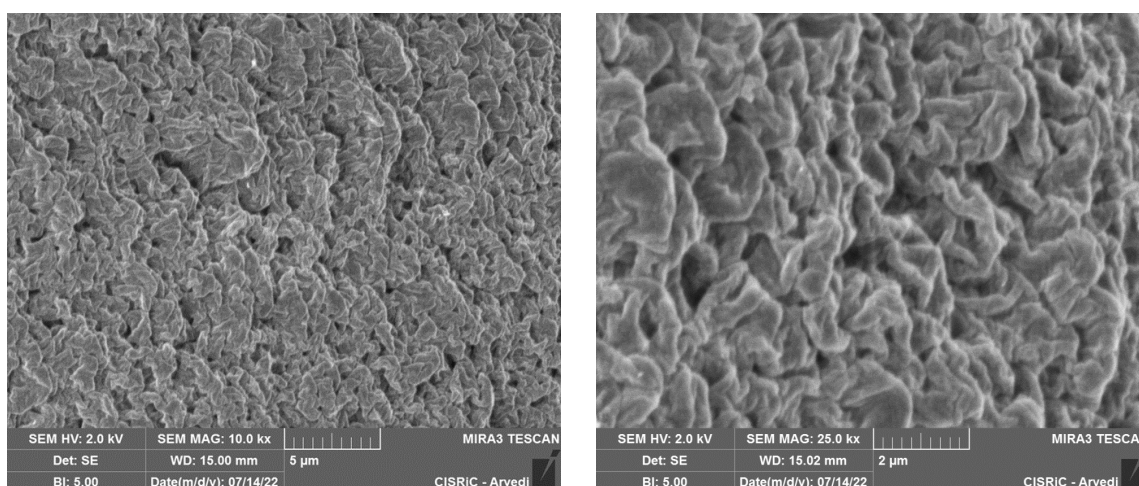


Figura 32. Immagine SEM del campione Ca-Alg in diversi ingrandimenti, 10.0 kX e 25.0 kX

Inoltre, l'analisi EDS ha confermato la composizione chimica del gel preparato, parametro fondamentale per verificare che il gel presenti la composizione corretta e per accertare l'avvenuta rimozione dei reagenti non reagiti o in eccesso (ad es. CaCl_2) dai materiali polimerici. Ad esempio, l'analisi ha rilevato la presenza di C e O dovuta ai materiali polimerici e una buona percentuale in peso (% wt) di Ca; l'evidente picco elementare osservato nello spettro EDS può essere attribuito ai gruppi anioni carbossilato reticolati con gli ioni Ca^{2+} , che vanno a sostituire gli ioni sodio (Na^+) nel polimero di alginato di sodio.

Lo spettro EDS (Figura 33) mostra tre segnali principali ben definiti:

- Carbonio (C) e Ossigeno (O): Questi picchi rappresentano la componente organica prevalente, derivante dalle unità di acido D-mannuronico (M) e L-guluronico (G) che compongono la catena dell'alginato.

- Calcio (Ca): Il segnale relativo al calcio è l'evidenza sperimentale della reticolazione con gli ioni Ca^{2+} . La nitidezza dello spettro, privo di picchi relativi a elementi metallici estranei, conferma che il protocollo di sintesi ha portato alla formazione di un idrogel di calcio alginato privo di contaminanti superficiali. La stabilità della linea di base e la risoluzione dei picchi indicano una buona conducibilità e preparazione del campione per l'analisi microscopica.

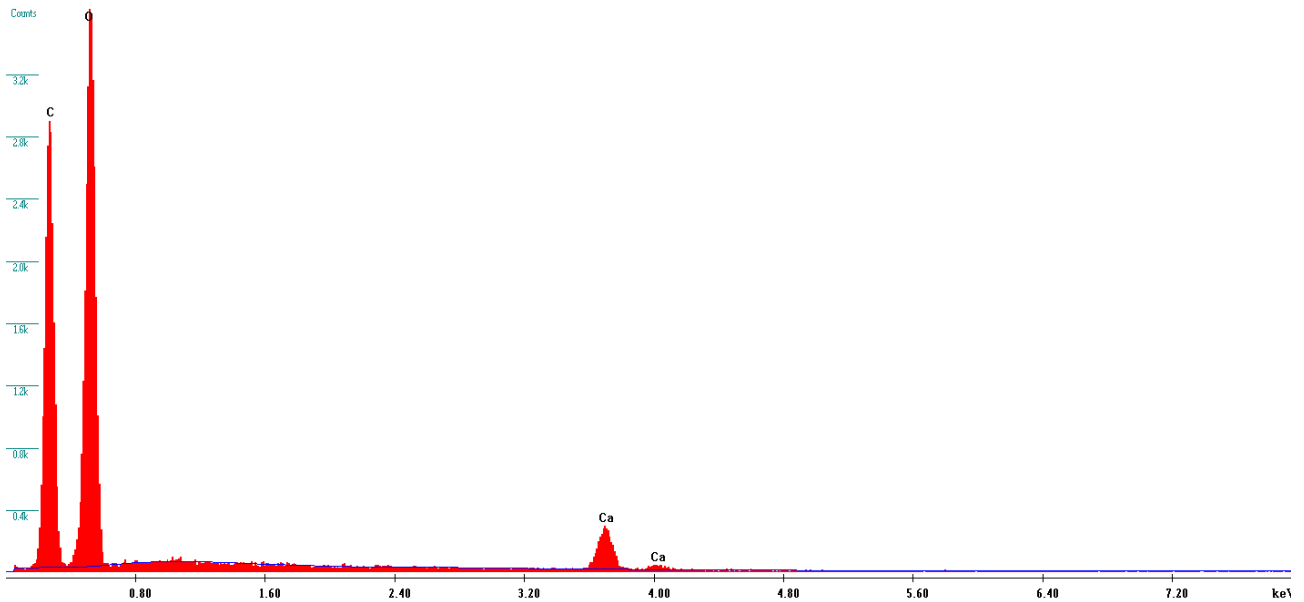


Figura 33. Spettro EDS del campione Ca-Alg con evidenza dei segnali di C, O e Ca

2.4.1.2 SEM-EDS del campione Ca-Alg-PVA

Il secondo sistema analizzato è costituito dall'idrogel ibrido ottenuto mediante l'integrazione di polivinil alcol (PVA) nella matrice di alginato di calcio.

Le micrografie SEM del campione Ca-Alg-PVA (Figura 34) mostrano una sensibile variazione morfologica rispetto al riferimento di solo alginato.

I gel di Ca-Alg-PVA presentano una struttura morfologica piuttosto compatta (Figura 34 ingrandimento 10.0 kX), nonostante abbiano mostrato pori molto piccoli all'interno della matrice del gel. Questo comportamento può essere influenzato dalla miscelazione dei due polimeri per la reticolazione con i cationi calcio.

L'osservazione a 25.0 kX (Figura 34) rivela una texture superficiale molto dettagliata. L'integrazione del PVA sembra favorire la formazione di una struttura più coesa;

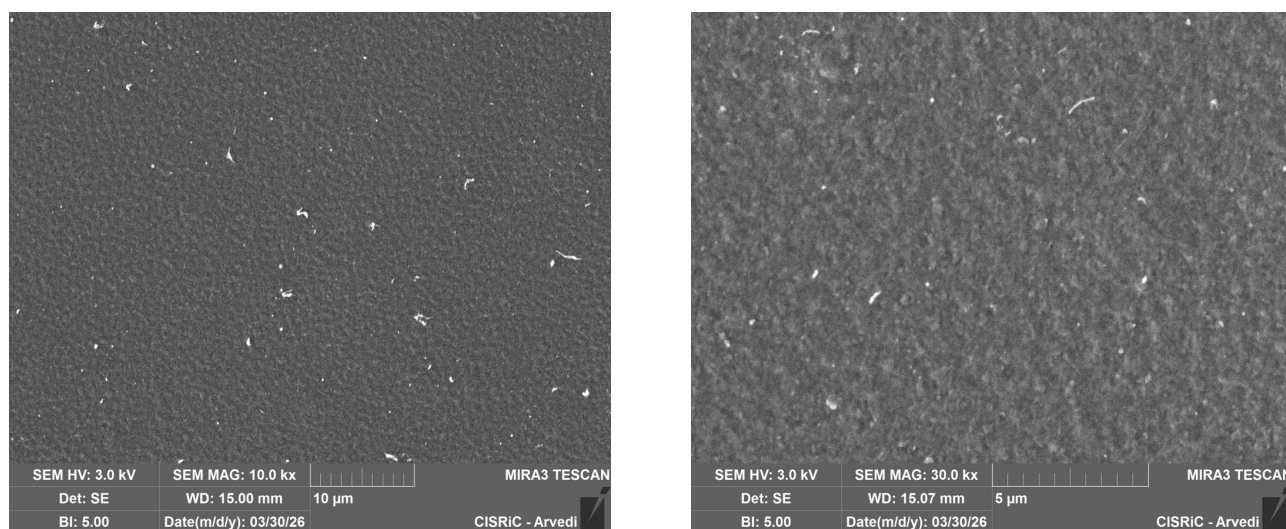


Figura 34. Immagine SEM del campione Ca-Alg-PVA a 10.0 kX e a 25.0 kX

Lo spettro EDS (Figura 35) conferma la natura puramente organica del sistema ibrido. I segnali rilevati sono coerenti con la composizione chimica dei precursori:

- Carbonio (C) e Ossigeno (O): Si osserva un segnale intenso per entrambi gli elementi, derivanti sia dalle unità saccaridiche dell'alginato che dalla catena idrocarburica del polivinilalcol.
- Calcio (Ca): La presenza del picco del calcio conferma che l'aggiunta del PVA non ha ostacolato il processo di reticolazione ionica dell'alginato. Gli ioni Ca^{2+} continuano a garantire la stabilità strutturale del gel, agendo da punti di giunzione tra le catene polimeriche.

L'analisi conferma l'assenza di altri elementi inorganici, validando l'efficacia del processo di miscelazione dei due polimeri prima della fase di reticolazione. Questa architettura ibrida costituisce la base su cui sono stati successivamente inseriti i filler inorganici per la sintesi dei nanocompositi finali.

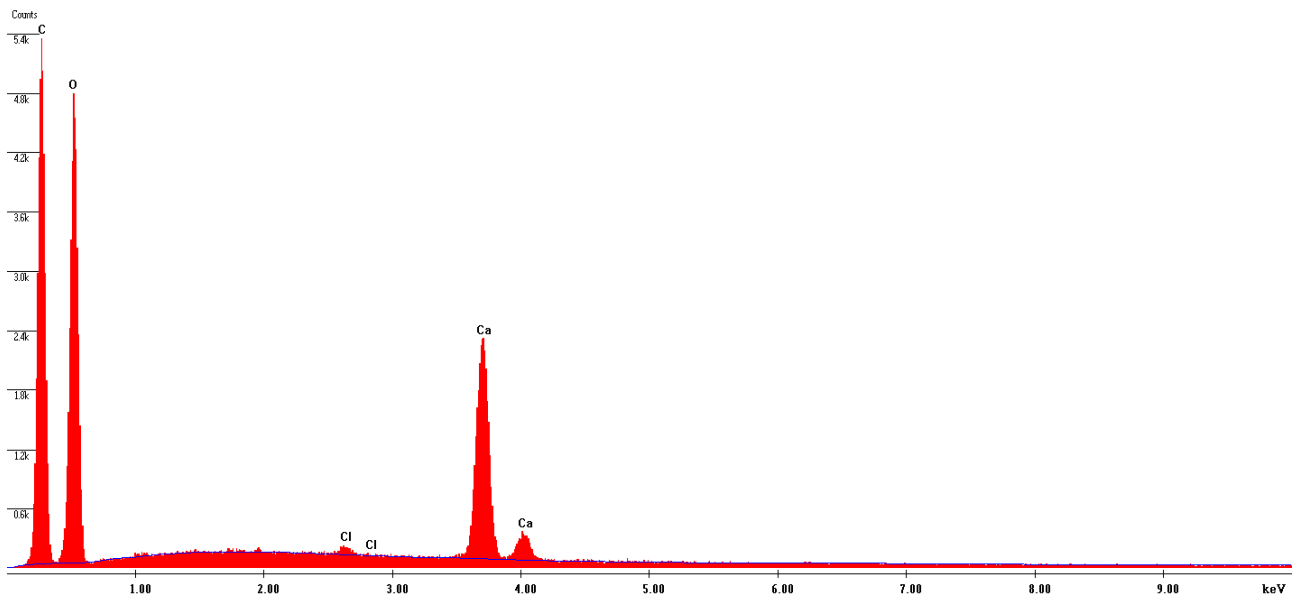


Figura 35. Spettro EDS del campione Ca-Alg-PVA con evidenza dei segnali di C, O e Ca

2.4.1.3 SEM-EDS del campione ZnO-Alg-CC

L'analisi morfologica ed elementale del sistema ZnO-Alg-CC rivela l'efficacia del processo di reticolazione chimica nella stabilizzazione delle nanoparticelle di ossido di zinco (ZnO) carbossilate all'interno della matrice di alginato.

Le micrografie sono state acquisite utilizzando il rilevatore di elettroni retro diffusi (BSE), particolarmente utile per evidenziare il contrasto chimico tra la matrice organica e i filler inorganici.

Distribuzione dei Filler (4.00 kX): A bassi ingrandimenti (Figura 36, sinistra), si osserva una dispersione omogenea di particelle brillanti su tutto il campione. Il forte contrasto (punti bianchi su fondo grigio) conferma che le nanoparticelle di ZnO sono state incorporate con successo. Non si notano macro-agglomerati, suggerendo che la reticolazione chimica dell'alginato crei un network sufficientemente rigido da prevenire la segregazione del filler.

Dettaglio della matrice (10.0 kX): Ad alti ingrandimenti (Figura 36, destra), le particelle di ZnO appaiono come piccoli cluster nanometrici ben interconnessi con la "pelle" polimerica. La superficie appare più liscia e continua rispetto ai sistemi reticolati solo ionicamente, segno che il legame chimico ha stabilizzato ulteriormente la struttura macroscopica del gel.

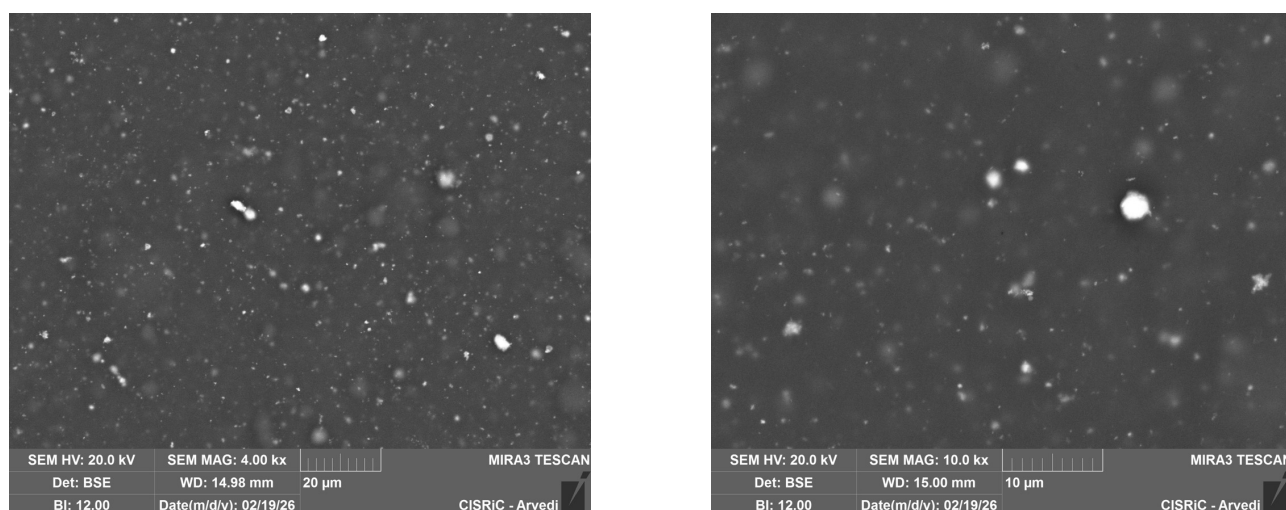


Figura 36. Immagine SEM campione ZnO-Alg-CC con BSE (sinistra) e (destra) in diversi ingrandimenti

Lo spettro EDS (Figura 37) conferma la complessità del sistema:

- Zinco (Zn): Sebbene i picchi dello zinco siano meno intensi rispetto al campione con reticolazione chimica pura, la loro presenza è netta e costante.
- Calcio (Ca): È ancora presente il segnale del calcio, il che suggerisce che una quota di reticolazione ionica (ionotropic gelation) coesista o sia stata mantenuta per stabilizzare i blocchi gularonici dell'alginato.
- Matrice Organica (C, O): I segnali di carbonio e ossigeno dominano lo spettro, riflettendo la natura ibrida del supporto polimerico.

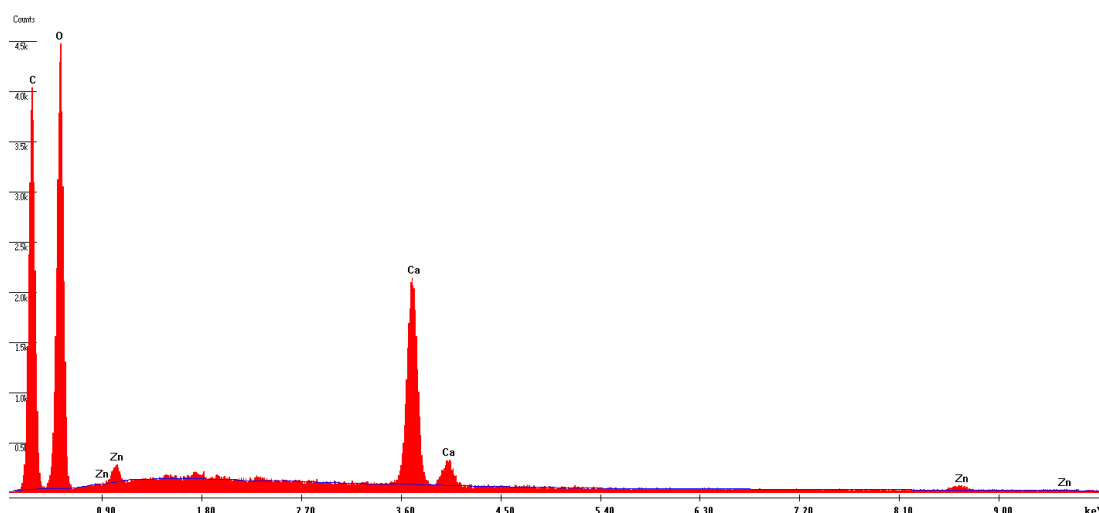


Figura 37. Spettro EDS del campione ZnO-Alg-CC con evidenza di C, O, Zn, Ca

2.4.1.4 SEM-EDS del campione ZnO-Alg-PVA

L'integrazione simultanea di polivinilalcol (PVA) e nanoparticelle di ossido di zinco (ZnO, non funzionalizzato) nella matrice di alginato genera un materiale con caratteristiche morfologiche uniche, dove la componente sintetica agisce da collante strutturale per i filler inorganici.

Per questo campione, il confronto è stato effettuato con diversi rivelatori permettendo una comprensione del materiale dettagliata:

Distribuzione del filler (2.00 kX):

All'ingrandimento minore (Figura 38, destra), il campione evidenzia una distribuzione diffusa di particelle ad alto contrasto, attribuibili allo ZnO, disperse sull'intera superficie analizzata. La presenza di tali domini brillanti conferma l'effettiva incorporazione del filler all'interno del sistema Alg-PVA. Sebbene la distribuzione risulti complessivamente omogenea, si osservano localmente alcune particelle di dimensioni maggiori, indicatrici di una parziale aggregazione. Tuttavia, l'assenza di macro-domini separati suggerisce che la matrice sia in grado di trattenere efficacemente la fase inorganica, limitandone la segregazione.

Dettaglio della matrice (10.0 kX):

A maggior ingrandimento (Figura 38, sinistra), l'assenza di una preventiva funzionalizzazione delle nanoparticelle favorisce la comparsa di fenomeni di aggregazione e determina una distribuzione superficiale non uniforme all'interno del materiale. Coerentemente, l'analisi EDS mette in evidenza un'elevata intensità del segnale attribuibile allo zirconio, plausibilmente riconducibile alla presenza di una maggiore quantità di nanoparticelle concentrate sulla superficie del gel. Tale comportamento suggerisce che le particelle siano state incorporate prevalentemente come fase additiva dispersa, piuttosto che come componente chimicamente integrato e stabilizzato nella matrice polimerica.

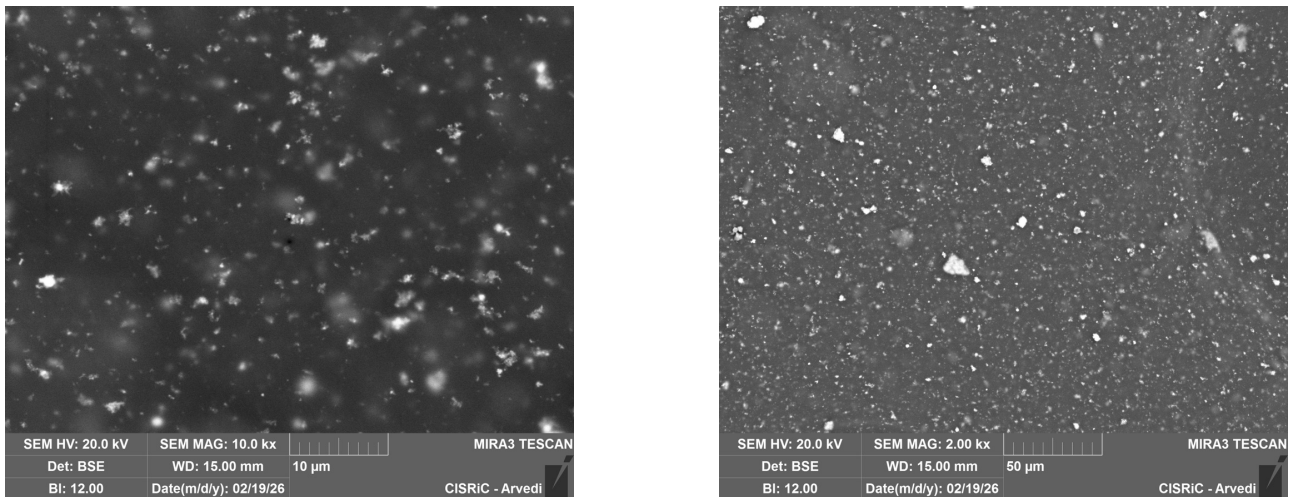


Figura 38. Immagine SEM del campione ZnO-Alg-PVA

Lo spettro EDS (Figura 39) fornisce la conferma definitiva della composizione del nanocomposito:

- Zinco (Zn): Si osservano picchi molto intensi e definiti dello Zinco (segnale principale a 1.01 keV e picco ad alta energia a 8.63 keV). L'intensità di questi segnali, rapportata a quella del carbonio, indica un'elevata densità di carico del filler sulla superficie analizzata. Vi è una Maggiore presenza particellare sulla superficie rispetto al gel funzionalizzato.
- Calcio (Ca): Il picco del calcio è molto pronunciato, indicando che la matrice di alginato è fortemente reticolata ionicamente. Il calcio funge da ponte principale nel network, garantendo la coesione meccanica necessaria per sostenere sia il PVA che lo ZnO.
- Carbonio (C) e Ossigeno (O): Rappresentano il backbone polimerico e la componente ossidica del filler (ZnO).
- Si rileva inoltre una traccia di cloro, riconducibile ai residui dei precursori utilizzati durante la sintesi o il processo di reticolazione.

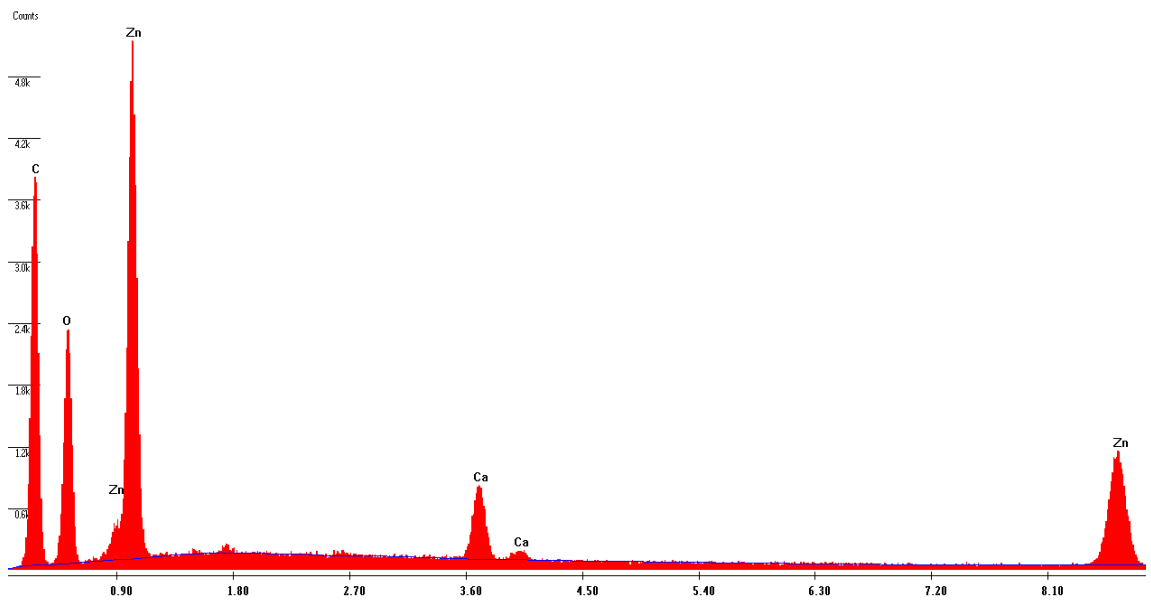


Figura 39. Spettro EDS del campione ZnO-Alg-PVA con evidenza di C, O, Zn, e tracce di Ca

2.4.1.5 SEM-EDS del campione Zr-PVA-Alg60%

Le micrografie acquisite a 10.0 kX (Figura 40) mostrano una superficie eccezionalmente strutturata, caratterizzata da un network ramificato e interconnesso. Nonostante lo zirconio sia presente in una percentuale ridotta (2%), la sua influenza sulla morfologia è marcata.

A ingrandimenti maggiori (30.0 kX, Figura 40), si osserva come questa "rete" sia composta da pareti polimeriche sottili e rugose che delimitano ampi spazi vuoti (microporosità).

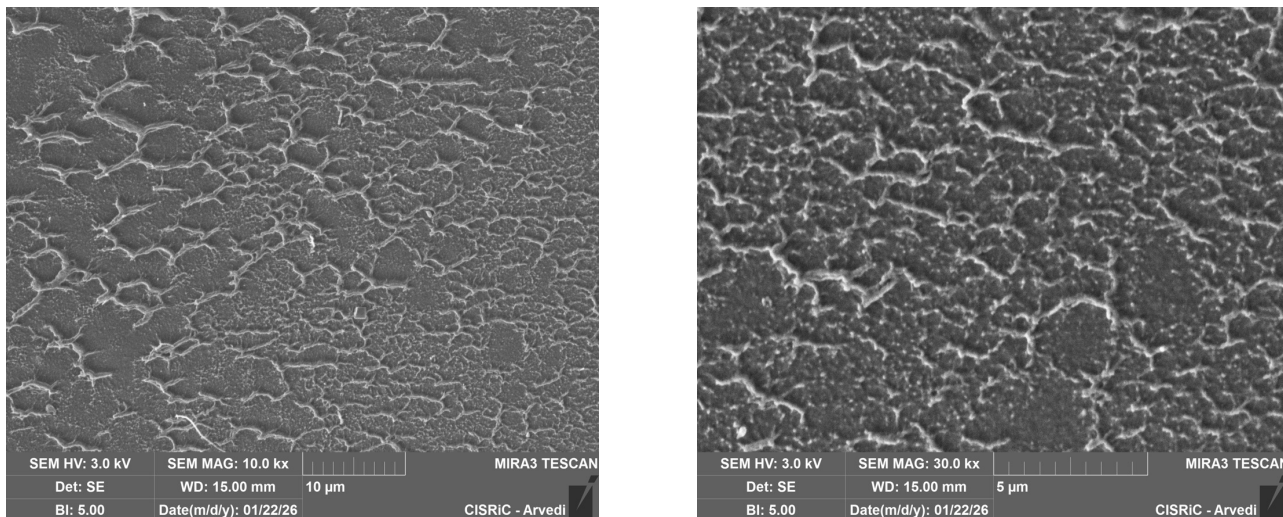


Figura 40. Immagine del campione Zr-PVA-Alg 60% a 10.0 kX e 30.0 kX

L'analisi spettroscopica EDS condotta sul nanocomposito (Figura 41) conferma con precisione la composizione chimica del materiale e la riuscita integrazione dei componenti inorganici.

Dallo spettro si evincono i seguenti segnali caratteristici:

- Carbonio (C) e Ossigeno (O): Presentano l'intensità maggiore, derivante dalla matrice polimerica ibrida costituita da alginato e polivinil alcol. L'elevato rapporto O/C riflette la ricchezza di gruppi ossidrilici e carbossilici del sistema.
- Zirconio (Zr): Il segnale dello zirconio è chiaramente visibile con il picco principale a circa 2.04 keV (linea $L\alpha$). Nonostante la bassa percentuale nominale (2%), la nitidezza del segnale indica che lo zirconio non è solo presente, ma è efficacemente distribuito sulla superficie e all'interno del network polimerico, agendo come centro di coordinazione per le catene di alginato.
- Cloro (Cl): È presente un picco significativo relativo al cloro (circa 2.62 keV). La presenza di questo elemento è riconducibile all'eccesso di ioni derivanti dal $CaCl_2$. Questo dato indica che tracce del controione cloruro sono rimaste intrappolate nel network durante il processo di gelificazione o sono coinvolte nel bilancio di carica del sistema.

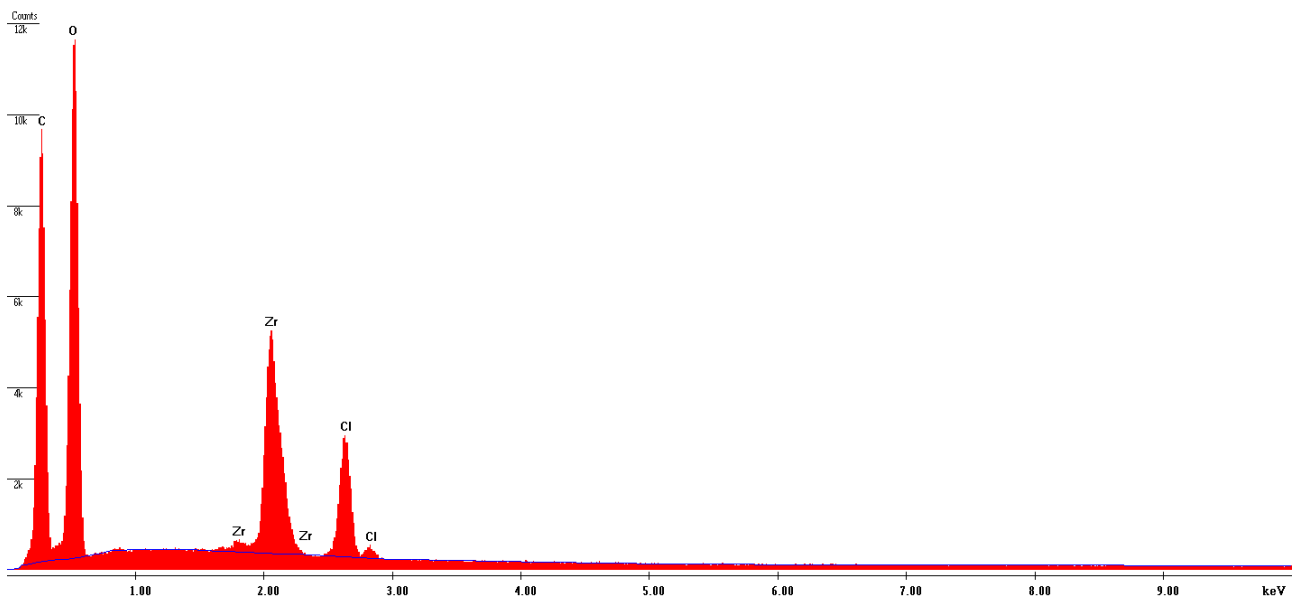


Figura 41. Spettro EDS del campione Zr-PVA-Alg 60% con evidenza dei segnali C, O, Zr, Cl

2.4.1.6 SEM-EDS del campione Zr -Alg-PVA60%

Con le percentuali invertite del campione Zr-Alg-PVA60%, si nota dalle micrografie acquisite a 10.0 kX (Figura 40) come la morfologia sia significativamente diversa rispetto al sistema a prevalenza di alginato. La superficie non presenta più il network a maglie larghe, ma appare caratterizzata da una texture globulare e densamente increspata. Le crepe superficiali sono molto più fitte e meno profonde, suggerendo una maggiore compattezza della matrice dovuta alla prevalenza del PVA.

A ingrandimenti maggiori (30.0 kX, Figura 42), la superficie rivela una microstruttura a piccoli grumi.

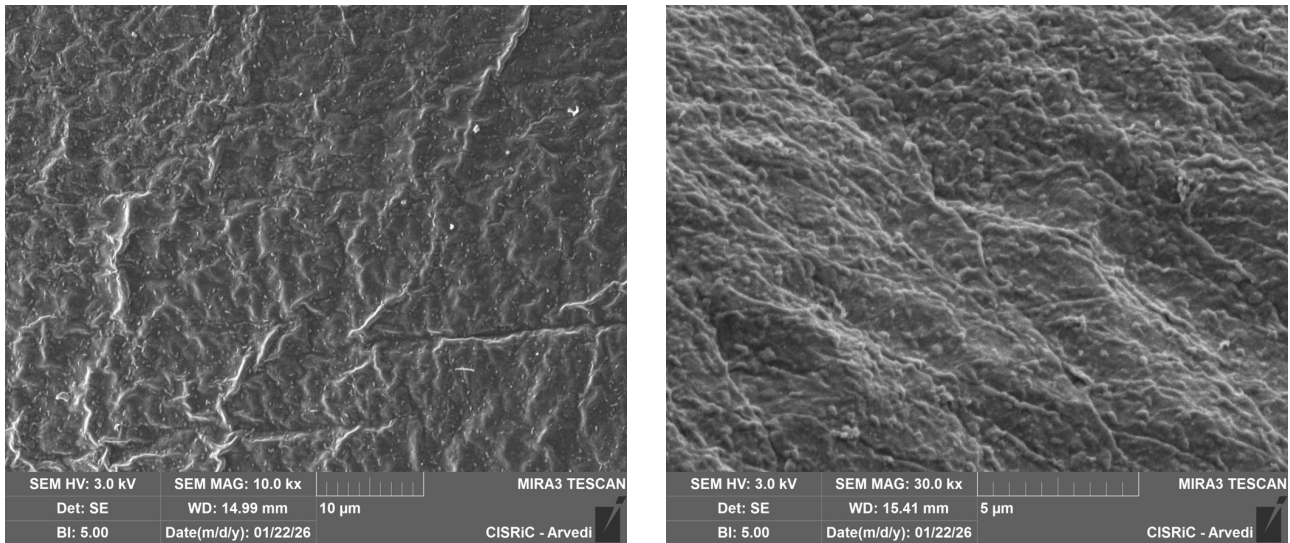


Figura 42. Immagine SEM del campione Zr-Alg-PVA 60% A 10.0 kX (sinistra) e a 30.0 kX (a destra)

Lo spettro EDS (Figura 43) conferma la variazione composizionale del materiale:

- Rapporto C/O: Si osserva un'intensità del picco del Carbonio (C) molto pronunciata rispetto all'Ossigeno (O), coerente con l'incremento della frazione idrocarburica del PVA.
- Zirconio (Zr): Il segnale dello zirconio rimane chiaramente identificabile a 2.04 keV. Nonostante la minor quantità di alginato (che solitamente funge da principale legante per i metalli), lo zirconio risulta ben integrato, probabilmente stabilizzato dalle interazioni con i gruppi ossidrilici del PVA prevalente. Cloro
- (Cl): Come osservato per il campione precedente, permane il segnale del cloro derivante dal l'eccesso di CaCl_2 non crosslinkato.

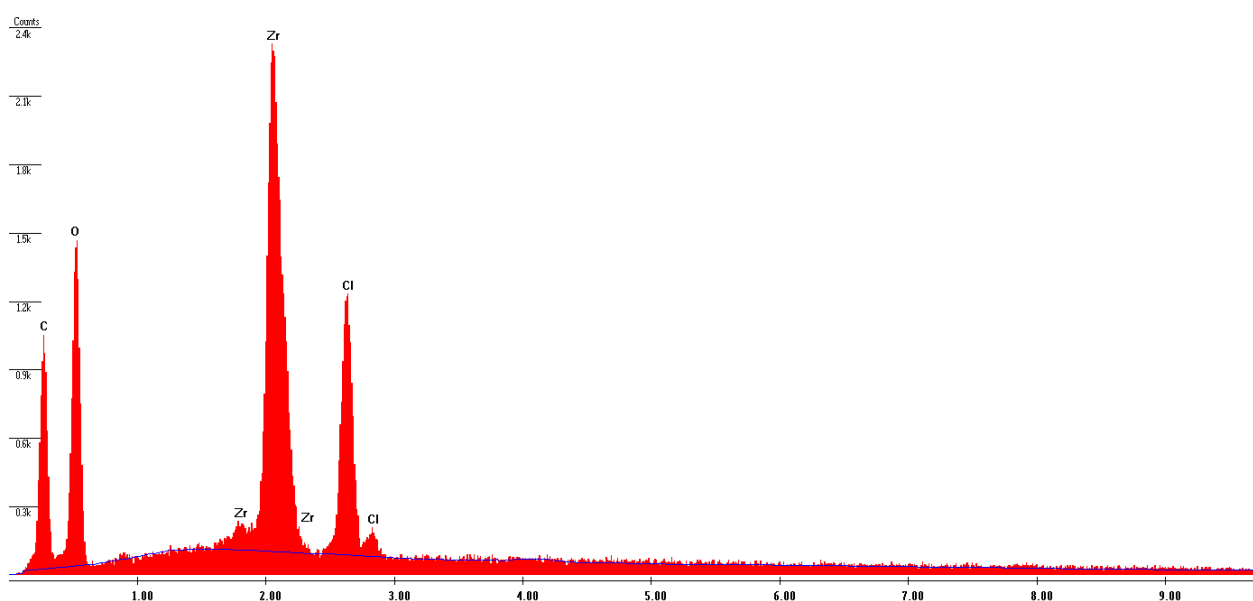


Figura 43. Spettro EDS del campione Zr-Alg-PVA 60% con evidenza dei segnali C, O, Zr, Cl

2.4.1.7 SEM-EDS del campione Zr -Alg-PVA60%_1

L'analisi morfologica è stata estesa ai sistemi preparati in forma di fibre, mantenendo la composizione basata su una prevalenza di componente sintetica (60% PVA) rispetto a quella naturale (40% Alginato), con un drogaggio del 2% di zirconio. Il cambio di geometria da sferica a fibrillare induce variazioni significative nella tessitura superficiale del materiale.

Le micrografie acquisite a 2.0 kX (Figura 44, sinistra e centro) mostrano la morfologia esterna della fibra, che appare come una struttura cilindrica con una superficie marcatamente irregolare. Si osservano striature longitudinali e pieghe profonde, tipiche dei processi di filatura in cui la rapida coagulazione o l'evaporazione del solvente provoca una contrazione differenziale dei polimeri.

A ingrandimenti maggiori (10.0 kX, Figura 44, destra), la superficie della fibra rivela una texture densamente "increspata". Questa morfologia a scaglie sovrapposte è coerente con l'elevata percentuale di PVA, che tende a formare una guaina esterna protettiva. Rispetto alla geometria sferica di pari composizione, le fibre sembrano esporre una rugosità più orientata, che potrebbe favorire una diversa dinamica di contatto con il contaminante Blu di Metilene durante i processi di filtrazione a flusso continuo.

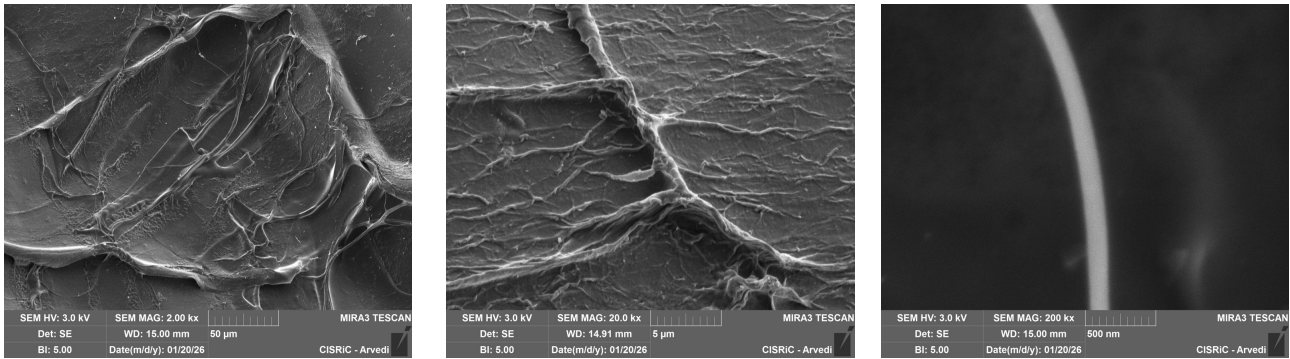


Figura 44. Immagine SEM del campione Zr-Alg-PVA60%_1

Lo spettro EDS (Figura 45) conferma la continuità chimica con i sistemi sferici, evidenziando però una distribuzione elementale molto definita:

Zirconio (Zr): Il segnale dello zirconio è chiaramente identificabile con il picco principale a circa 2.04 keV (linea $L\alpha$). La rilevazione di questo segnale conferma che il processo di filatura non ha rimosso il filler inorganico, che rimane stabilmente integrato nel network polimerico. La sua presenza è fondamentale per fornire i siti di coordinazione necessari all'adsorbimento dei contaminanti.

Cloro (Cl): Si osserva un picco netto relativo al cloro (circa 2.62 keV). La persistenza di questo elemento, derivante dall'eccesso del reticolante ($CaCl_2$), indica che i controioni rimangono intrappolati nelle maglie del gel, contribuendo potenzialmente al bilancio di carica superficiale del materiale.

Carbonio e Ossigeno (C, O): I picchi di carbonio e ossigeno presentano le intensità maggiori, riflettendo la natura ibrida del supporto polimerico. L'elevato segnale del carbonio è coerente con la prevalenza del PVA (60%) nella formulazione di queste fibre.

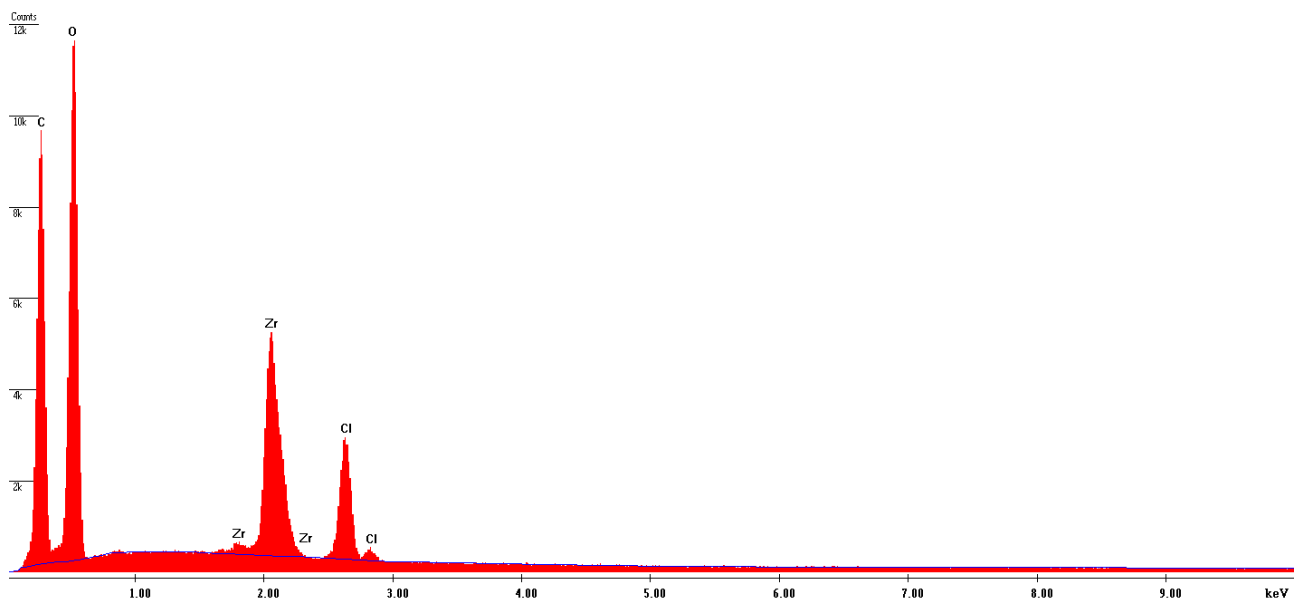


Figura 45. Spettro EDS del campione Zr-Alg-PVA60%_1 con evidenza dei segnali C, O, Zr, Cl

2.4.1.8 SEM-EDS del campione Zr- PVA-Alg60%_2

Le micrografie acquisite a 4.0 kX e 20.0 kX (Figura 46, sinistra e centro) mostrano la morfologia superficiale delle fibre, caratterizzata da una struttura irregolare e disomogenea. La superficie appare meno compatta rispetto ai sistemi a maggiore contenuto di PVA, con presenza di pieghe, micro-rilievi e zone di discontinuità distribuite lungo la fibra. Si osservano inoltre pattern superficiali poco orientati, indice di una organizzazione polimerica meno controllata durante il processo di filatura. Queste caratteristiche sono attribuibili alla maggiore presenza di alginato, che, rispetto al PVA, presenta una minore capacità filmogena e una maggiore sensibilità ai fenomeni di contrazione e riorganizzazione durante l'essiccamento.

A ingrandimenti intermedi (10.0 kX, Figura 46, destra), la superficie evidenzia la presenza di microfratture e strutture filamentose superficiali, che si sviluppano lungo direzioni non uniformi. Tali discontinuità suggeriscono una minore coesione della matrice polimerica, probabilmente dovuta alla ridotta frazione di PVA, che nei sistemi precedenti contribuiva alla formazione di una guaina più compatta e continua. La morfologia osservata appare quindi più aperta e meno organizzata, con una rugosità marcata ma distribuita in maniera non direzionale.

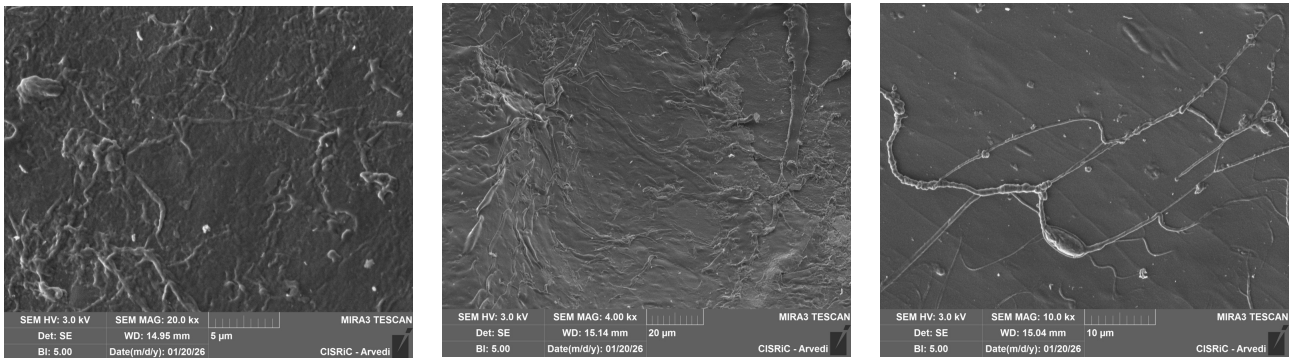


Figura 46 Immagine SEM del campione Zr-PVA-Alg60%_2

2.4.1.9 SEM-EDS del campione Ca-Alg e Ca-Alg-PVA con muffa

Un aspetto critico emerso durante la caratterizzazione morfologica mediante SEM riguarda la suscettibilità alla biodegradazione dei campioni costituiti esclusivamente da matrici polimeriche organiche. In particolare, i sistemi privi di fasi nanostrutturate inorganiche hanno mostrato segni evidenti di colonizzazione microbica.

Le micrografie acquisite sui campioni di controllo Ca-Alg (Figura 47) e Ca-Alg-PVA (Figura 48) rivelano la presenza di strutture filamentose ramificate, identificabili come ife fungine.

- Campione Ca-Alg: La superficie appare parzialmente ricoperta da un network di ife che penetrano nella porosità dell'alginate. Essendo un polimero naturale derivato dalle alghe brune, l'alginate costituisce un substrato nutritivo ideale (fonte di carbonio) per diverse specie fungine e batteriche in condizioni di umidità.
- Campione Ca-Alg-PVA: Nonostante l'aggiunta di PVA, un polimero sintetico generalmente più resistente, la componente di alginate al suo interno permette comunque lo sviluppo di muffe. Le immagini mostrano come i filamenti fungini si intreccino con le rugosità della matrice polimerica, compromettendone potenzialmente l'integrità strutturale e la capacità adsorbente.

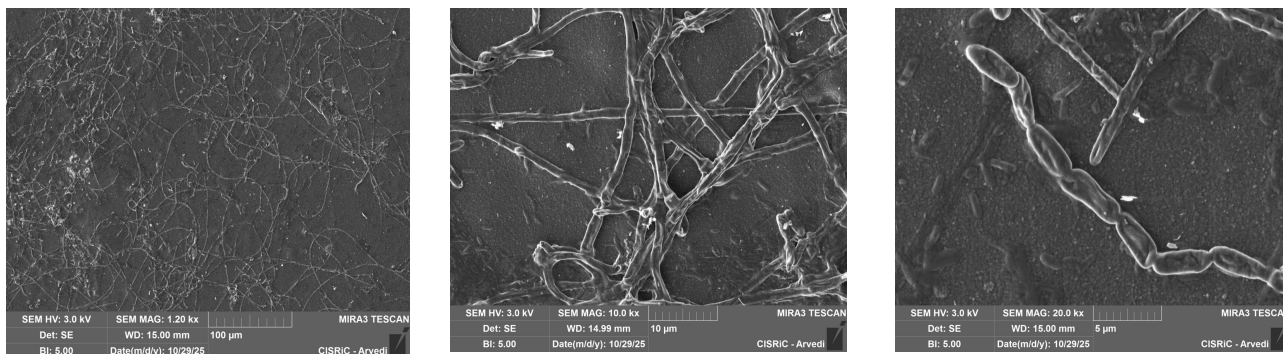


Figura 47. immagine SEM del campione Ca-Alg con muffe a diversi ingrandimenti.

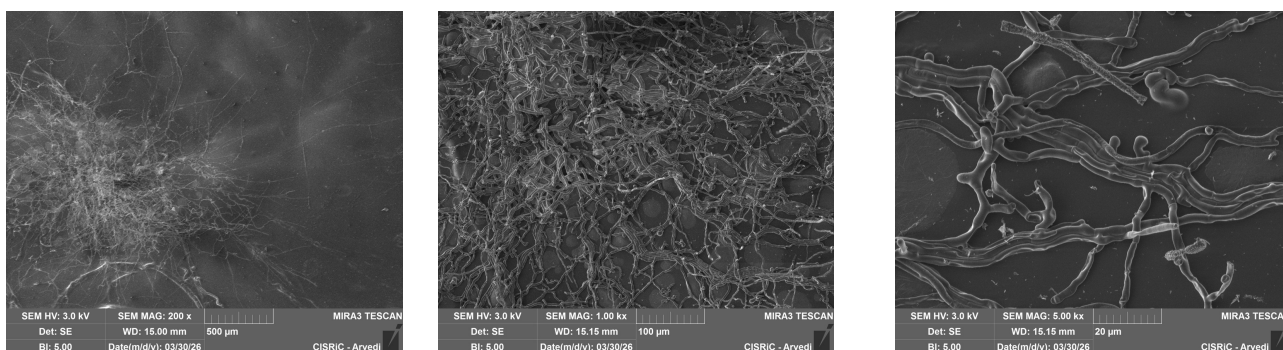


Figura 48. immagine SEM del campione Ca-Alg-PVA con muffe a diversi ingrandimenti

È di fondamentale importanza sottolineare che tale fenomeno è totalmente assente in tutti i campioni additivati con nanoparticelle di ZnO o biossido di zirconio.

In ambito farmaceutico e tecnologico, questa osservazione avvalorla la scelta di sintetizzare sistemi nanocompositi:

- **Proprietà Antimicrobiche:** ZnO è ampiamente noto nella farmacopea per le sue proprietà batteriostatiche e fungistatiche. La sua presenza inibisce la crescita dei microrganismi sulla superficie dell'idrogel.
- **Preservazione del materiale:** Le fasi inorganiche agiscono come "conservanti strutturali", impedendo che il materiale biodegradi prima o durante l'uso nel trattamento delle acque.

Questa evidenza sperimentale suggerisce che, oltre a migliorare le performance di adsorbimento (come si vedrà nei test UV-Vis), l'integrazione di fasi nanostrutturate è condizione necessaria per garantire la durabilità e la sicurezza igienico-sanitaria dei filtri polimerici, prevenendo la formazione di biofilm che potrebbero rilasciare contaminanti biologici nell'acqua trattata.

2.4.1.10 SEM-EDS del MB e dei campioni con MB

Prima di procedere all'analisi dei sistemi post-adsorbimento, è stata effettuata una caratterizzazione SEM-EDS della polvere di Metilene Blu pura. Questo passaggio è propedeutico all'identificazione dei segnali elementari specifici del colorante, necessari per mappare la sua presenza all'interno delle matrici polimeriche.

Le immagini SEM (Figura 49) mostrano la morfologia cristallina del colorante, caratterizzata da aggregati di dimensioni micrometriche con spigoli vivi.

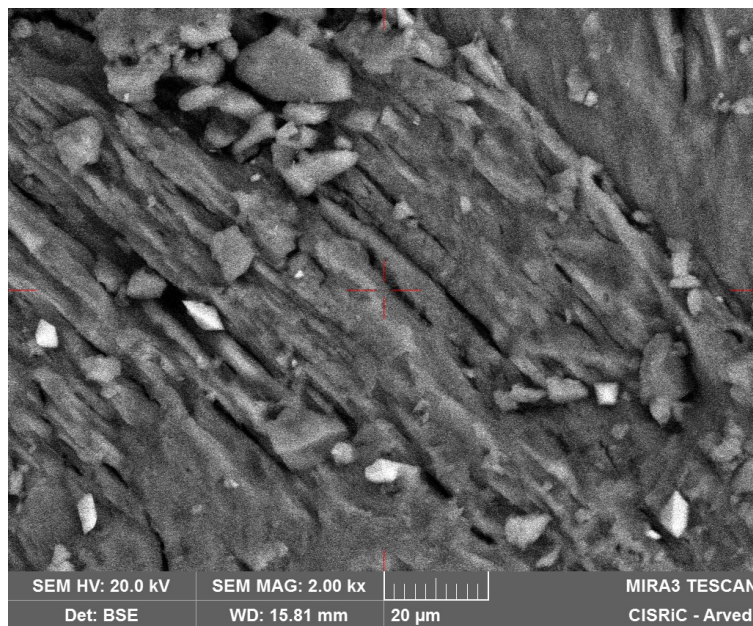


Figura 49. immagine SEM ottenuta dal MB

Lo spettro EDS (Figura 50) rivela la composizione elementare del MB ($C_{16}H_{18}N_3SCl$), confermando la presenza dei seguenti elementi chiave:

- Zolfo (S): Si osserva un picco netto a circa 2.31 keV. Lo zolfo è l'elemento "tracciante" più importante per il Metilene Blu, poiché non è presente in nessuno dei componenti dei nostri idrogeli (Alginato, PVA, ZnO o Zr). La sua comparsa negli spettri dei gel post-trattamento sarà la prova inconfutabile dell'avvenuto sequestro del colorante.
- Cloro (Cl): È presente un segnale marcato a 2.62 keV. Nel caso del MB puro esso rappresenta il controione cloruro della molecola colorante.
- Azoto (N): Sebbene più difficile da quantificare con precisione a causa della sovrapposizione con i picchi del carbonio e dell'ossigeno a basse energie, il segnale dell'azoto contribuisce alla banda iniziale dello spettro, coerentemente con la struttura fenotiazinica della molecola.
- Carbonio (C): Costituisce lo scheletro aromatico principale della molecola.

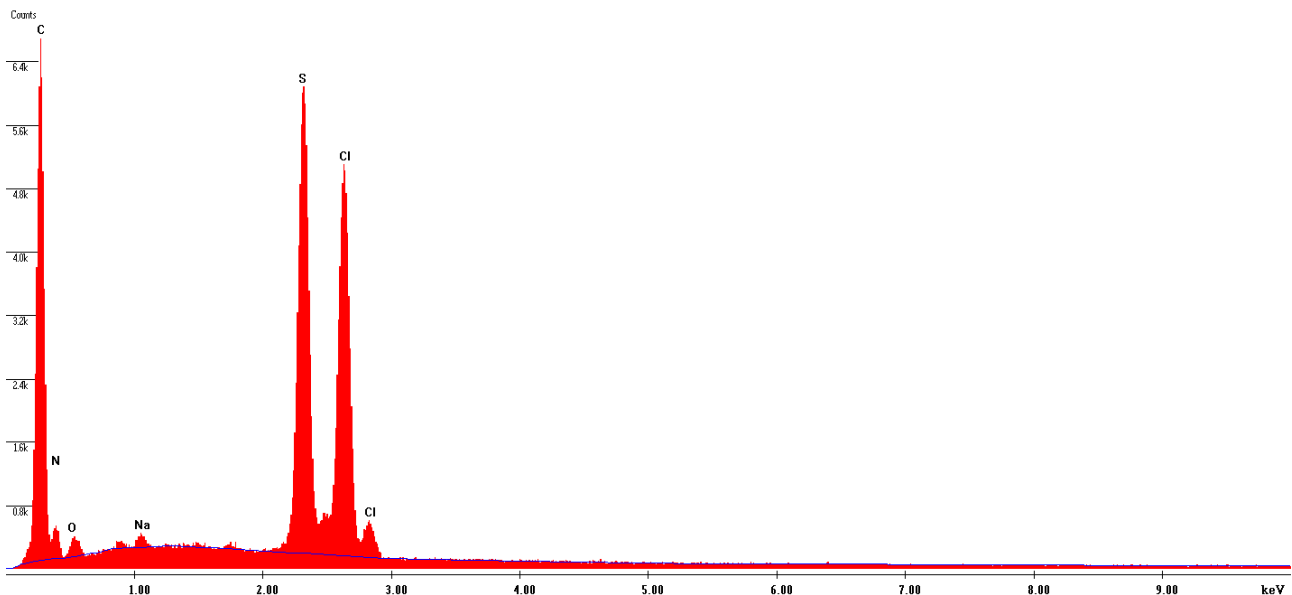


Figura 50. spettro EDS del MB con evidenza dei segnali C, N, O, S, Cl, Na

Dall'analisi di questo spettro si evince che il monitoraggio del picco dello Zolfo (S) sarà il parametro fondamentale per la discussione dei risultati successivi. La variazione dell'intensità di questo picco nei diversi campioni (sfere vs fibre, o sistemi con diverse percentuali di filler) permetterà di valutare qualitativamente la densità di adsorbimento sulla superficie dei materiali.

L'analisi del gel di solo alginato di calcio dopo il contatto con la soluzione di Metilene Blu (100 mg/L) fornisce prove dirette del meccanismo di interazione tra il colorante cationico e la matrice polimerica naturale.

Le micrografie (Figura 51) mostrano una superficie sensibilmente diversa rispetto al campione "vergine". La porosità originaria appare parzialmente occlusa o "rivestita" da uno strato molecolare di colorante.

- Texture superficiale: A 10.0 kX, si nota che la rugosità tipica dell'alginato reticolato con calcio è ora ricoperta da una sorta di pellicola o da micro-aggregati. Questo fenomeno è dovuto all'attrazione elettrostatica tra i gruppi carbossilici ($-COO^-$) dell'alginato e la carica positiva della molecola di MB, che porta a una saturazione dei siti attivi superficiali.

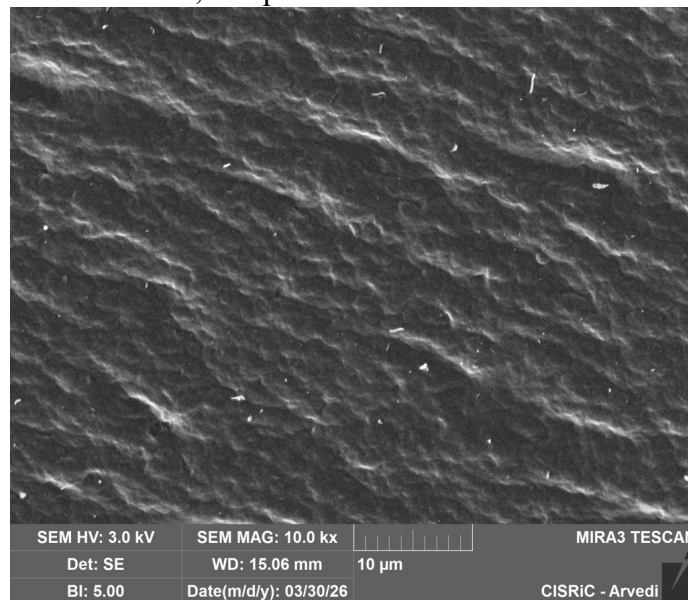


Figura 51. immagine SEM del campione Ca-Alg con MB

Lo spettro EDS (Figura 52) è il dato più significativo per confermare l'avvenuto adsorbimento. Rispetto al campione pretrattamento, compaiono nuovi segnali caratteristici:

- Zolfo (S): Si osserva la comparsa di un picco netto a circa 2.31 keV. Come accertato nell'analisi del MB puro, lo zolfo è l'elemento tracciante del colorante. La sua presenza nel campione di alginato dopo il test è la conferma chimica che le molecole di MB sono state rimosse dalla soluzione e sequestrate all'interno (o sulla superficie) del gel.
- Cloro (Cl): Compare anche il segnale del cloro (controione del MB), rafforzando l'evidenza del deposito del colorante.
- Calcio (Ca): Il picco del calcio rimane visibile, indicando che la struttura reticolata dell'alginato è rimasta stabile durante il processo di adsorbimento e non è stata disgregata dallo scambio ionico con il colorante.

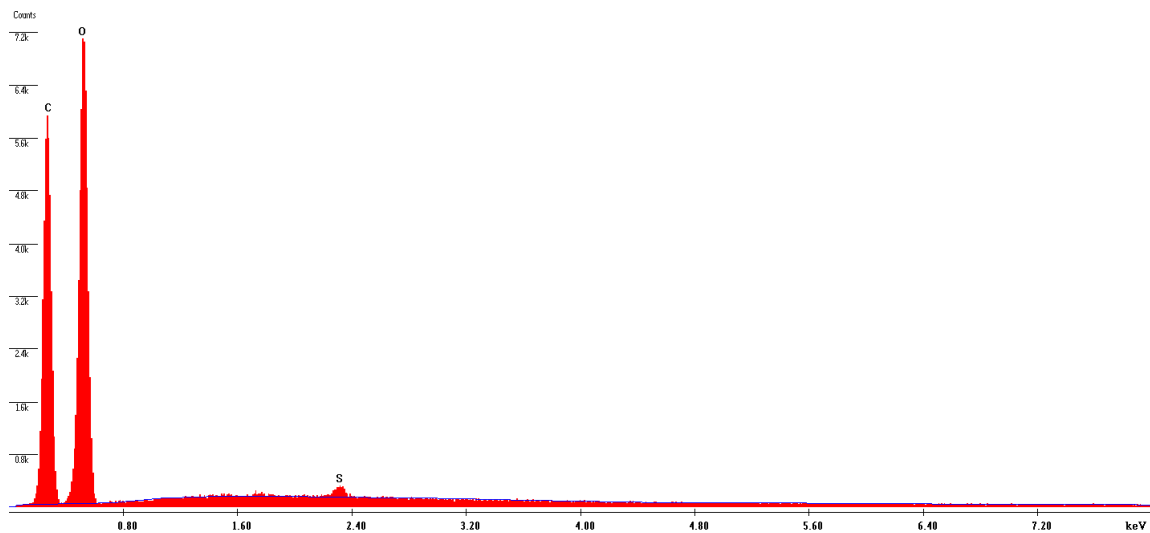


Figura 52. spettro EDS del campione Ca-Alg con MB

Sebbene il Ca-Alg mostri una chiara capacità di adsorbimento (confermata dallo zolfo), la saturazione superficiale visibile al SEM suggerisce che in questo sistema "base" il colorante fatica a penetrare negli strati più profondi a causa di una struttura meno aperta rispetto ai nanocomposti.

L'osservazione al microscopio elettronico a scansione del campione Ca-Alg-PVA (Figura 53) dopo il contatto con il Metilene Blu (100 mg/L) rivela una microstruttura peculiare:

- Aspetto della superficie: A 10.0 kX, la superficie appare notevolmente più densa e meno porosa rispetto al campione prima del test. Si nota la formazione di una "pelle" superficiale continua. Questo fenomeno è indicativo di un adsorbimento massivo che porta alla formazione di un multistrato di molecole di colorante che si depositano uniformemente sulla matrice polimerica.

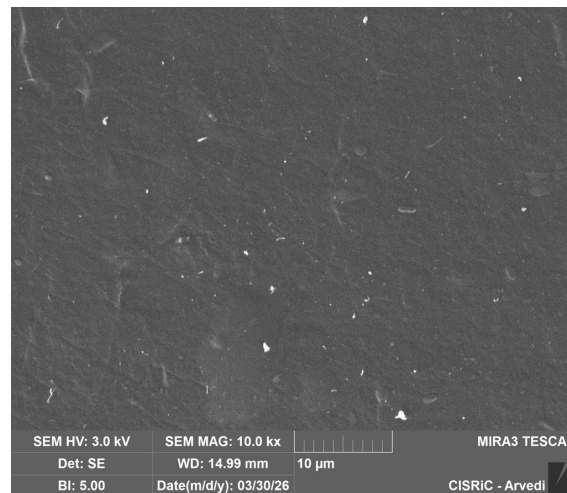


Figura 53. immagine SEM del campione Ca-Alg-PVA con MB

Il sistema a reticolazione chimica additivato con ossido di zinco (ZnO-Alg-CC) è stato analizzato dopo il processo di adsorbimento per valutare come la stabilità del network e la presenza delle nanoparticelle influenzino il sequestro del Metilene Blu (Figura 54).

L'immagine SEM a 10.0 kX rivela una superficie estremamente interessante:

- Distribuzione del filler e del colorante: Nonostante l'adsorbimento del MB, la superficie mantiene una struttura omogenea. Si notano piccoli cluster brillanti che rappresentano le nanoparticelle di ZnO, le quali sembrano fungere da "ancore" chimiche aggiuntive per le molecole di colorante.
- Stabilità strutturale: A differenza dei campioni di solo alginato, il sistema reticolato chimicamente non mostra rigonfiamenti disordinati. La matrice appare compatta e strutturalmente integra, una caratteristica fondamentale per garantire la riutilizzabilità del materiale in più cicli di filtrazione.

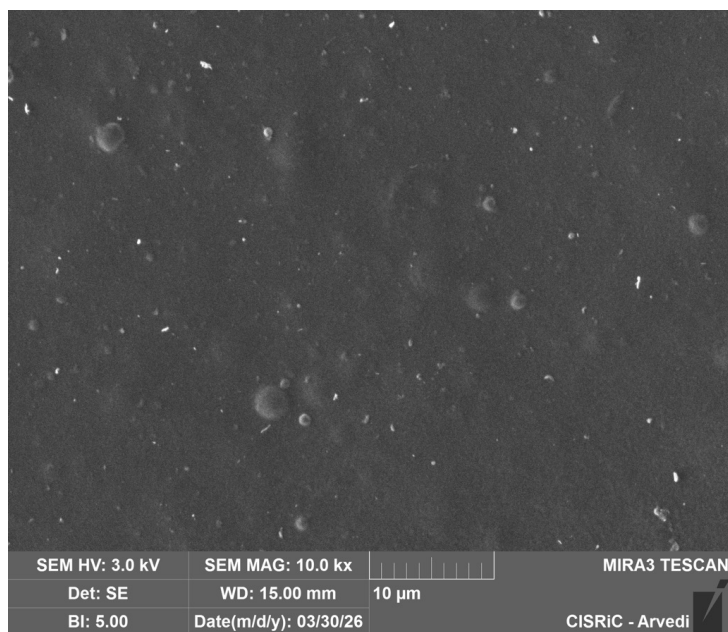


Figura 54. Immagine SEM del campion ZnO-Alg-CC

Lo spettro EDS (Figura 59) è particolarmente ricco di informazioni e conferma l'efficacia del sistema:

- Zolfo (S): Si osserva un picco molto ben definito a 2.31 keV. La comparsa dello zolfo conferma che il Metilene Blu è stato adsorbito con successo all'interno della matrice. La nitidezza di questo segnale suggerisce un'elevata densità di molecole di colorante sequestrate.
- Zinco (Zn): I segnali dello zinco (circa 1.01 keV e 8.63 keV) rimangono intensi e stabili. Questo indica che le nanoparticelle di ZnO non sono state rilasciate durante il processo di purificazione (leaching), confermando l'eccezionale stabilità del network reticolato chimicamente.
- Cloro (Cl): Il picco del cloro è presente, derivante sia dal controione del MB che dai residui del processo di reticolazione chimica.
- Assenza di Calcio (Ca): Come già notato nella fase pre-adsorbimento, l'assenza di calcio ribadisce che la stabilità meccanica è garantita dai legami chimici covalenti/coordinativi e non dalla semplice reticolazione ionica "egg-box".

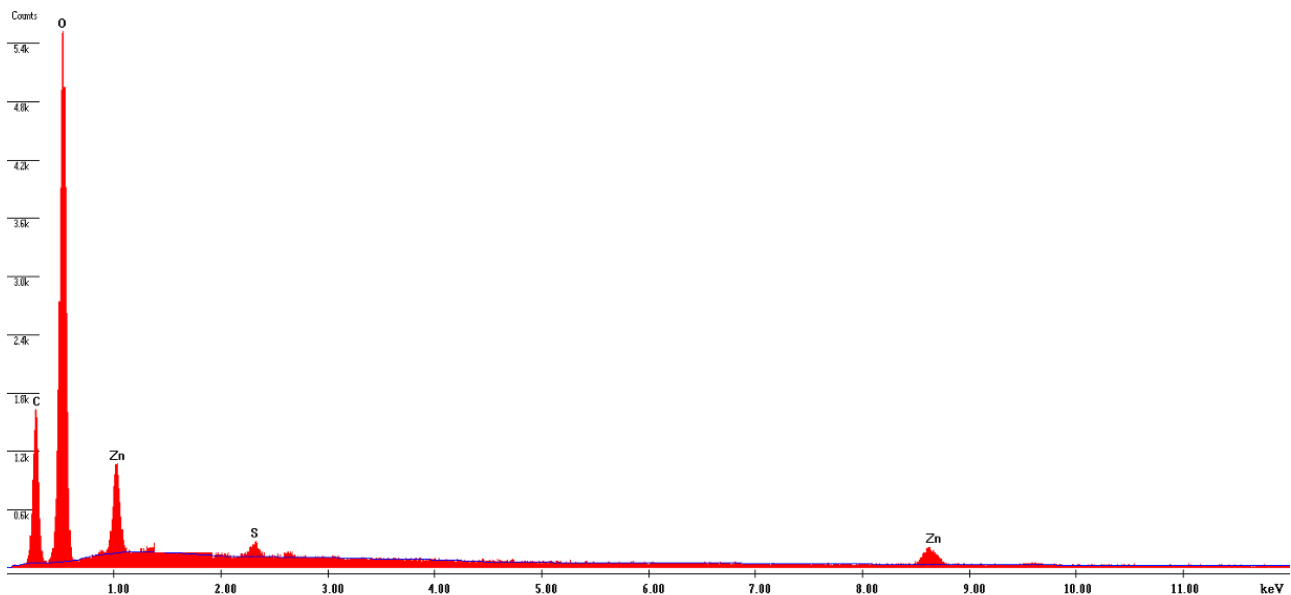


Figura 55. Spettro ZnO-Alg-CC

L'analisi combinata SEM-EDS suggerisce che l'efficacia di questo campione sia dovuta a una doppia azione:

1. Meccanismo Elettrostatico: I gruppi funzionali dell'alginato richiamano il MB cationico.
2. Siti di coordinazione: La presenza di ZnO nanostrutturato aumenta l'area superficiale specifica e fornisce ulteriori siti di interazione che stabilizzano il colorante all'interno del gel.

L'analisi dell'ultimo sistema nanocomposito basato su ossido di zinco, stabilizzato con polivinil alcol (ZnO-Alg-PVA), evidenzia come la combinazione di componenti organici e inorganici ottimizza le capacità di sequestro del Metilene Blu (figura 56).

L'immagine SEM acquisita dopo il test di adsorbimento mostra una superficie molto strutturata e densa:

- Effetto "Pelle" e Rugosità: Si osserva come il colorante sia adsorbito in modo uniforme su tutta la superficie. La rugosità nanometrica, tipica di questo sistema, sembra favorire una maggiore area di contatto rispetto ai campioni senza PVA.
- Integrità dei Filler: Nonostante l'interazione con il colorante, la distribuzione delle nanoparticelle di ZnO rimane omogenea, senza evidenti segni di distacco dalla matrice polimerica. Questo conferma che il PVA agisce come un eccellente collante strutturale, mantenendo le cariche inorganiche protette e attive.

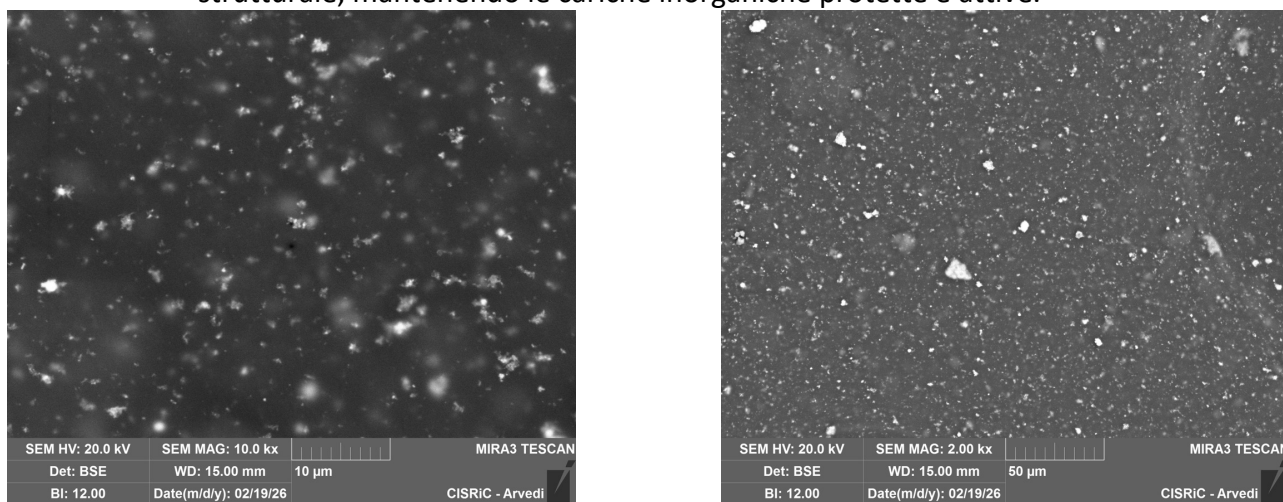


Figura 56. SEM del campione ZnO-Alg-PVA

Lo spettro EDS (Figura 57) fornisce la prova definitiva dell'avvenuto adsorbimento attraverso la firma chimica degli elementi presenti:

Zolfo (S): Il picco dello zolfo è chiaramente visibile a 2.31 keV. La sua intensità conferma che il Metilene Blu è stato integrato con successo nella matrice.

Zinco (Zn) e Calcio (Ca): La coesistenza di questi due segnali è fondamentale. Il Calcio attesta la tenuta della reticolazione ionica dell'alginato, mentre lo Zinco conferma la permanenza del filler attivo. Rispetto al sistema con reticolazione chimica (ZnO-Alg-CC), qui la stabilità è garantita dal duplice contributo del calcio e dei legami a idrogeno del PVA.

Cloro (Cl): Anche in questo caso, il picco del cloro funge da ulteriore marker del colorante (controione cloruro del MB).

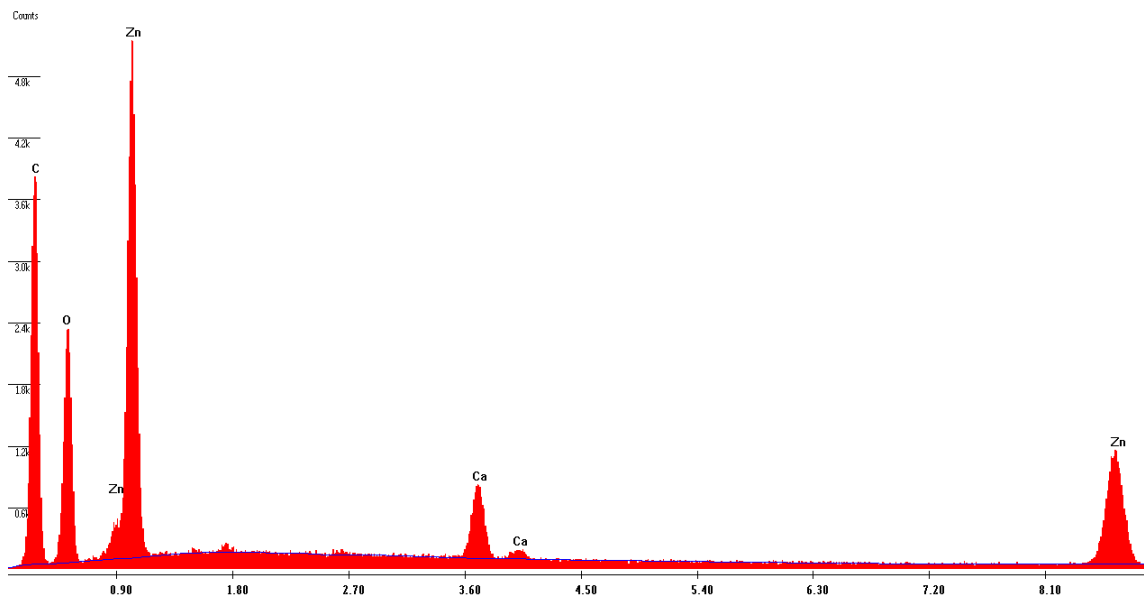


Figura 57.spettro ZnO-Alg-PVA

Con questo campione si conclude la serie dedicata allo Zinco. È evidente come la presenza del filler non solo protegga il materiale dalla degradazione biologica (come visto precedentemente con le muffe), ma potenzi anche la capacità della matrice di trattenere il MB, offrendo una superficie più reattiva e chimicamente complessa rispetto al solo idrogel di alginato.

2.4.2 FT-IR

L'analisi spettroscopica infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) è stata condotta per investigare la natura chimica delle interazioni tra la matrice di alginato, il polivinilalcol (PVA) e le fasi inorganiche. Il confronto tra gli spettri dei diversi campioni permette di evidenziare i cambiamenti strutturali occorsi durante la sintesi.

Negli spettri riportati, è possibile identificare le bande caratteristiche che definiscono l'architettura degli idrogeli:

Il biopolimero alginato di sodio (Alg) in polvere presenta una banda di assorbimento ampia tra 3500-3000 cm^{-1} , attribuibile ai gruppi ossidrilici (-OH); si osservano inoltre le bande di stretching del legame -CH a circa 2900-2923 cm^{-1} , la banda a 1635 cm^{-1} (vibrazione di stretching asimmetrico dei gruppi -COO), un'ulteriore banda a 1419 cm^{-1} (vibrazione di stretching simmetrico dei gruppi -COO) e la banda a 1050 cm^{-1} corrispondente all'allungamento dei gruppi C-O (15).

Lo spettro FTIR della miscela gel finale (Ca-Alg) ha evidenziato tutti i picchi sopra menzionati, con alcune modifiche relative ai principali picchi di vibrazione dei legami carbonilici (C=O, shiftato da 1635 a 1583 cm^{-1}) e del legame -C-O (a circa 1021 cm^{-1}). Tali variazioni indicano che il principale gruppo funzionale del biopolimero di alginato (i gruppi carbossilici) è coinvolto nel processo di cross-linking ionico con i cationi calcio.

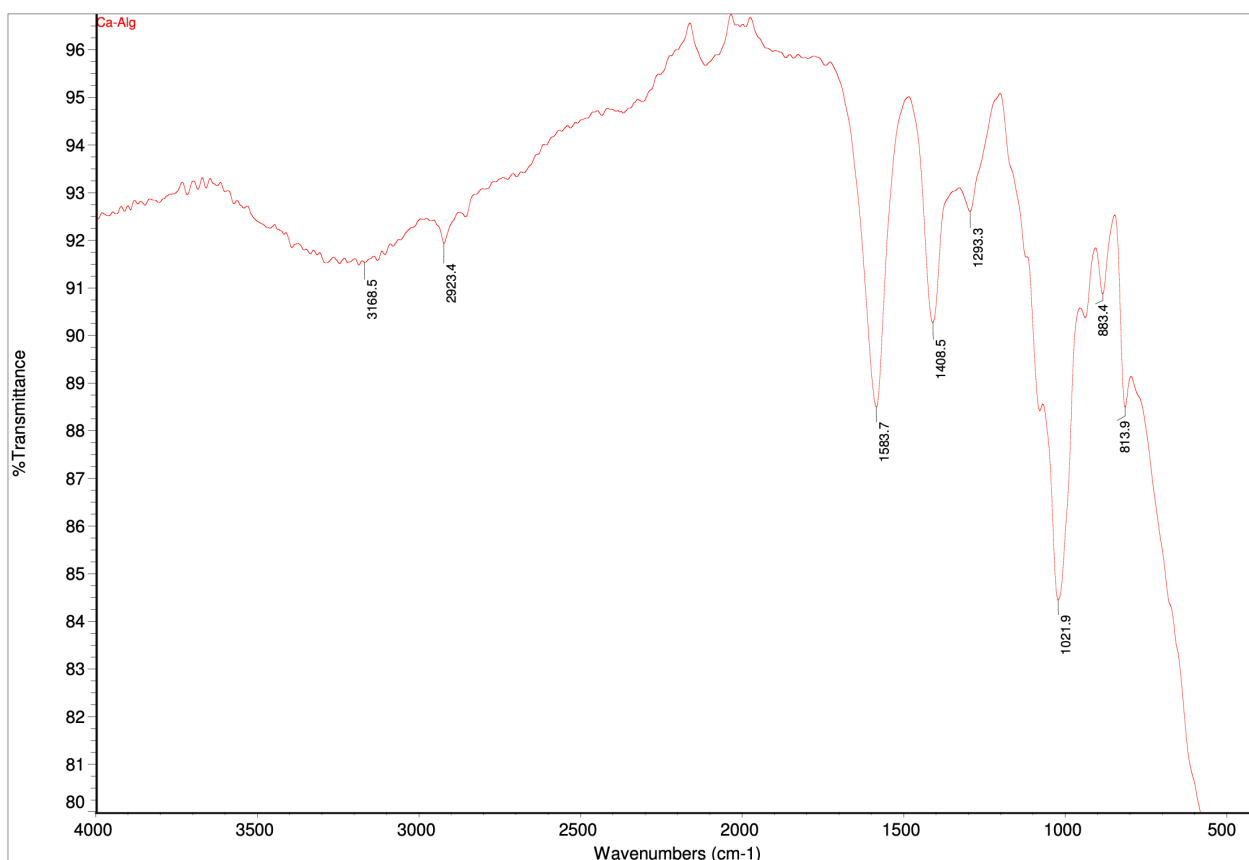


Figura 58 spettro IR Ca-Alg

Con l'introduzione del PVA, si riscontrano variazioni visibili principalmente in due diverse aree: L'intervallo 3000-3500 cm^{-1} , dove si osserva un allargamento della vibrazione di stretching del gruppo -OH, a conferma della corretta miscelazione del PVA (ricco di gruppi ossidrilici) nella matrice polimerica e la presenza dei picchi di vibrazione di stretching asimmetrico e simmetrico del gruppo -CH₂ circa 2921-2853 cm^{-1} (15).

Inoltre, si rileva un piccolo picco a 1739 cm^{-1} corrispondente alla vibrazione di stretching del C=O, riconducibile ai gruppi acetato residui della sintesi del PVA.

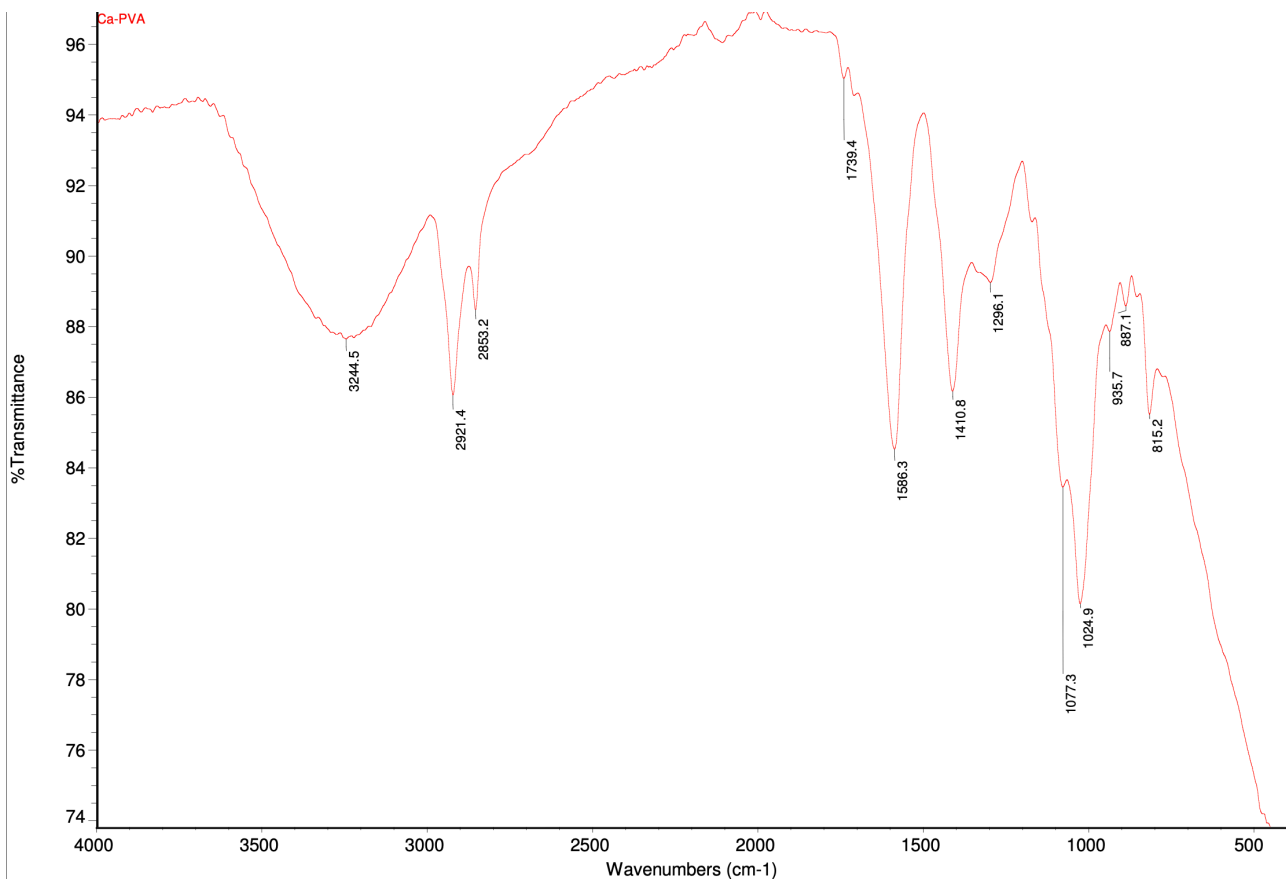


Figura 56 spettro IR Ca-Alg-PVA

Le differenze sopra citate sono riscontrabili anche nello spettro di Zn-Alg-PVA a causa della presenza del PVA nella matrice dell'idrogel. Non si rilevano evidenze significative nello spettro FTIR relative alle nanoparticelle di ZnO; come riportato in letteratura, l'identificazione di nanoparticelle di ossidi inorganici tramite spettroscopia FTIR risulta complessa poiché le loro bande ricadono in un intervallo di numeri d'onda molto basso. Analogamente, lo spettro dell'idrogel Zn-Alg-CC è risultato molto simile a quello del sistema Ca-Alg, data la difficoltà di rilevare lo ZnO mediante questa tecnica.

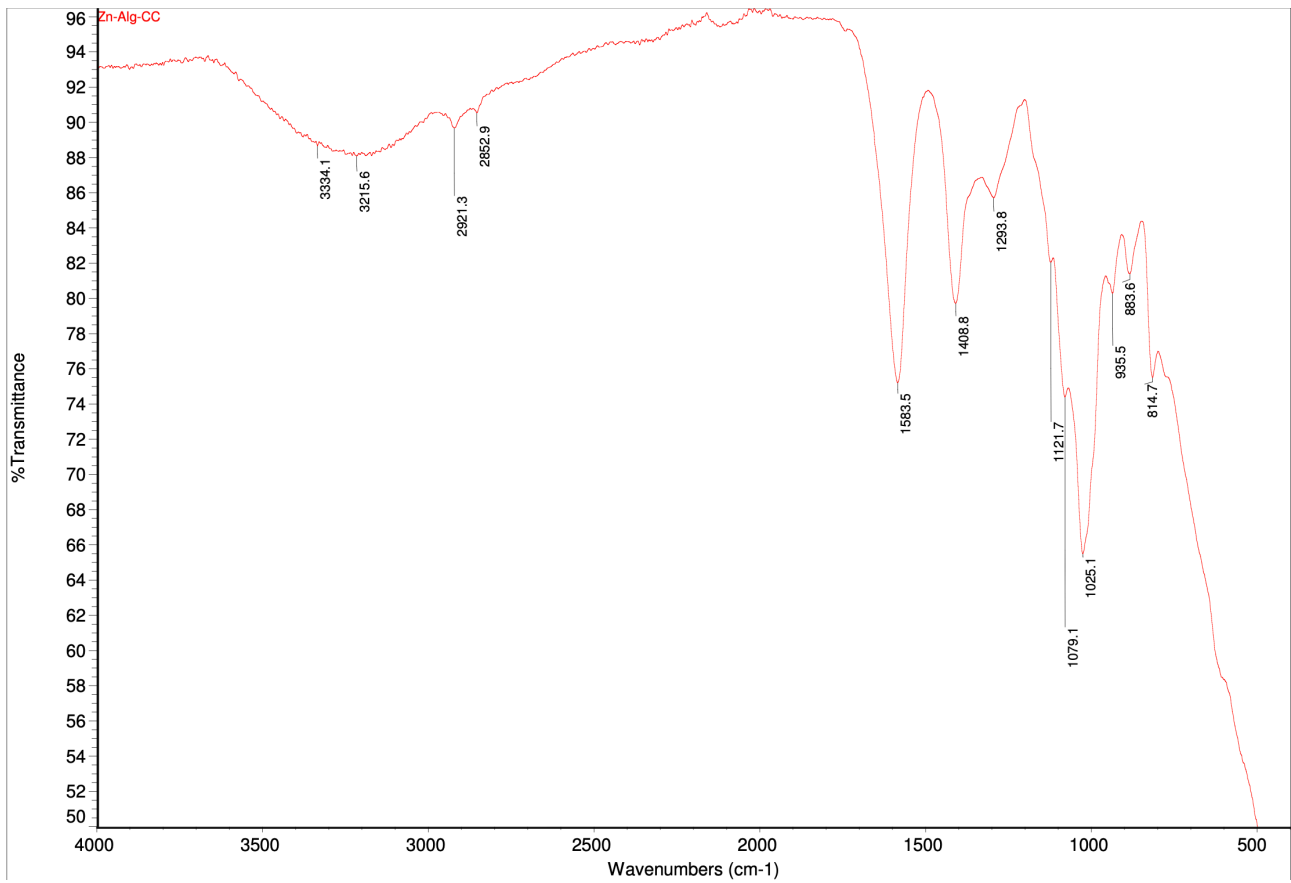


Figura 59 spettro IR ZnO-Alg-CC

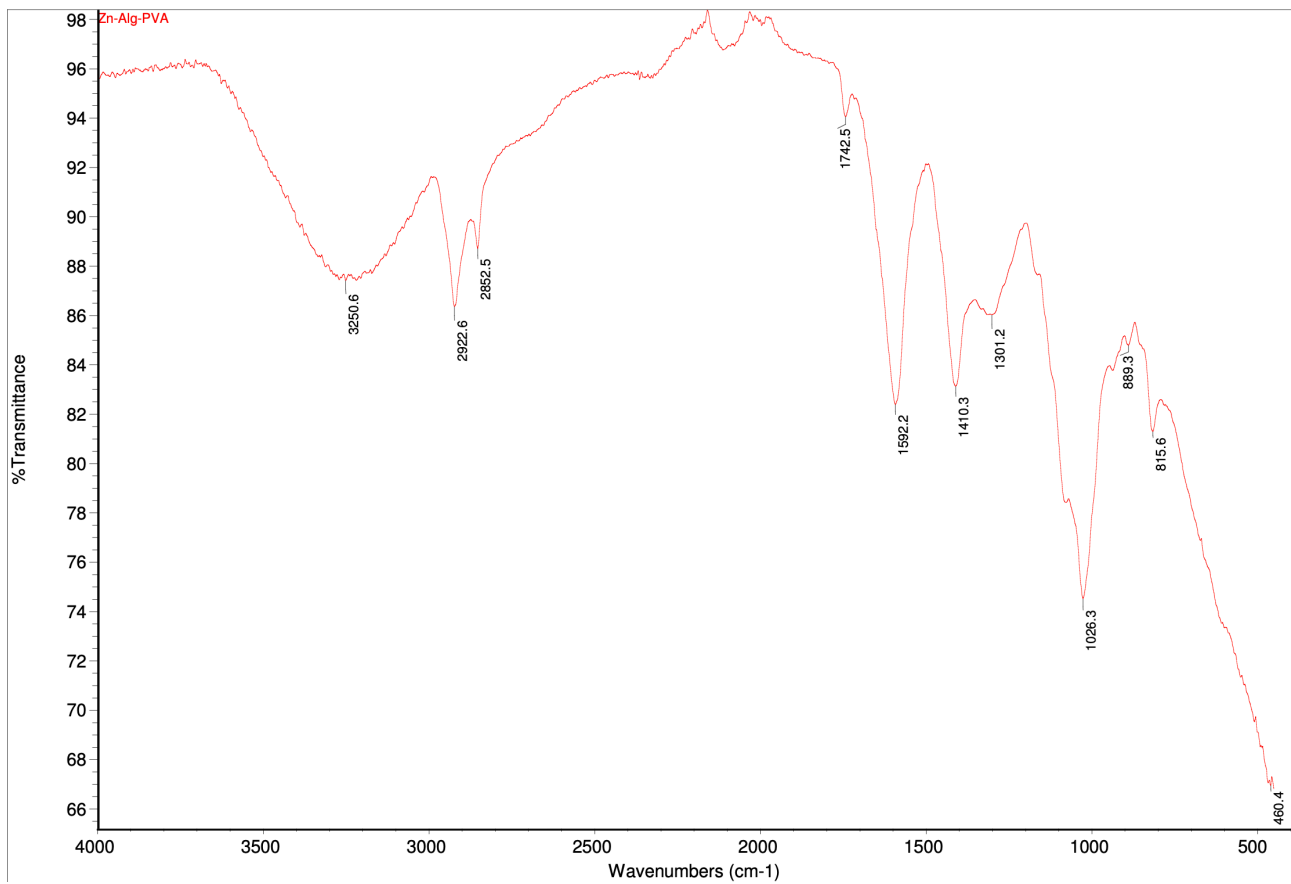


Figura 60. Spettro IR ZnO-Alg-PVA

Per quanto riguarda i gel preparati con nanoparticelle di ZrO_2 (Zr-Alg-PVA60% e Zr-PVA-Alg60%), gli spettri hanno mostrato diverse variazioni dovute al doppio cross-linking e alla maggiore concentrazione di PVA nelle diverse matrici. I picchi del PVA sono facilmente identificabili:

- $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ (stretching -OH)
- $2900-2920\text{ cm}^{-1}$ (stretching asimmetrico e simmetrico CH_2).
- 1739 cm^{-1} (stretching $C=O$ dovuto ai gruppi acetato residui).

Si notano inoltre alcune variazioni nella vibrazione di bending del gruppo -OH nella regione del fingerprint ($1200-1400\text{ cm}^{-1}$) rispetto allo spettro del gel Ca-Alg. Infine, compaiono nuovi picchi a 659 cm^{-1} , che possono essere correlati al picco di vibrazione di stretching del legame Zr-O.

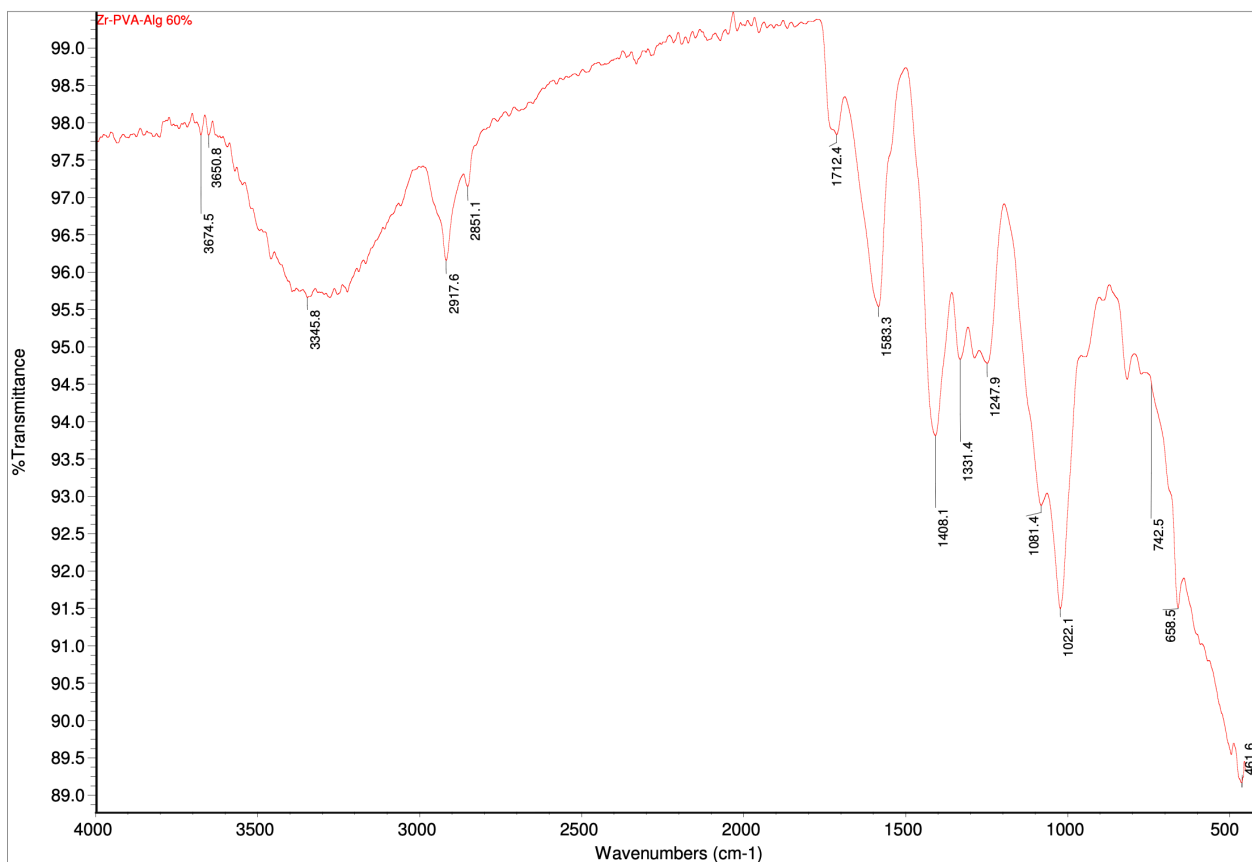


Figura 61 spettro IR Zr-PVA-Alg60% (fibre e sfere)

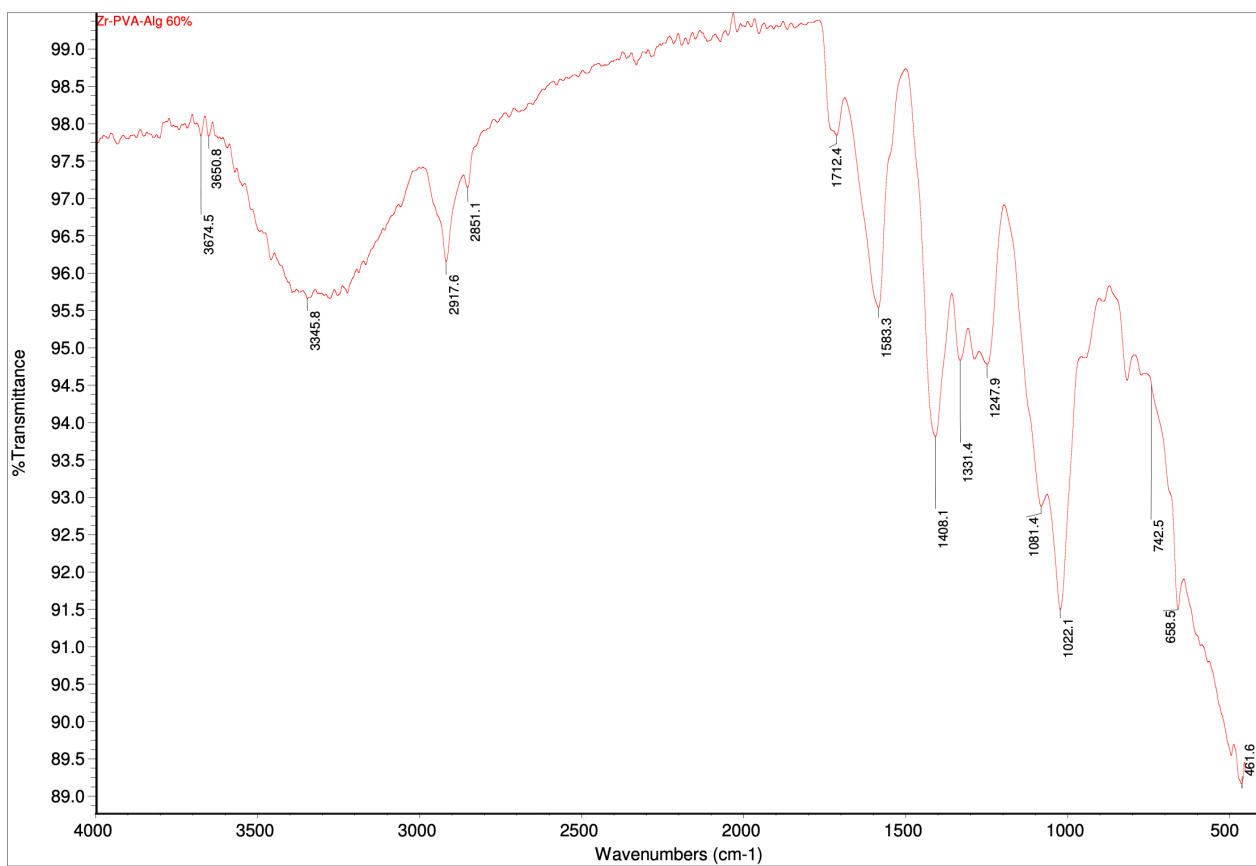


Figura 62 spettro IR Zr-PVA-Alg60% (fibre e sfere)

2.4.3 XRD

Le analisi in diffrazione X sono state condotte utilizzando uno strumento D2 Phaser della ditta Bruker, con geometria Bragg Brentano, che monta una sorgente con anticatodo di Cu (lunghezza d'onda 1.54 Å) e un rivelatore a scintillazione. Le analisi sono state effettuate tra 5° e 50°C con intervallo angolare di 0.0135° e conteggi di 2 secondi per step.

L'analisi del film di Ca-Alg (Figura 64) mostra la presenza di un picco molto intenso a 11°, un picco a 22° preceduto da una spalla e due picchi molto poco intensi tra 44° e 45°. La presenza di picchi conferma la cristallinità, mentre l'elevata intensità del primo picco (decine di migliaia di conteggi) rispetto agli altri fa pensare ad un materiale con iso-orientamenti dovuti alla forma di preparazione finale (film).

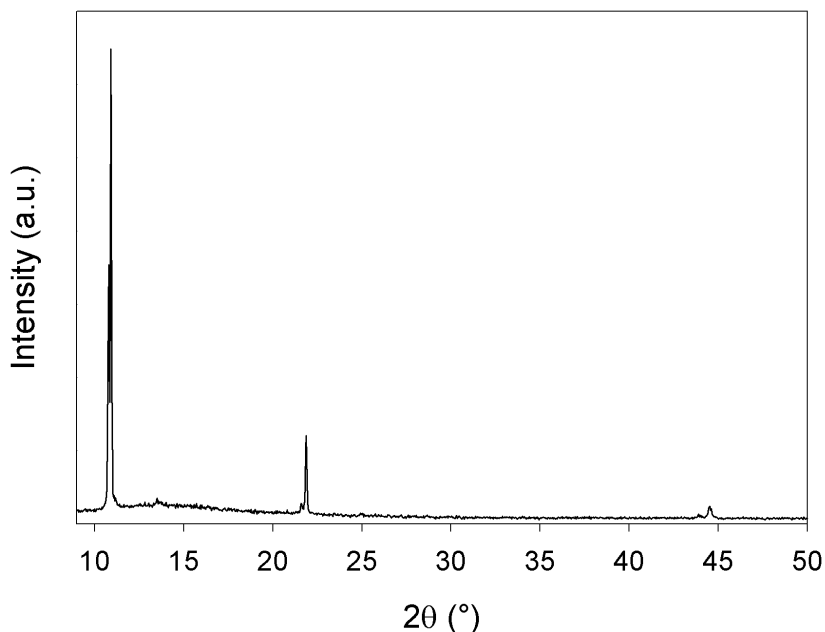


Figura 63. analisi in diffrazione X del campione Ca-Alg

Per quanto riguarda il PVA, la letteratura riporta (Figura 65) che tale composto è amorfo, e il suo pattern di diffrazione presenta un picco largo centrato a circa 19°.

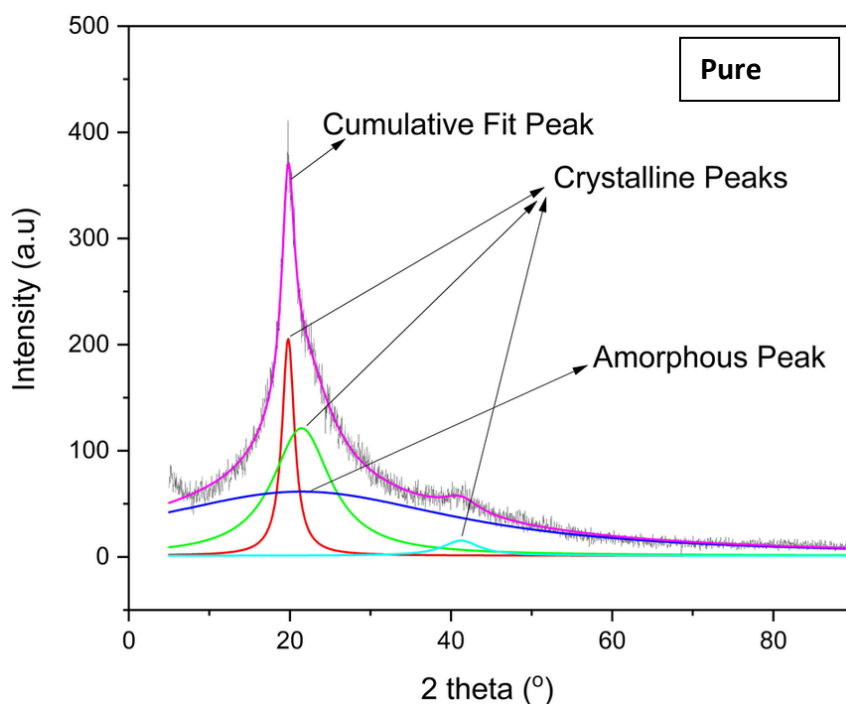


Figura 64. posizione del picco in diffrazione del PVA amorfo e cristallino da Bozdogan, Altan & Aksakal, Baki & denктаş, Cenk & Salt, Yavuz. (2020). Prestretching effect and recovery process of polyvinyl alcohol film crosslinked with tartaric acid. *Journal of Appl.*494214

L'analisi in diffrazione condotta sul Ca-Alg-PVA (Figura 66) mostra chiaramente che il campione è principalmente amorfo, presentando una banda centrata a circa 14° attribuibile all'amorfizzazione dell'alginato (Foods 2023, 12(21), 3936; <https://doi.org/10.3390/foods12213936>) e un picco centrato a 19° dovuto alla presenza del PVA, come da Figura 67. A partire da 38° circa è evidente un accenno di banda dovuta a componenti amorphe.

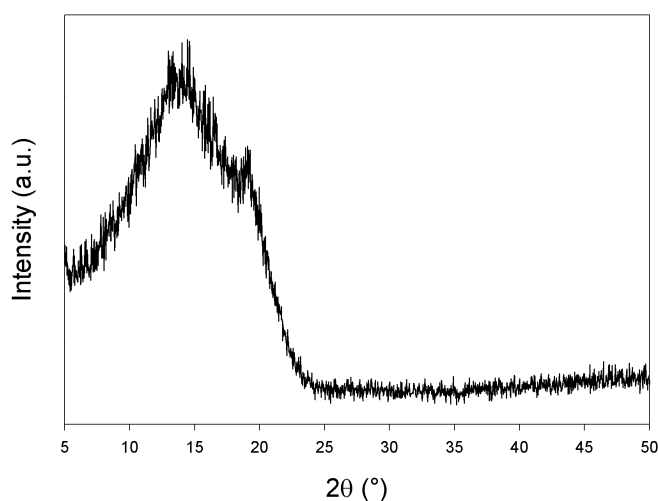


Figura 65. analisi in diffrazione X del campione Ca-Alg-PVA

Nei pattern due campioni contenenti ZnO (Figura 68), si vedono chiaramente i picchi della struttura esagonale di tale composto, a sottolinearne la sua cristallinità. Tali segnali sono meno evidenti nel campione a matrice di Ca-Alg (traccia a), per cui è evidente la banda amorfa dell'alginato centrata a 14° circa, e che quindi si dimostra meno cristallino, mentre sono più intensi nel campione a matrice

alginate + PVA (traccia b), per il quale si vedono chiaramente anche i picchi dell'alginate cristallino a 14° circa e la banda del PVA a 19° circa.

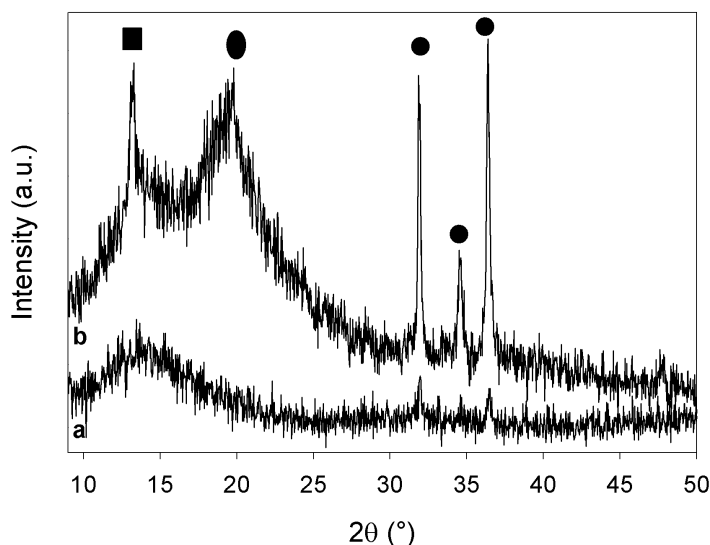


Figura 66. analisi in diffrazione X del campione ZnO-Alg-CC (traccia a) e di ZnO-Alg-PVA (traccia b); quadrato = alginate; ellisse = PVA; cerchi = ZnO

Nei pattern due campioni contenenti ZrO_2 (Figura 69), i picchi dell'ossido non sono visibili, probabilmente a causa del suo incapsulamento nelle sfere (la tecnica di diffrazione vede lo strato superficiale di esse) o per la sua completa amorfizzazione. I segnali ottenuti mostrano infatti un alto grado di amorfizzazione: per il campione al 40% in PVA (traccia a) è visibile un segnale molto largo tra 11° e 31° costituito da una spalla tra 10° e 16° attribuibile all'alginate e una banda larga centrata a circa 20° attribuibile alla presenza di PVA, mentre per il campione al 60% in PVA (traccia b) è evidente la banda molto intensa attribuibile a questo polimero centrata a 19°. A partire da 35° circa è evidente una banda dovuta a componenti amorfie.

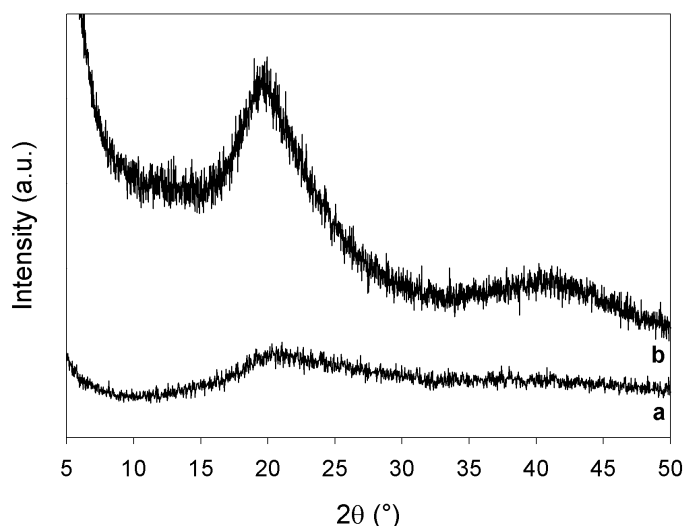


Figura 67. analisi in diffrazione X del campione di sfere di Zr-PVA-Alg 60% (traccia a); e di Zr-Alg-PVA60% (traccia b)

2.4.4 TGA/DTG

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite utilizzando un analizzatore Mettler Toledo TGA1 XP1. I campioni (circa 5-10 mg) sono stati alloggiati in crogioli di allumina e riscaldati in un intervallo di temperatura compreso tra 25°C e 350°C, con una rampa di riscaldamento costante di 5°C/min. Per prevenire processi di ossidazione indesiderati e garantire un'atmosfera inerte, è stato utilizzato un flusso di azoto (N₂).

L'analisi del profilo termico del gel di Ca-Alg (Figura 69) evidenzia tre principali stadi di degradazione:

Primo stadio (25°C - 130°C): si osserva un primo gradino corrispondente ad una perdita di massa iniziale (circa il 10-15%) attribuibile all'evaporazione dell'acqua di idratazione e dell'acqua debolmente legata alla struttura polimerica.

Secondo stadio (130°C - 230°C): corrisponde alla fase di massa stabile. Il punto di flesso a 227,25°C indica l'inizio dei processi di decomposizione termica della catena polimerica, come la rottura parziale dei legami glicosidici e l'allontanamento di piccoli gruppi funzionali volatili.

Terzo stadio decomposizione principale e carbonizzazione): L'evento più significativo avviene tra 230°C e 340°C, con una perdita di peso del 19,62%. L'analisi della curva DTG (derivata della TGA) permette di risolvere con precisione le temperature critiche di massima velocità di perdita di massa, confermando la natura multistadio del processo. Nello specifico, la decomposizione del materiale organico si manifesta attraverso due stadi rappresentati da due minimi distinti:

1. Un primo picco (T₁) tra 230 °C e 250 °C, relativo alla depolimerizzazione iniziale.
2. Un secondo picco (T₂) tra 280 °C e 310 °C, riconducibile alla degradazione ossidativa profonda e alla decarbossilazione dei residui.

Residuo finale: Al termine del riscaldamento a 340°C, il film di alginato presenta un residuo solido pari al 51,46% della massa iniziale. Questo valore elevato conferma la robustezza del network reticolato e la presenza della componente inorganica residua (calcio), che funge da stabilizzante termico per la matrice durante i processi di degradazione.

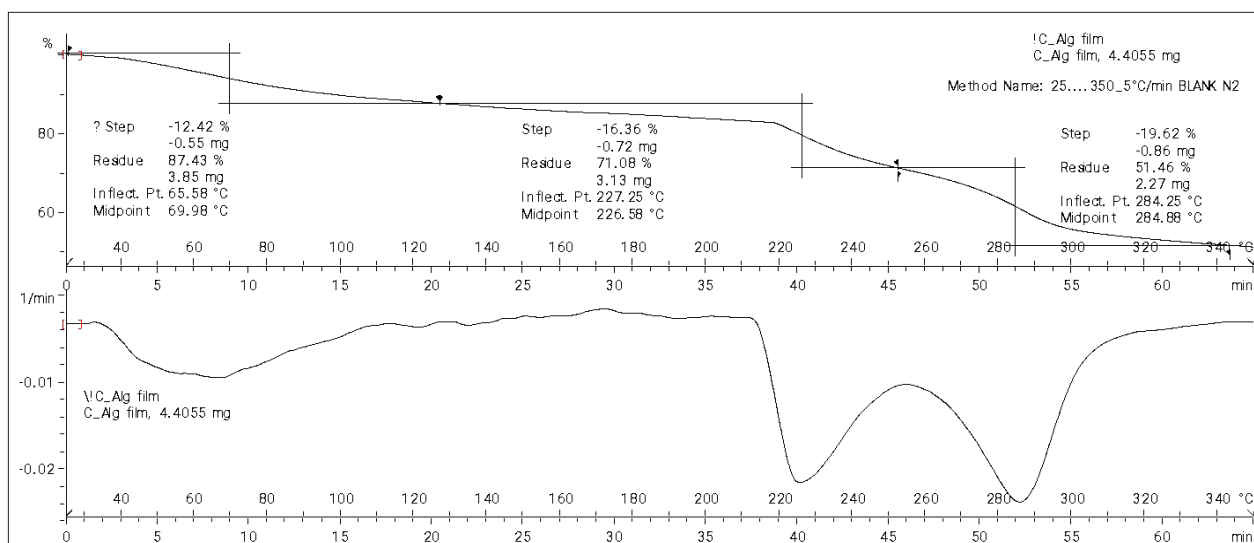


Figura 68. Andamento TGA e DTG di Ca-Alg

L'integrazione del polivinilalcol (PVA) modifica il profilo di degradazione del film, rendendolo più articolato a causa della sovrapposizione dei processi termici dei due polimeri. Il tracciato (Figura 70) evidenzia:

- Primo stadio (25 °C – 120 °C): Si osserva una perdita di massa iniziale suddivisa in due step ravvicinati (4,64% e 7,85%), per un totale di circa il 12,5%. Questo decremento è ascrivibile all'evaporazione dell'acqua libera e di idratazione intrappolata nel network ibrido con punto di flesso a 53,92 °C nella curva TGA. Questo rilascio d'acqua in due fasi suggerisce la presenza di domini con diversa affinità idrica creati dall'interazione Alginato-PVA.
- Secondo stadio (120 °C – 220 °C): In questo intervallo il materiale mostra un plateau di relativa stabilità termica. La massa rimane pressoché costante, indicando che il network IPN (Interpenetrating Polymer Network) tra alginato e PVA è strutturalmente integro fino a circa 200 °C, temperatura oltre la quale iniziano i primi fenomeni di scissione termica.
- Terzo stadio (220 °C – 340 °C): Rappresenta la fase di decomposizione massiva, con una perdita di peso del 38,11% confermato dal largo segnale DTG

Residuo finale: Al termine del riscaldamento a 340 °C, il composito presenta un residuo solido pari al 48,88%. Sebbene leggermente inferiore rispetto al gel di solo alginato (a causa della natura puramente organica del PVA che degrada quasi totalmente), il valore rimane molto elevato. Ciò conferma l'efficacia della reticolazione ionica e il ruolo stabilizzante dei cationi calcio, che preservano una solida impalcatura inorganico-carboniosa.

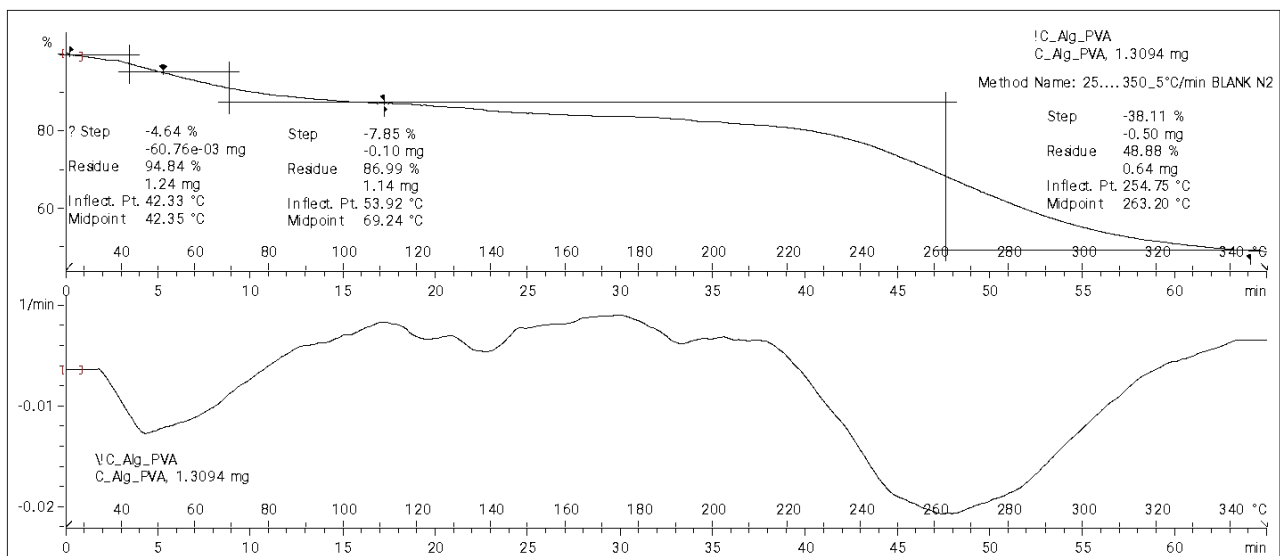


Figura 69. TGA/DTG Ca-Alg-PVA

L'analisi combinata TGA/DTG del campione Zr-PVA-Alg60% (Figura 71) evidenzia un profilo termico complesso, fortemente influenzato dalla presenza della componente inorganica che modifica le temperature di transizione e le velocità di degradazione.

A differenza dei campioni precedentemente analizzati, il profilo termogravimetrico di questo materiale, non mostra un gradino netto e isolato riconducibile alla perdita di umidità superficiale. Si osserva, invece, un andamento degradativo estremamente graduale fin dalle prime fasi del riscaldamento, senza l'evidenza di stadi di deidratazione discreti.

Tale comportamento è un chiaro indicatore di un'elevata stabilità strutturale e di un'intima interazione tra la componente organica e quella inorganica (Zirconio). La mancanza di un picco di deidratazione definito suggerisce che l'acqua sia fortemente coordinata all'interno del network ibrido, venendo rilasciata in modo progressivo anziché massivo.

Il plateau di stabilità si mantiene fino a circa 150 °C, temperatura alla quale ha inizio il processo di decomposizione vero e proprie. Questo fenomeno è particolarmente visibile attraverso l'analisi della curva derivata (DTG), che evidenzia l'innescò di una perdita di massa più consistente. Il picco della DTG conferma un aumento della velocità di degradazione, segnando la transizione verso la scissione termica delle catene polimeriche e la successiva carbonizzazione del framework, stabilizzato dalla presenza del metallo.

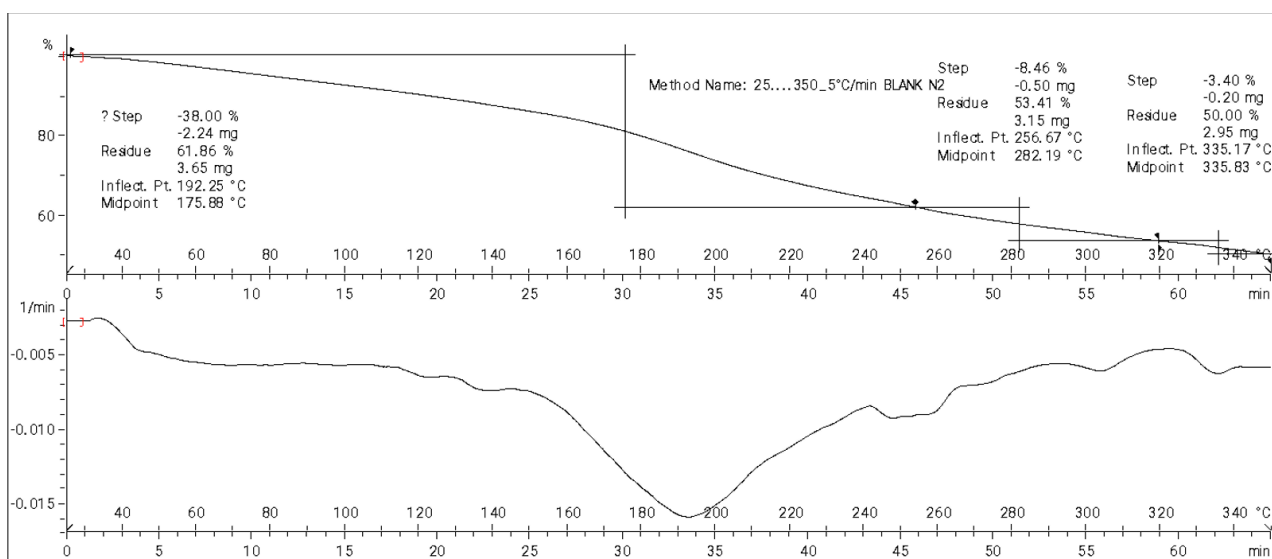


Figura 70. TGA/DTG di Zr-PVA-Alg60%

Il profilo termico del campione, analizzato mediante TGA e DTG (Figura 72), conferma l'elevata stabilità del network ibrido, con una degradazione che procede in modo continuo e senza stadi di deidratazione netti a basse temperature.

1. Analisi TGA del campione Zr-Alg-PVA60%

Andamento Graduale: Anche in questo caso, non si osserva la tipica perdita di massa repentina dell'acqua libera al di sotto dei 100 °C. Il grafico mostra una pendenza costante e dolce, segno che l'umidità è fortemente integrata nella struttura o che il materiale possiede una stabilità termica iniziale superiore.

Perdita di Massa Principale: Il gradino più significativo comporta una variazione del 48,52% della massa totale. Il punto di flesso (Inflect. Pt.) è posizionato a 192,25 °C, con un midpoint a 203,44 °C, indicando che il core della degradazione polimerica avviene in questo stretto intervallo termico.

Residuo Finale: A 350 °C, il campione mantiene un residuo solido del 52,43%. Questo valore, leggermente superiore rispetto ad altre formulazioni, riflette l'alto contenuto di ossido di zirconio (ZrO₂), che agisce come scheletro inorganico ininfiammabile.

2. Analisi DTG del campione Zr-Alg-PVA60%

La curva DTG permette di apprezzare meglio le cinetiche di reazione:

Assenza di picchi precoci: La derivata rimane prossima allo zero fino a circa 150 °C, confermando l'assenza di fenomeni evaporativi violenti e la notevole compattezza del film sottile.

Picco di Degradazione Massiva: Si osserva un minimo molto ampio e profondo centrato nell'intervallo 190-210 °C. Questo segnale rappresenta la velocità massima di decomposizione dello scheletro organico (Alginato/PVA) e la rottura dei legami fisici tra i polimeri e le particelle di zirconio.

Stadi Secondari: Oltre i 260 °C, la velocità di perdita di massa diminuisce sensibilmente, stabilizzandosi verso un andamento asintotico che prelude alla formazione del residuo carbonioso finale.

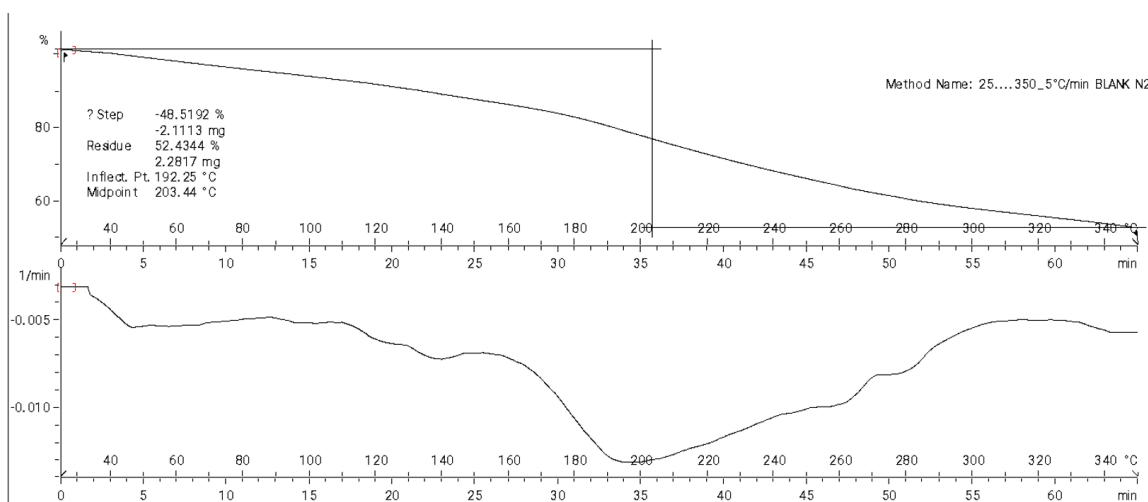


Figura 71. TGA/DTG Zr-Alg-PVA60%

Rispetto ai campioni con minore contenuto di PVA o diversi rapporti inorganici, il campione Zr-Alg-PVA 60% presenta:

Maggiore stabilità iniziale; L'andamento è ancora più lineare, suggerendo che l'incremento di PVA favorisca un'interazione più omogenea con lo zirconio, "sigillando" meglio l'acqua residua nel network.

Residuo più elevato; Il 52,43% di residuo è un dato eccellente per applicazioni che richiedono resistenza termica e integrità del film anche dopo stress termici.

L'indagine termogravimetrica del campione ZnO-Alg-CC (Figura 73) rivela un profilo di degradazione controllato, dove la presenza delle nanoparticelle di ZnO e la reticolazione ionica con Ca^{2+} influenzano significativamente la stabilità del network.

1. Prima fase: Deidratazione Graduale (25°C - 120°C)

A differenza dei gel polimerici puri, questo campione mostra una perdita di acqua estremamente graduale, pari al 17,43%. Il punto di flesso a 40,00°C e il midpoint a 59,92°C indicano che l'allontanamento dell'umidità non è un evento repentino, ma un processo rallentato dalle interazioni fisiche tra i gruppi ossidrilici dell'alginato e la superficie polare delle nanoparticelle di ZnO. Questo andamento è un primo segnale di una struttura compatta e termicamente stabile.

2. Plateau di Stabilità (120°C - 240°C)

Dopo la rimozione del solvente, il materiale entra in una fase di massa stabile. In questo intervallo, la curva TGA si appiattisce e la DTG rimane prossima allo zero, confermando che il network nanocomposito è inerte e mantiene la sua integrità strutturale. Tale stabilità è fondamentale per l'impiego del materiale in processi di purificazione che richiedono temperature operative costanti.

3. Decomposizione e Stadi Endotermici (> 240°C)

Il superamento della soglia dei 240°C innesca la decomposizione del materiale organico, che avviene a una velocità sensibilmente maggiore rispetto alle fasi precedenti.

La curva derivata mostra un minimo netto e ampio con un punto di flesso a 278,42°C. Questo stadio corrisponde alla depolimerizzazione massiva dell'alginato.

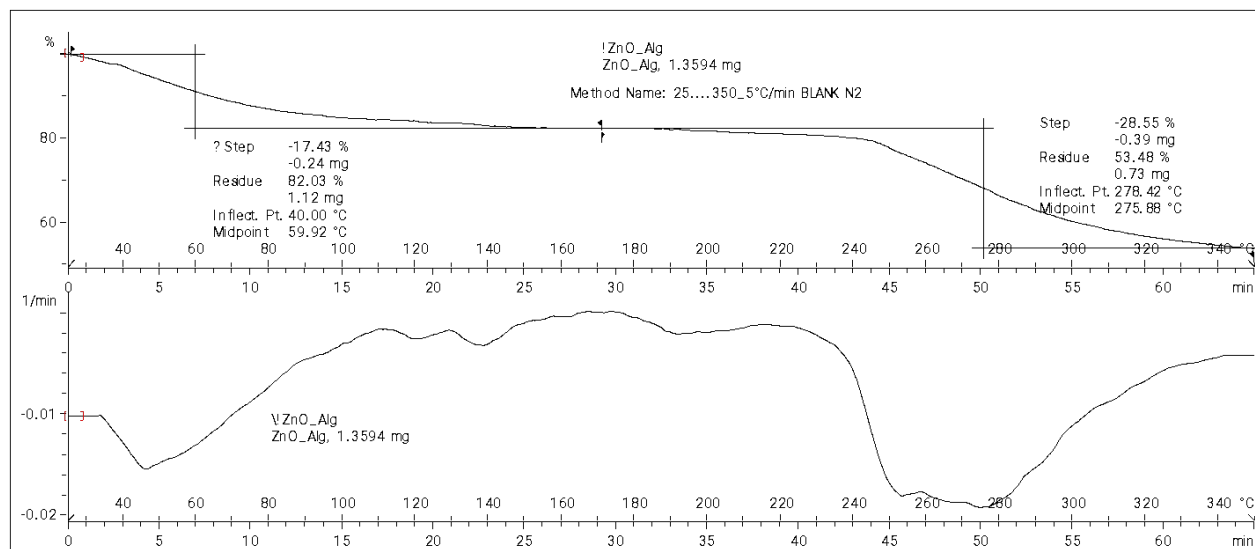


Figura 72. TGA/DTG ZnO-Alg CC

Il profilo termico del nanocomposito ternario evidenzia l'effetto combinato del PVA e dello ZnO sulla stabilità della matrice di alginato, con un processo di degradazione che si sviluppa in tre fasi distinte (Figura 74):

Primo stadio (25 °C – 140 °C): Si registra una perdita di massa del 10,14%. Come osservato per i sistemi contenenti ossidi metallici (ZnO/ZrO₂), la fuoriuscita dell'acqua è più graduale rispetto ai gel polimerici puri. Il punto di flesso a 137,92 °C suggerisce che una frazione significativa di umidità sia fortemente legata ai siti polari delle nanoparticelle e dei gruppi ossidrilici del PVA.

Secondo stadio (Plateau di transizione): Tra 140 °C e 180 °C si nota un piccolo gradino supplementare del 4,18% (Inflect. Pt. 156,25 °C). Questo evento può essere interpretato come l'inizio della decomposizione dei segmenti polimerici meno stabili o il rilascio di acqua di coordinazione profonda, stabilizzata dall'interazione ZnO-PVA.

Terzo stadio (Decomposizione Massiva): Il crollo principale della massa (38,76%) avviene tra 200 °C e 340 °C. Il punto di flesso a 309,58 °C è significativamente più alto rispetto al campione senza ZnO, indicando un marcato effetto di stabilizzazione termica indotto dalle nanoparticelle.

Residuo Finale: A 350 °C, il campione lascia un residuo del 46,60%. Questo valore conferma l'ottima integrazione dello ZnO nel network e la formazione di una fase solida stabile composta da residui carboniosi e componenti inorganiche.

La curva derivata offre una visione chiara della cinetica:

Zona a basse temperature: Il segnale è molto smorzato, a conferma della deidratazione controllata e lenta.

Picco di degradazione principale: Si osserva un minimo molto profondo e ampio centrato intorno ai 310 °C. La pulizia di questo picco (rispetto ai minimi multipli dei campioni precedenti) suggerisce che a queste concentrazioni il PVA e l'Alginato degradino in modo sincrono, agendo come un'unica fase omogenea grazie alla mediazione dello ZnO.

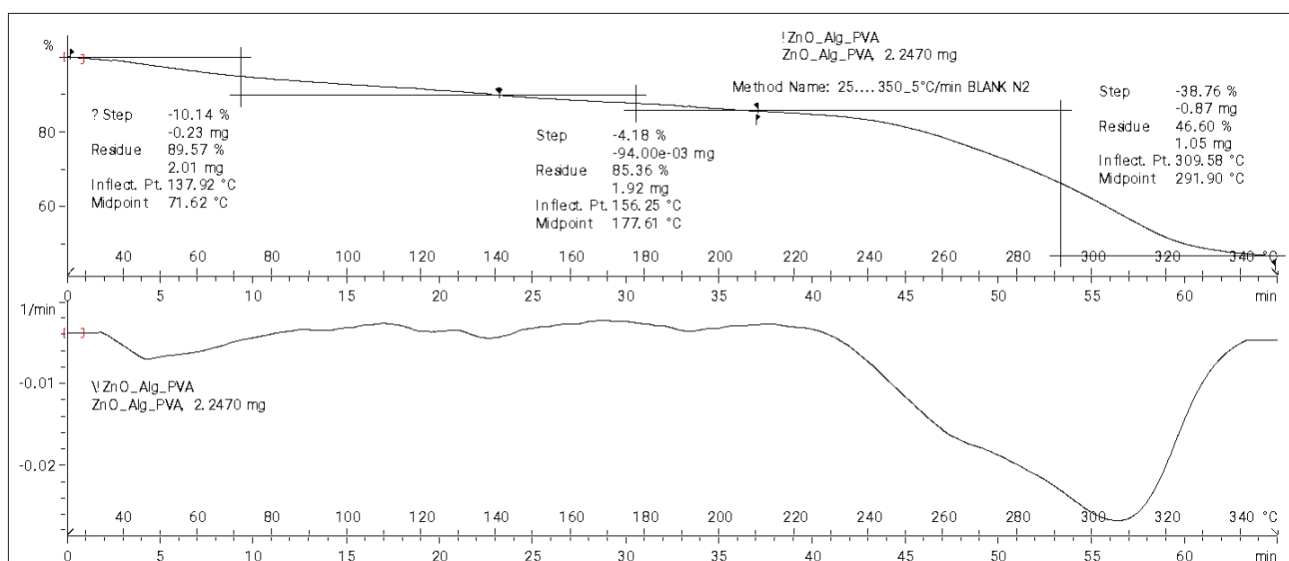


Figura 73.TGA/DTG ZnO-Alg-PVA

2.4.5 DSC

Sebbene l'analisi termogravimetrica (TGA) abbia fornito informazioni cruciali sulla stabilità termica e sulle cinetiche di degradazione in termini di perdita di massa, per una comprensione esaustiva del comportamento strutturale del materiale è necessario indagare le transizioni energetiche associate a tali processi. A tale scopo, è stata condotta l'analisi di Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC).

Le proprietà termiche e le transizioni di fase dei materiali sintetizzati sono state indagate utilizzando uno strumento Q2000 della TA Instruments. I campioni, preventivamente essiccati, sono stati sigillati in crogioli di alluminio e sottoposti a un ciclo di riscaldamento nell'intervallo di temperatura compreso tra -20°C e 300°C , con una velocità di scansione di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sotto flusso costante di azoto (N_2).

Il profilo DSC del gel Ca-Alg (Figura 75) mostra un tracciato caratterizzato da transizioni energetiche ben definite, che riflettono la stabilità del network:

Il primo evento termico osservato è un primo tratto correlato alla rimozione dell'umidità. Il processo di perdita d'acqua legata fisicamente inizia già a temperature sub-ambientali (circa -10°C), manifestandosi come una deviazione della linea di base. Il fenomeno presenta un punto di flesso a $24,41^{\circ}\text{C}$, che segna l'inizio della fuoriuscita dell'acqua libera, e raggiunge un valore caratteristico di transizione T_g a $36,25^{\circ}\text{C}$. Il minimo endotermico locale si attesta a $49,17^{\circ}\text{C}$, indicando la massima velocità di evaporazione dell'acqua legata alle maglie dell'idrogel. La curva ritorna verso la linea di base intorno ai 65°C , segnando la conclusione della fase di deidratazione primaria.

Dopo la completa evaporazione del solvente, il tracciato mostra un percorso pressoché stabile e piatto tra 65°C e circa 190°C . Questa regione di "plateau" indica l'assenza di transizioni vetrose (T_g) evidenti o fenomeni di rilassamento in questo intervallo, confermando che il network reticolato possiede una buona stabilità strutturale prima dell'inizio dei processi degradativi.

L'inizio della degradazione chimica è segnato da una serie di eventi endotermici complessi e stretti che partono a $198,07^{\circ}\text{C}$. Il picco endotermico a $198,25^{\circ}\text{C}$ è particolarmente netto e potrebbe essere associato alla rottura dei primi legami labili o a una fusione parziale di segmenti cristallini residui. Successivamente, si osserva un secondo stadio endotermico con picco a $257,64^{\circ}\text{C}$.

L'ultima fase del profilo termico è dominata da un marcato picco esotermico centrato a $287,25^{\circ}\text{C}$. Questo evento rappresenta il processo principale di decomposizione ossidativa e decarbossilazione dei gruppi funzionali. Il declino terminale del segnale è indice del rilascio di energia dovuto alla combustione/ossidazione del materiale organico.

In prossimità dei 350°C , si nota una drastica caduta della curva verso valori di flusso di calore negativi. Questo ritorno della curva testimonia la decomposizione quasi totale della frazione organica del campione. La pendenza finale suggerisce che a 350°C il materiale ha perso la sua integrità strutturale, lasciando un residuo carbonioso e inorganico minimo (composto principalmente dai sali di calcio utilizzati per la reticolazione), in linea con quanto riscontrabile dalle analisi termogravimetriche (TGA).

L'assenza di picchi di fusione netti riconducibili ai singoli componenti puri suggerisce la formazione di una struttura prevalentemente amorfa o di un sistema interpenetrato (IPN), dove la cristallinità dei materiali di partenza è stata parzialmente perturbata dal processo di reticolazione.

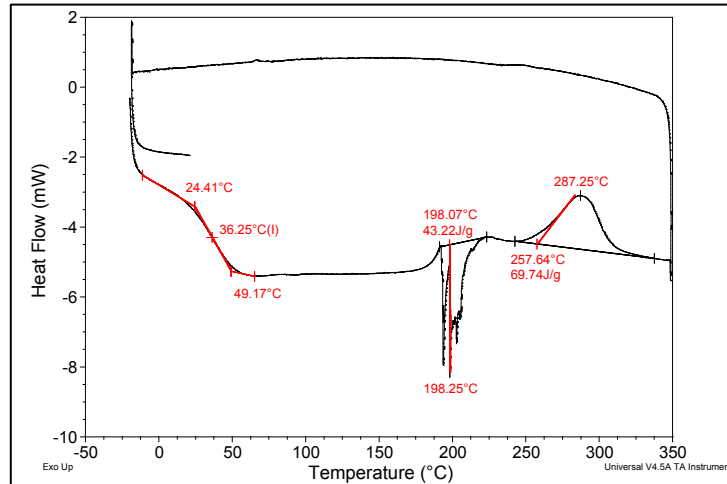


Figura 74. Termogramma Ca-Alg

Il tracciato DSC del blend polimerico (Ca-PVA) mostra in Figura 76 segnali che confermano l'integrazione tra le catene di Alginato e PVA:

1. Deidratazione e Transizione di Fase (Tg)

Nella prima porzione del tracciato, a partire da circa -20°C, si osserva un caratteristico gradino della linea di base che non ritorna immediatamente in piano, ma evolve in un segnale endotermico complesso. Questo fenomeno descrive la transizione di fase (Tg = 45,43°C) del sistema ibrido, seguita dalla perdita dell'acqua di idratazione. La morfologia del segnale (il "gradino che torna su") indica che la transizione non è "pura" ma influenzata dal rilascio simultaneo di umidità. È interessante notare come la temperatura di transizione sia più alta rispetto al solo Calcio-Alginato; ciò suggerisce che le catene di PVA si inseriscano nel network, limitando la mobilità segmentale e rendendo la struttura più rigida e stabile.

2. Plateau di Stabilità e Linea di Ritorno

Dopo la deidratazione, la curva segue una linea costante e piatta (baseline stabile) fino a circa 190-200°C. L'assenza di picchi in questo ampio intervallo conferma che il materiale non subisce ulteriori transizioni di fase o rilasci energetici, attestando l'eccellente stabilità termica del blend Ca-Alg-PVA.

3. Decomposizione Termica (> 230°C)

Il processo di decomposizione principale ha un inizio netto a circa 230°C, una soglia critica che segna il collasso del network organico.

Segnali Endotermici: Tra 235,78°C e 236,91°C si rilevano piccoli picchi endotermici, associati alla fusione dei domini cristallini del PVA e alla rottura dei legami glicosidici dell'alginato.

Conferma della Degradazione: La successiva discesa della curva e il suo ritorno verso una linea piatta dopo il picco confermano che la reazione di decomposizione è avvenuta completamente. Il fatto che la temperatura iniziale di decomposizione sia così elevata (230°C) qualifica questo gel come un materiale adatto ad applicazioni tecniche che richiedono resistenza al calore.

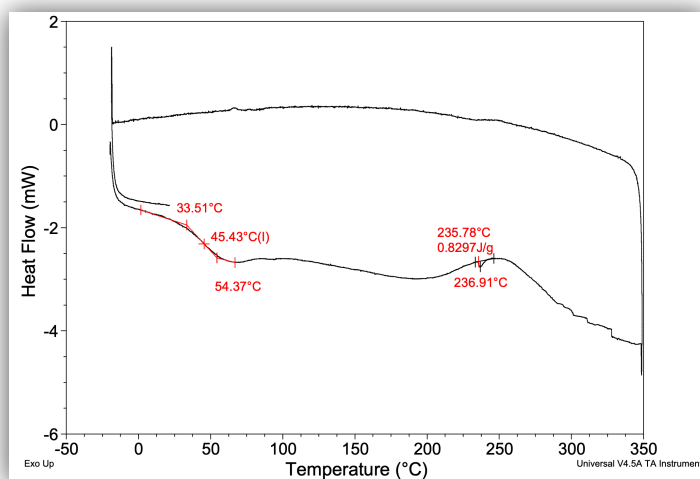


Figura 75. termogramma Ca-Alg-PVA

Il profilo DSC del gel caricato con Zirconio (Zr-PVA-Alg 60%) FIGURA 77, rivela una fenomenologia termica ricca, che si discosta nettamente dai sistemi binari per la presenza di segnali energetici molto intensi e definiti:

Nella prima regione del tracciato (-20 °C – 100 °C), si osserva un comportamento peculiare: oltre al segnale dell'alginato, è visibile un secondo picco/flesso durante la transizione. Questo sdoppiamento del segnale conferma la natura eterogenea del sistema, in cui i domini di PVA e le zone di interazione con lo Zirconio presentano mobilità molecolari differenti.

- Il punto di flesso a 30,40 °C e il minimo a 55,07 °C con $T_g = 42,60^\circ\text{C}$ sono associati alla perdita d'acqua, la quale risulta essere trattenuta con energie di legame diverse a causa della porosità indotta dal filler inorganico.

Dopo la deidratazione, la curva mantiene una linea di base stabile fino a circa 180 °C. Superata questa soglia, si scatena una serie di eventi energetici molto rapidi:

- Picchi Endotermici ed Esotermici: Intorno ai 200 °C si notano segnali contrastanti. Questi "picchi esotici" suggeriscono una successione immediata di rottura di legami (endotermica) e possibili riorganizzazioni strutturali o cristallizzazioni indotte dal metallo (esotermica).
- In particolare, il segnale a 253,76 °C (95,67J/g) evidenzia un'area energetica molto vasta, segno che la decomposizione in presenza di Zirconio richiede o libera una quantità di calore significativamente superiore rispetto ai campioni precedenti.

La temperatura di inizio della decomposizione massiva si attesta intorno ai 250 °C.

- **Minimo Endotermico:** Si osserva un picco molto pronunciato a 302,72 °C, che identifica la degradazione profonda del network organico.
- **Ritorno alla Baseline:** Dopo questo picco, la curva mostra un ritorno piatto, che funge da conferma sperimentale dell'avvenuta decomposizione. Questo tratto orizzontale indica che i processi reattivi volatili sono terminati, lasciando il posto alla stabilizzazione del residuo inorganico/carbonioso.

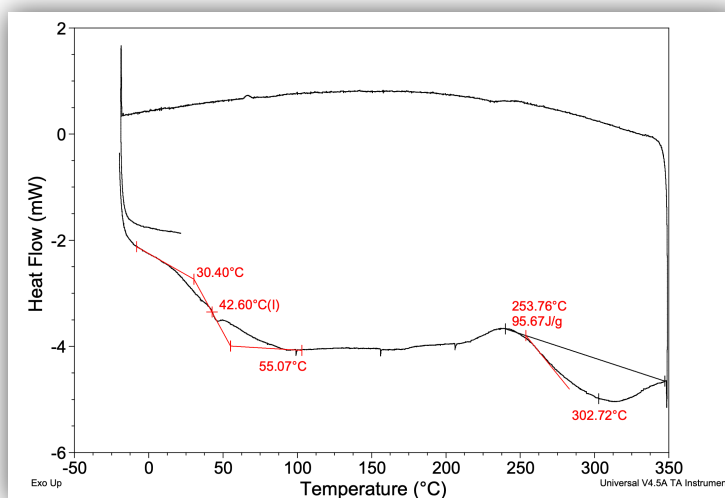


Figura 76. termogramma Zr-PVA-Alg 60%

In sintesi, i dati DSC per il campione Zr-PVA-Alg confermano che la geometria sferica, all'interno della quale è intrappolata la nanoparticella, non compromette la stabilità termica del polimero, rendendolo un supporto solido e robusto.

L'inversione del rapporto tra i polimeri (maggioranza di PVA rispetto all'Alginato) modifica sensibilmente il comportamento termico, spostando l'attenzione sulla degradazione dei domini di PVA.

Il tracciato DSC del campione Zr-Alg-PVA60% (Figura 78) è particolarmente rivelatore della nuova organizzazione strutturale.

Transizione Vetrosa e Cristallinità: Si nota una Tg definita dal flesso a 45,54 °C, seguita da un piccolo picco endotermico a 47,65 °C. La vicinanza di questi segnali indica una transizione vitrea "spallata" dalla deidratazione.

Fenomeni Pre-degradativi: Intorno ai 130 °C (minimo a 48,52 °C del calore specifico) si nota una curvatura che prelude alla degradazione. Rispetto al campione precedente, i segnali sono meno "caotici", indicando che una matrice a maggioranza PVA risulta termicamente più omogenea.

Decomposizione Ossidativa: Si osserva un netto picco esotermico a 261,07 °C (86,31 J/g), seguito dal minimo di decomposizione a 293,31 °C. Il fatto che questa temperatura sia leggermente inferiore rispetto al campione con più Alginato suggerisce che l'Alginato, pur essendo più labile singolarmente, fornisca una protezione termica superiore quando è la componente maggioritaria.

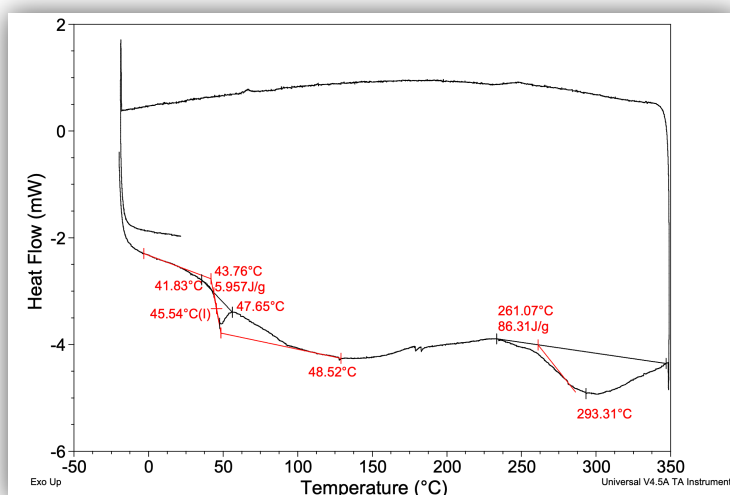


Figura 77. Termogramma Zr-Alg-PVA60%

Dall'analisi comparativa dei due sistemi emerge che il sistema a maggioranza PVA (quest'ultimo) sembra gestire una frazione d'acqua maggiore, rilasciata con un profilo TGA più pendente.

La DSC mostra picchi più risolti e meno "esotici" a 200 °C rispetto alla versione precedente, segno che il PVA funge da matrice legante più uniforme per lo Zirconio.

Residuo: Entrambi i sistemi garantiscono un residuo finale superiore al 50%, confermando che l'interazione tra Zirconio e il blend polimerico crea un composito ibrido di altissima stabilità.

L'analisi DSC del campione ZnO-Alg-CC (Figura 79) permette di valutare come l'integrazione di ossido di zinco (ZnO) modifichi le proprietà termiche dell'alginato di calcio.

Dall'analisi del termogramma si possono trarre le seguenti conclusioni:

Nella prima parte del grafico (intervallo -10 °C – 70 °C), si osserva il tipico segnale combinato di deidratazione e transizione di fase.

La transizione Vetrosa (Tg) Identificata dal punto di flesso a 48,93 °C. È interessante notare come questa temperatura sia leggermente superiore rispetto ai sistemi senza ZnO, suggerendo che le nanoparticelle limitino parzialmente la mobilità delle catene di alginato, irrigidendo la struttura.

Picco Endotermico: Il minimo a 61,29 °C segna la massima velocità di evaporazione dell'acqua. Il fatto che il segnale "torni su" in modo deciso dopo i 70 °C indica che il solvente viene rimosso completamente, lasciando il posto a una matrice anidra stabile.

A differenza di altri campioni, qui il plateau di stabilità è molto pulito e si estende fino a circa 180 °C. A partire da questa temperatura, la curva DSC inizia una risalita costante verso valori di flusso di calore positivi (Exo). Questo andamento testimonia l'inizio della decomposizione ossidativa che avviene gradualmente, senza i picchi improvvisi visti nei sistemi contenenti Zirconio. La fase finale è caratterizzata da segnali molto energetici:

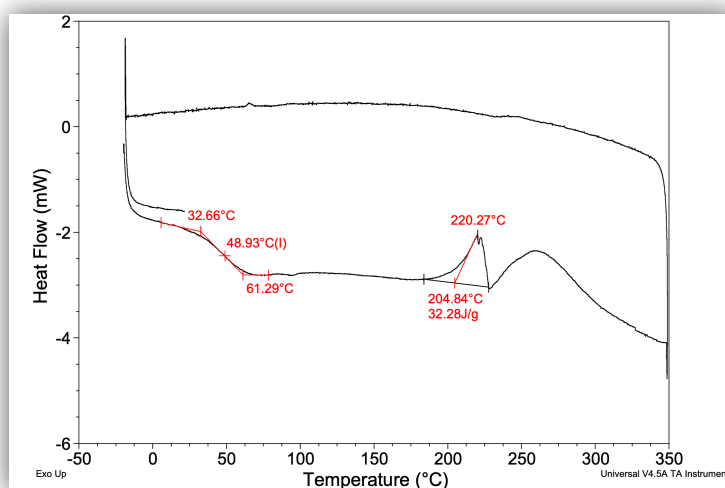


Figura 78. termogramma ZnO-Alg CC

In conclusione, l'integrazione di ZnO conferisce al materiale proprietà chimico-fisiche uniche. Sebbene modifichi il profilo di stabilità termica, la sua presenza è giustificata dalle note proprietà antibatteriche e fotocatalitiche che potenziano l'efficacia dell'idrogel nel trattamento delle acque reflue, proteggendo la matrice organica da eventuali degradazioni biologiche durante i cicli di adsorbimento.

Il profilo calorimetrico del campione ZnO-Alg-PVA (Figura 80) descrive il comportamento termico di un sistema nanocomposito avanzato, dove la sinergia tra i componenti organici e inorganici determina un profilo di stabilità peculiare.

Dall'analisi del tracciato si osservano i seguenti punti chiave:

- Elevata affinità idrica: Nella regione a bassa temperatura si rileva un marcato segnale endotermico con picco a 43,46°C. Rispetto ad altri campioni, questo evento è associato a un'entalpia significativa di 82,94 J/g (misurata a partire da 13,94°C). Questo dato indica che la combinazione di PVA e ZnO all'interno della matrice di alginato crea un network estremamente idrofilo e strutturato, capace di trattenere una frazione maggiore di acqua legata che richiede un apporto energetico superiore per l'evaporazione.
- Stabilità intermedia: Il tracciato presenta una linea di base molto regolare nell'ampio intervallo tra 100°C e 250°C. Questo conferma che l'interazione molecolare tra PVA e alginato, già osservata nei sistemi binari, viene mantenuta e potenzialmente stabilizzata dalla dispersione delle nanoparticelle di ZnO, conferendo al materiale un'ottima robustezza termica.
- Degradazione termica ritardata: Il picco esotermico di decomposizione si manifesta a 273,47°C, con una coda degradativa che si estende fino a 289,63°C. È interessante notare come la temperatura di degradazione sia significativamente più alta rispetto al campione ZnO-Alg privo di PVA (220,27°C). Questo suggerisce che il PVA eserciti un effetto protettivo, mitigando l'azione potenzialmente catalitica dello ZnO sulla degradazione del polisaccaride e innalzando la soglia di stabilità termica dell'intero composito.
- Energia di decomposizione: L'evento di degradazione è associato a un'entalpia di 46,93 J/g. Il valore, contenuto rispetto ai sistemi di solo alginato, indica una decomposizione più controllata e graduale, tipica dei materiali in cui la componente inorganica funge da barriera termica e fisica.

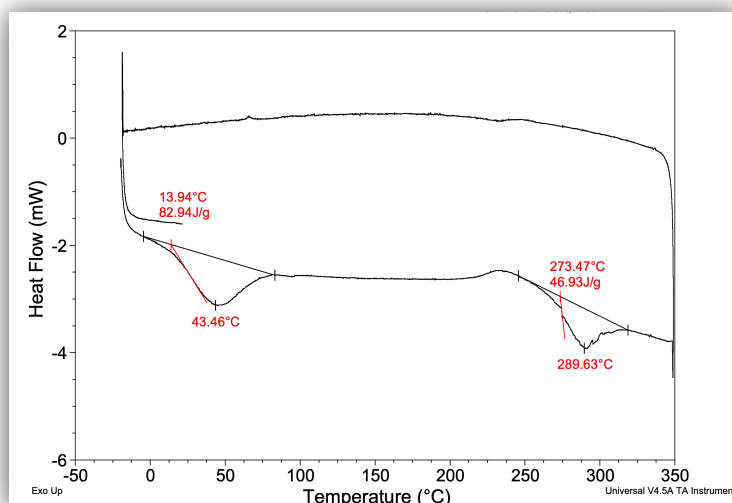


Figura 79. termogramma ZnO-Alg-PVA

2.4.6 Conclusione generale comparativa DSC

L'analisi comparativa dei profili termici dei diversi campioni (Ca-Alg, PVA-Alg, sistemi contenenti zirconio e sistemi contenenti ZnO) evidenzia come sia la composizione del materiale, sia la sua morfologia, influenzino in maniera significativa il comportamento termico degli idrogel sintetizzati. In particolare, l'introduzione di PVA e di nanoparticelle inorganiche, così come il passaggio da una configurazione in film a una morfologia sferica, consente di modulare la stabilità termica del sistema. Nel caso dell'alginato di calcio puro, il profilo DSC mostra una degradazione termica relativamente più precoce, suggerendo una minore stabilità del network polimerico rispetto ai sistemi compositi. Al contrario, la presenza del PVA contribuisce a una maggiore stabilizzazione del materiale, probabilmente grazie all'instaurarsi di interazioni intermolecolari aggiuntive tra le catene polimeriche. Analogamente, la presenza di filler inorganici, in particolare nel caso dei sistemi contenenti ZnO, introduce modifiche nel profilo termico e nella distribuzione delle transizioni osservate.

Nel complesso, i risultati ottenuti indicano che la combinazione tra matrice polimerica composita e fase inorganica dispersa consente di ottenere sistemi con comportamento termico più articolato e, in alcuni casi, più stabile rispetto all'alginato di calcio puro. Questo aspetto risulta particolarmente rilevante in relazione al potenziale impiego di tali materiali in applicazioni di trattamento delle acque, dove la stabilità del network e la resistenza ai cicli operativi rappresentano parametri di interesse.

Un ulteriore elemento di rilievo è rappresentato dall'assenza, nella maggior parte dei campioni, di picchi di fusione cristallina intensi, suggerendo una prevalente natura amorfa dei materiali ottenuti. Tale caratteristica può risultare favorevole in termini di omogeneità strutturale e accessibilità dei siti funzionali, aspetti importanti nelle applicazioni di adsorbimento.

2.5 Valutazione dell'efficacia di adsorbimento tramite spettroscopia UV-VIS

Dopo aver accertato mediante analisi termogravimetrica (TGA) la stabilità strutturale e l'idoneità termica dei diversi sistemi (film, sfere ibride, fibre e nanocomposti), si è proceduto alla valutazione della loro capacità di rimozione del contaminante organico Metilene Blu (MB) da soluzioni acquose. La tecnica della spettroscopia UV-Vis è stata scelta come metodo elettivo per monitorare la cinetica di adsorbimento, sfruttando la capacità della molecola di Metilene Blu di assorbire radiazioni elettromagnetiche con un massimo di assorbanza (λ_{\max}) situato a circa 664 nm.

L'efficienza di rimozione è stata determinata monitorando la diminuzione dell'intensità del picco di assorbimento del MB nel tempo. Per quantificare la concentrazione del colorante residuo, è stata preventivamente costruita una curva di taratura basata sulla legge di Lambert-Beer vista in precedenza.

I test sono stati eseguiti utilizzando Metilene Blu (MB), partendo da due soluzioni madre a concentrazione differente: 100,0 mg/L e 500,0 mg/L. Il gel di solo alginato di calcio (Ca-Alg) è stato impiegato come riferimento per rilevare l'eventuale incremento di performance derivante dall'aggiunta di PVA e delle fasi nanostrutturate.

Per ogni ciclo sperimentale sono stati seguiti i seguenti step:

- Campionamento: Per ciascuna tipologia di idrogel sintetizzato, è stata pesata un'aliquota di 50,0 mg di materiale secco.
- Contatto: Il campione è stato immerso in 50,0 mL di soluzione di MB sotto agitazione costante per una durata di 2 ore, tempo ritenuto idoneo per il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico di adsorbimento.
- Analisi UV-Vis: Al termine di ogni ciclo, è stato effettuato un prelievo della soluzione. La concentrazione residua di MB è stata determinata mediante spettrofotometria UV-Vis, misurando l'assorbanza al massimo di assorbimento del colorante ($\lambda_{\max}=664$ nm)

Le concentrazioni residue di MB sono state determinate mediante spettrofotometria UV-Vis. Per risalire al valore di concentrazione incognita (x) partendo dai valori di assorbanza misurati (y), è stata utilizzata la retta di calibrazione ottenuta preventivamente, la cui equazione è:

$$y = 0,0341x + 0,0435$$

Una volta ricavata la concentrazione all'equilibrio (C_e) tramite la formula inversa ($x = \frac{y-0,0435}{0,0341}$), è stata calcolata la quantità adsorbita utilizzando la seguente relazione:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

dove:

- C_0 = concentrazione iniziale di MB
- C_e = concentrazione finale di MB
- V = volume della soluzione (0,050L)
- m = massa dell'idrogel pesata (0,050g)

I risultati ottenuti saranno poi discussi nel paragrafo successivo.

Analisi dei risultati e confronto tra i sistemi

3.1 Analisi delle prestazioni di adsorbimento (Stock Solution 100 mg/L)

In questa sezione vengono presentati e discussi i risultati relativi alla capacità di rimozione del Metilene Blu per tutti i sistemi sintetizzati, utilizzando la soluzione madre a concentrazione 100 mg/L. Tale condizione sperimentale permette di valutare l'efficienza dei materiali in scenari di contaminazione moderata, tipici di alcuni effluenti industriali.

3.1.1 Analisi della prestazione del campione Ca-Alg

L'analisi preliminare è stata condotta osservando l'evoluzione degli spettri di assorbimento UV-Vis nell'intervallo 400-800 nm. Come riportato in Figura 81, si osserva una netta diminuzione dell'intensità della banda centrata a 664 nm in seguito al contatto con gli idrogel. Il sistema Ca-Alg è stato scelto come bianco di riferimento per definire la capacità di adsorbimento basale della matrice prima delle modifiche strutturali.

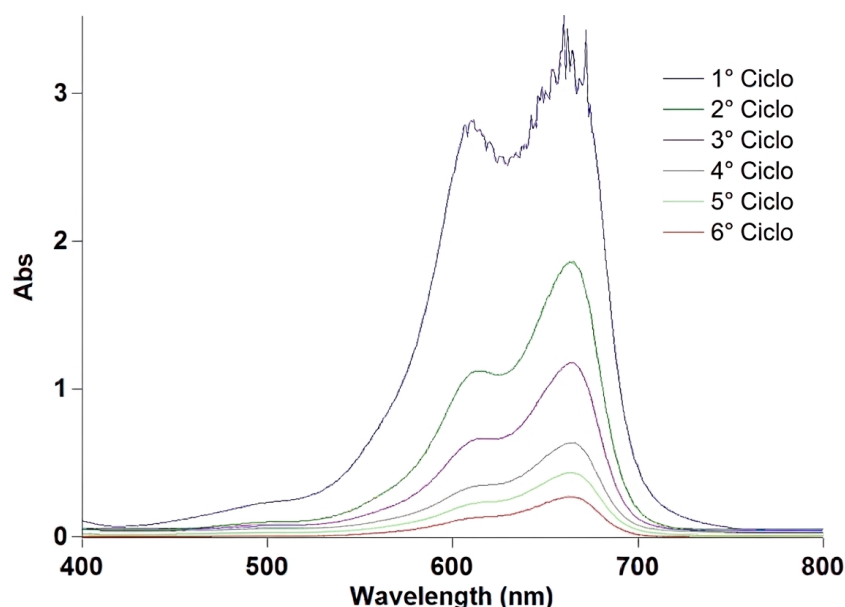


Figura 80. spettro UV-VIS del campione Ca-Alg

I dati estratti dagli spettri di assorbimento e rielaborati nei grafici di Figura 82 mostrano un profilo di efficienza inizialmente elevato ma limitato nel lungo periodo rispetto ai sistemi ibridi:

- **Abbattimento della Concentrazione (C_e):** Il grafico a barre blu evidenzia come la rimozione del colorante sia estremamente rapida nei primi due cicli, passando da 100 mg/L a circa 55 mg/L. Tuttavia, dal quarto ciclo in poi, la pendenza della curva diminuisce sensibilmente, indicando che il sistema si sta avvicinando alla saturazione dei siti attivi disponibili. Al settimo ciclo, permane una concentrazione residua di circa 10 mg/L, confermando che la sola matrice di alginato non riesce a completare la decolorazione totale in queste condizioni.
- **Capacità di carico (Q_e):** L'andamento della capacità di adsorbimento all'equilibrio (barre gialle) riflette specularmente quanto osservato per la concentrazione. Si nota una crescita costante della quantità di MB adsorbita per grammo di gel fino al quarto ciclo, dove si raggiunge un valore prossimo agli 80 mg/g. Negli ultimi tre cicli (5-7), l'incremento di è minimo, segno che il gradiente di concentrazione e la disponibilità di gruppi funzionali liberi (carbossilici) non sono più sufficienti a garantire un ulteriore sequestro massivo del contaminante.

In sintesi, sebbene il sistema Ca-Alg mostri una buona affinità iniziale per il Metilene Blu, la saturazione precoce e la presenza di un plateau nei cicli finali giustificano la necessità di introdurre filler nanostrutturati o polimeri sintetici (PVA) per potenziare la capacità di carico totale del materiale.

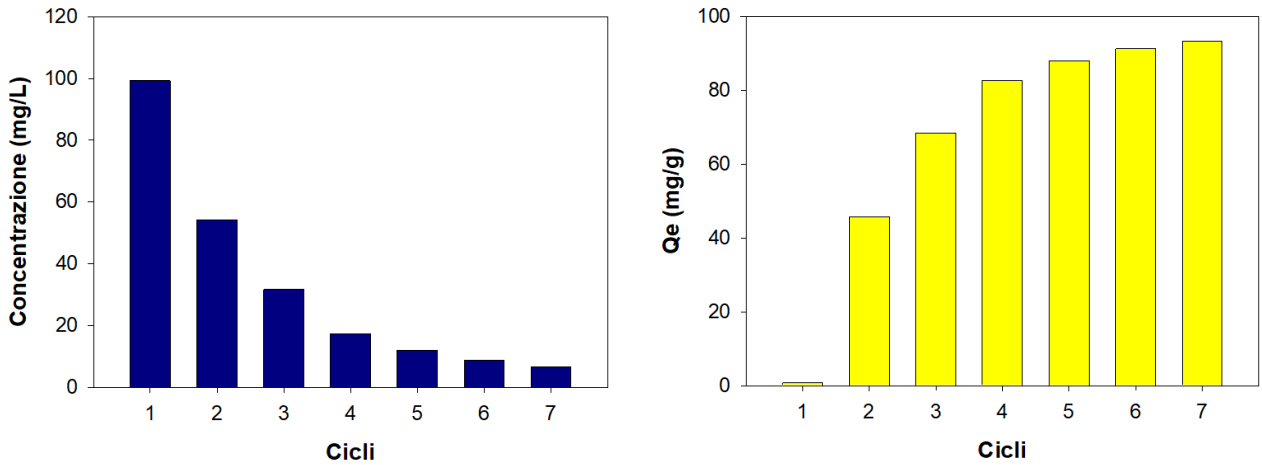


Figura 81. Concentrazione residua vs capacità di carico del campione Ca-Alg

3.1.2 Analisi della prestazione del campione Ca-Alg-PVA

L'introduzione di PVA (Alcol Polivinilico) all'interno della matrice di alginato di calcio ha portato a un sensibile miglioramento delle proprietà di adsorbimento, come evidenziato dai profili spettrofotometrici e dai relativi grafici di abbattimento.

Come mostrato in Figura 83, lo spettro UV-Vis del sistema Ca-Alg-PVA rivela un abbattimento del segnale del Metilene Blu estremamente efficace già a partire dal primo ciclo. La banda di assorbimento a 664 nm subisce un crollo drastico, passando da un'assorbanza iniziale maggiore di 3 a un valore inferiore a 0.6 nel primo ciclo, per poi stabilizzarsi su valori prossimi allo zero nei cicli successivi. Questo indica una cinetica di sequestro del colorante molto più rapida rispetto al sistema privo di PVA.

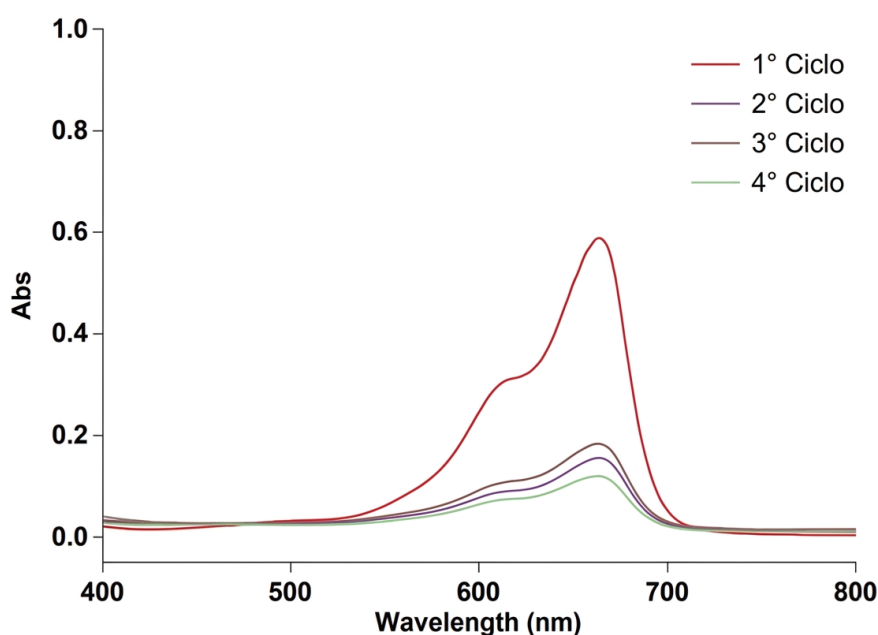


Figura 82. Spettri di adsorbimento UV-Vis del colorante MB in seguito al contatto con il sistema Ca-Alg-PVA

I dati quantitativi rielaborati in Figura 84 confermano l'efficienza superiore di questo sistema ibrido:

- Concentrazione Residua (C_e): Il grafico a barre blu mostra che, dopo il primo ciclo (in cui la concentrazione scende a circa 16 mg/L), il sistema riesce a rimuovere quasi totalmente il contaminante. Al quarto ciclo, la concentrazione residua è inferiore a 2 mg/L, un risultato significativamente migliore rispetto al sistema Ca-Alg semplice, indicando che l'aggiunta di PVA potenzia la capacità del materiale di "pulire" la soluzione anche a basse concentrazioni.
- Capacità di Carico (Q_e): Il grafico delle barre gialle evidenzia il raggiungimento di un plateau di adsorbimento molto elevato già al secondo ciclo, con valori di Q_e che sfiorano i 100 mg/g. La stabilità di questo valore tra il secondo e il quarto ciclo suggerisce che il materiale ha raggiunto la sua massima saturazione in tempi brevi, mantenendo però una capacità di carico totale superiore del 25% circa rispetto alla matrice di solo alginato.

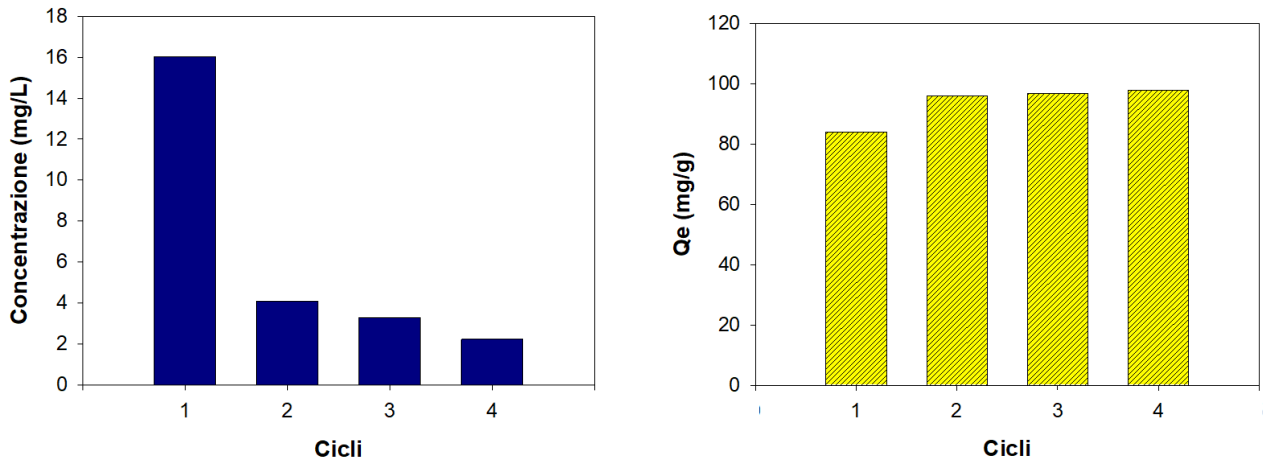


Figura 83. Analisi quantitativa dell'adsorbimento per il campione cA-alg-PVA: (sinistra) concentrazione di Metilene Blu (C_e) e (destra) capacità di adsorbimento all'equilibrio (Q_e)

In conclusione, la presenza del PVA non solo stabilizza meccanicamente l'idrogel, ma sembra agire sinergicamente con l'alginato, probabilmente aumentando la porosità o la disponibilità dei siti attivi, rendendo il sistema Ca-Alg-PVA uno dei più performanti per il trattamento di acque contaminate da MB.

3.1.3 Analisi della prestazione del campione ZnO-Alg-CC

L'integrazione di ossido di zinco (ZnO) all'interno della matrice di alginato di calcio ha prodotto un materiale con una spiccata affinità verso il Metilene Blu, come evidenziato dalla drastica riduzione dei tempi di rimozione.

Analisi degli spettri UV-Vis

Dall'osservazione della Figura 85 si nota che l'abbattimento della banda a 664 nm è pressoché completo già dopo il secondo ciclo di trattamento. Rispetto ai campioni precedenti, la curva relativa al terzo ciclo risulta quasi piatta e sovrapponibile alla linea di base dello strumento, indicando che la concentrazione residua di colorante nella soluzione è trascurabile.

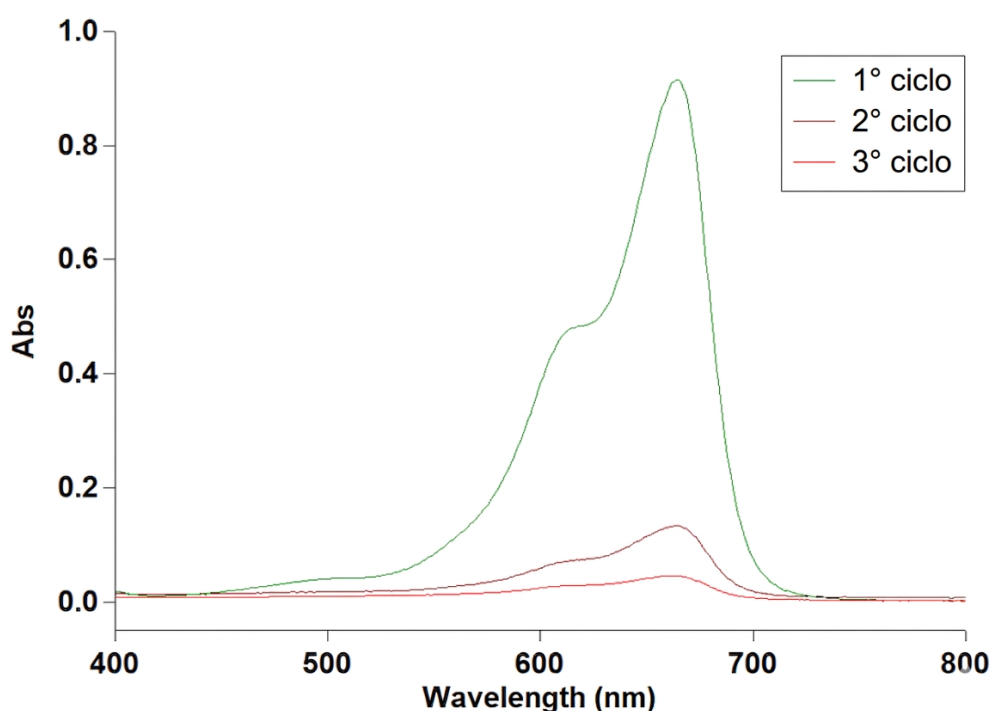


Figura 84. Evoluzione dei profili spettrofotometrici UV-Vis del MB dopo contatto con il campione ZnO-Alg-CC

I grafici a barre di Figura 86 confermano quantitativamente l'efficacia del sistema:

- Concentrazione Residua (C_e): Dopo un primo ciclo in cui la concentrazione scende a circa 25 mg/L, si assiste a un crollo verticale nel secondo ciclo (circa 2.5 mg/L). Al terzo ciclo, il valore di concentrazione residua è prossimo allo zero, indicando un'efficienza di rimozione vicina al 100%. Questo comportamento suggerisce che lo ZnO non solo aumenta la capacità di carico, ma accelera i processi di trasferimento di massa del contaminante verso l'interno dell'idrogel.
- Capacità di Carico (Q_e): La quantità di MB adsorbita per grammo di materiale raggiunge rapidamente il plateau. Già al secondo ciclo si ottiene un valore di Q_e superiore a 95 mg/g, che si stabilizza intorno ai 100 mg/g al terzo ciclo. La velocità con cui il sistema raggiunge la

saturazione massima è indice di una elevata disponibilità di siti attivi superficiali facilitata dalla presenza delle particelle di ZnO.

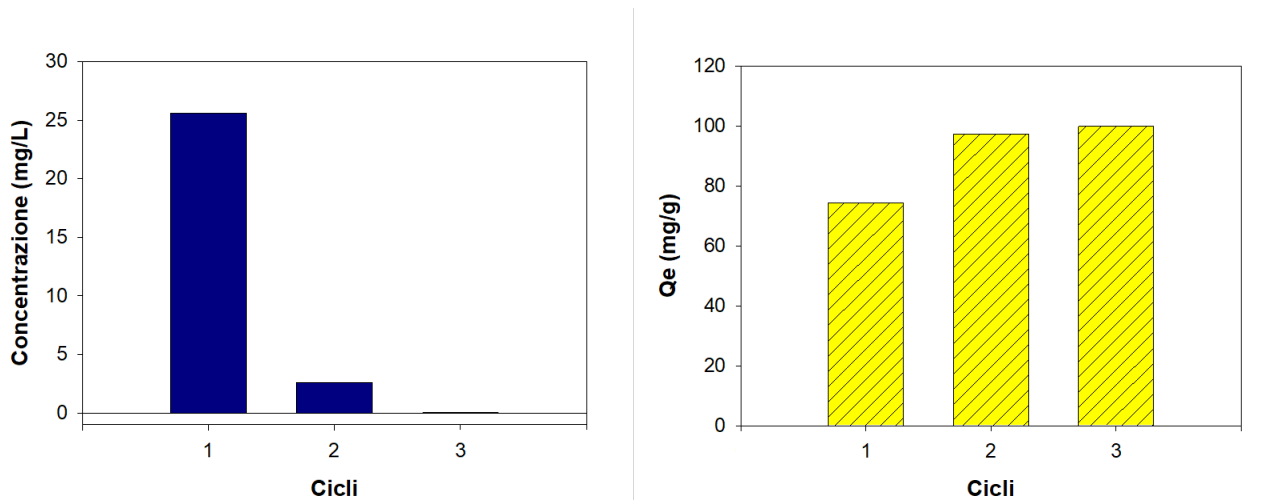


Figura 85. (sinistra) andamento della concentrazione residua C_e e (destra) capacità di adsorbimento Q_e

3.1.4 Analisi della prestazione del campione ZnO-Alg-PVA

Il sistema ZnO-Alg-PVA, pur non essendo crosslinkato chimicamente, mostra eccellenti capacità di rimozione del Metilene Blu, evidenziando come la semplice dispersione fisica dello ZnO nella rete interpenetrata di alginato e PVA sia sufficiente a garantire prestazioni elevate.

L'analisi degli spettri riportati in Figura 87 mostra un abbattimento del segnale estremamente marcato. La curva relativa al primo ciclo (verde) scende da un'assorbanza iniziale di oltre 3.0 a un valore prossimo a 1.0. Nei cicli successivi (2°-4°), il decremento del picco a 664 nm prosegue in modo regolare, portando la soluzione a una quasi totale trasparenza entro il quarto ciclo. Questo suggerisce che la rete polimerica riesce a trattenere efficacemente le particelle di ZnO, mantenendo attivi i siti di adsorbimento.

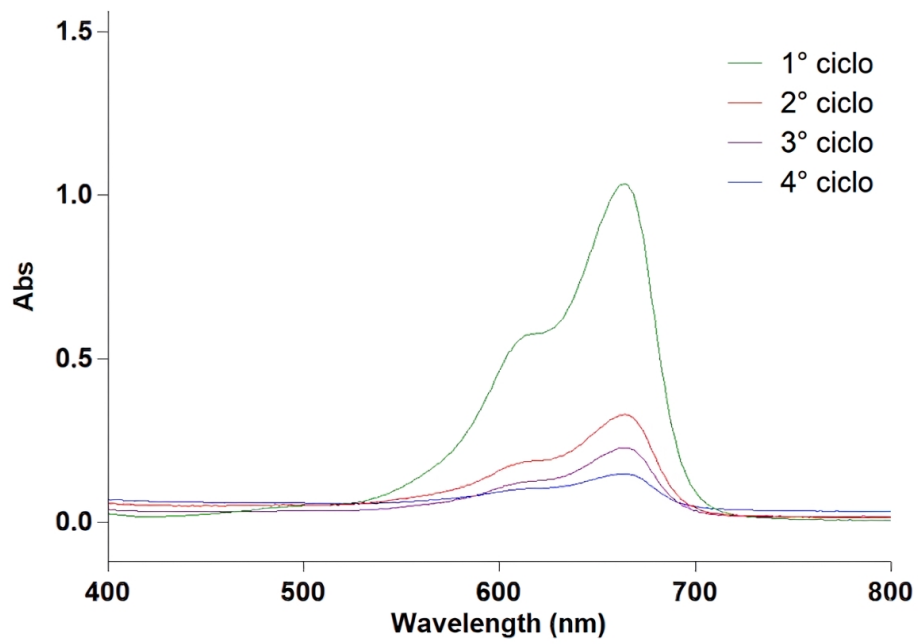


Figura 86. Profili spettrofotometrici di assorbimento UV-Vis relativi a 4 cicli di adsorbimento di mb(100mg/L) effettuati con il campione ZnO-Alg-PVA

I grafici di Figura 88 permettono di quantificare l'efficienza del materiale:

- **Concentrazione Residua (C_e):** Al termine del primo ciclo, la concentrazione di MB scende a circa 29 mg/L. È interessante notare come la discesa prosegua in modo costante nei cicli successivi: 8 mg/L al secondo ciclo, fino a raggiungere circa 3 mg/L al quarto. Rispetto al sistema ZnO-Alg-CC (crosslinkato), questo campione mostra una cinetica leggermente più lenta nel primo ciclo, ma una capacità di "finitura" della soluzione altrettanto efficace sul lungo periodo.
- **Capacità di Carico (Q_e):** Il grafico delle barre gialle mostra un incremento progressivo e molto solido della capacità di carico. Si passa da 70 mg/g nel primo ciclo a quasi 100 mg/g nel quarto. Il raggiungimento di questo valore di plateau conferma che l'integrazione dello ZnO all'interno della miscela Alg-PVA massimizza la densità dei siti attivi, permettendo al materiale di adsorbire una quantità di colorante pari al proprio peso in modo estremamente efficiente.

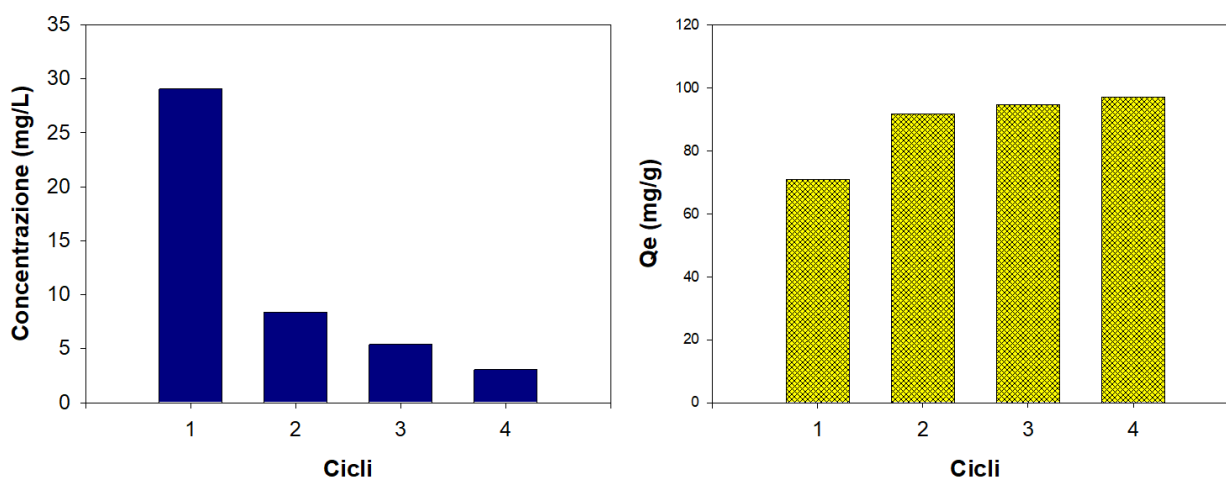


Figura 87. Analisi delle performance del sistema ZnO-Alg-PVA: (sinistra) concentrazione residua contaminante C_e e (destra) capacità di carico specifica (Q_e) in funzione del numero di cicli

L'assenza di crosslinking chimico non sembra penalizzare la capacità di adsorbimento del sistema; al contrario, la flessibilità della rete Alg-PVA non crosslinkata potrebbe favorire una maggiore diffusione delle molecole di colorante verso le particelle di ZnO intrappolate fisicamente nella matrice.

3.1.5 Analisi della prestazione del campione Zr-PVA-Alg60%

In questa sezione viene analizzato l'idrogel ibrido contenente zirconio sintetizzato in forma sferica. La scelta di questa morfologia permette di ottenere un materiale facilmente maneggiabile e recuperabile, pur mantenendo un'elevata efficienza di adsorbimento grazie alla porosità della matrice PVA-Alginato.

L'andamento degli spettri di assorbimento, riportati in Figura 89 e 90, mostra l'efficacia del sistema nell'arco di cinque cicli.

- Si osserva che nel primo ciclo la quantità di Metilene Blu adsorbita è tale da lasciare comunque una soluzione residua molto colorata; per ottenere una lettura accurata del picco a 664 nm senza saturare il detector, è stata necessaria una diluizione 1:2 (Figura 87).
- Dal secondo ciclo in poi, l'intensità delle bande diminuisce in modo costante. La progressione delle curve mostra che il gel in forma sferica richiede un tempo di contatto prolungato o più cicli successivi per abbattere completamente il contaminante, arrivando a una decolorazione quasi totale solo al quinto ciclo (curva rossa).

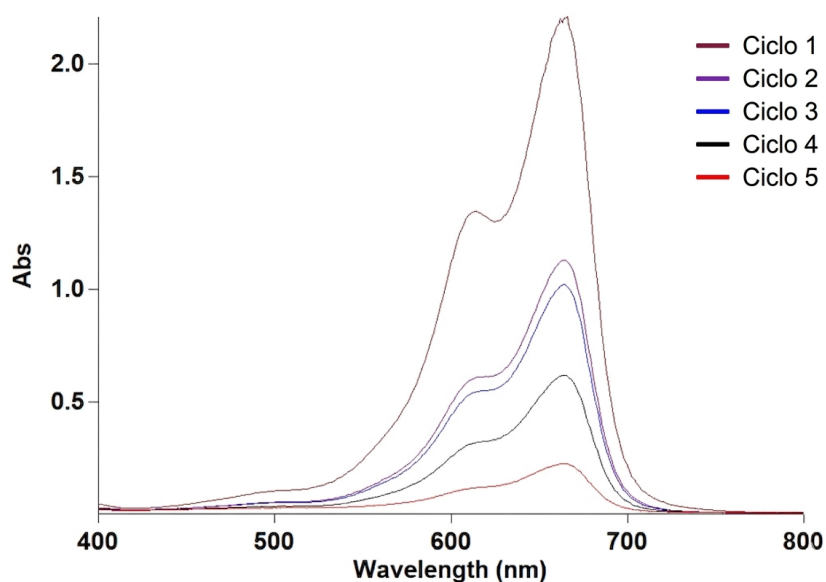


Figura 88. spettri di assorbimento UV-Vis per il campione Zr-PVA-Alg60%

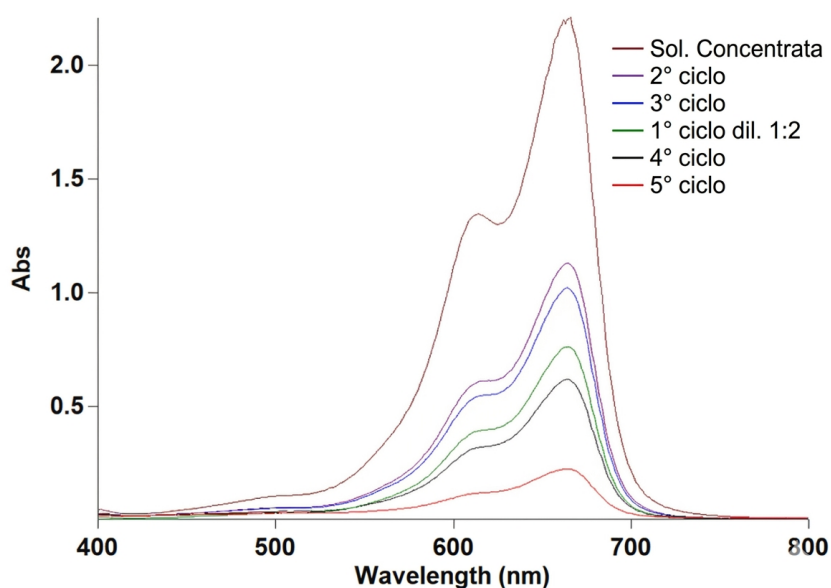


Figura 89. Dettaglio degli spettri con inclusione della curva relativa alla diluizione (1:2) del primo ciclo

L'analisi dei grafici a barre in Figura 91 permette di approfondire le prestazioni delle sfere:

- **Concentrazione Residua (C_e):** Il primo ciclo termina con una concentrazione residua di circa 63 mg/L. Questo valore, superiore rispetto ai sistemi a base di ZnO, indica che la geometria sferica del gel potrebbe limitare inizialmente la velocità di diffusione del colorante verso il cuore del materiale. Tuttavia, la capacità di rimozione non si arresta: la concentrazione scende a 32 mg/L nel secondo ciclo e arriva a soli 5 mg/L nell'ultimo, dimostrando un'ottima costanza nel tempo.
- **Capacità di Carico (Q_e):** Il dato più rilevante è l'andamento lineare della capacità di adsorbimento. Il sistema parte da circa 38 mg/g e cresce costantemente fino a 95 mg/g. A differenza di altri campioni che raggiungono subito un plateau, le sfere di Zr-PVA-Alg60% mostrano una saturazione progressiva. Ciò suggerisce che la morfologia sferica permette una distribuzione omogenea del colorante all'interno della matrice, sfruttando gradualmente tutti i siti attivi disponibili senza "bloccarsi" precocemente.

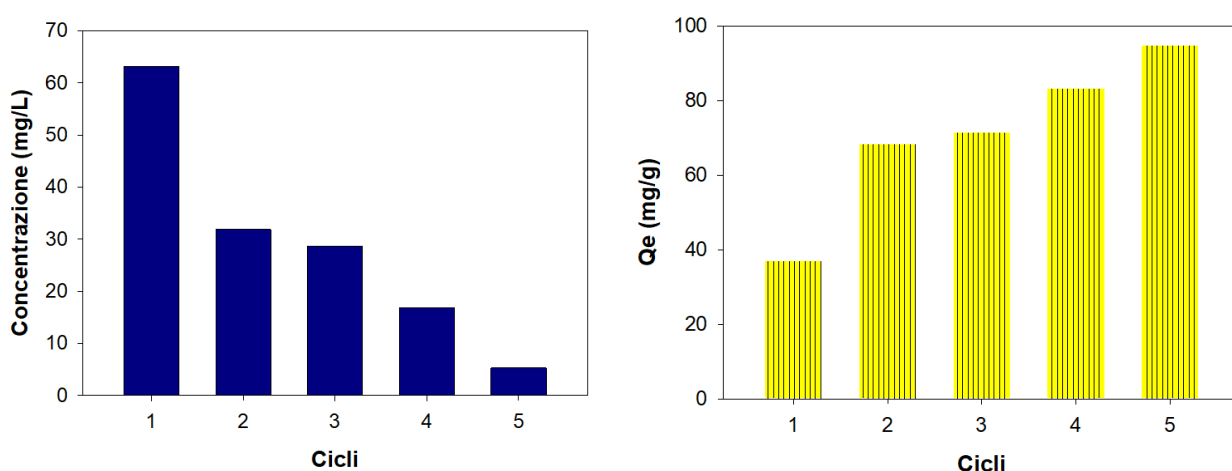


Figura 90. Parametri di adsorbimento del sistema Zr-PVA-Alg60%: (sinistra) concentrazione residua C_e e (destra) capacità di adsorbimento specifica (Q_e)

3.1.6 Analisi della prestazione del campione Zr-Alg-PVA60%

In questo paragrafo vengono discussi i risultati relativi alla sintesi con composizione invertita rispetto al campione sopra descritto, caratterizzata da una prevalenza di polivinilalcol (60% PVA) rispetto all'alginato (40% Alg) ovvero Zr-Alg-PVA60%. Questa variazione nella formulazione della matrice polimerica è stata studiata per valutare come una rete più ricca di PVA influenzi l'interazione con le nanoparticelle di zirconio e la diffusione del colorante.

L'evoluzione degli spettri riportati in Figura 92 mostra un comportamento decisamente performante:

- **Efficienza iniziale:** Rispetto al sistema precedente, si nota un abbattimento più marcato già nel primo ciclo (curva verde). Sebbene l'assorbanza rimanga inizialmente elevata (prossima a 2.0), la pendenza della diminuzione tra il primo e il secondo ciclo suggerisce una maggiore disponibilità immediata dei siti attivi.
- **Cicli successivi:** A partire dal secondo ciclo, le curve di assorbimento si schiacciano rapidamente verso la linea di base. Al quarto ciclo (curva rossa), la banda a 664 nm è quasi completamente scomparsa, indicando una decolorazione della soluzione superiore a quella ottenuta con la formulazione al 60% di alginato nello stesso numero di cicli.

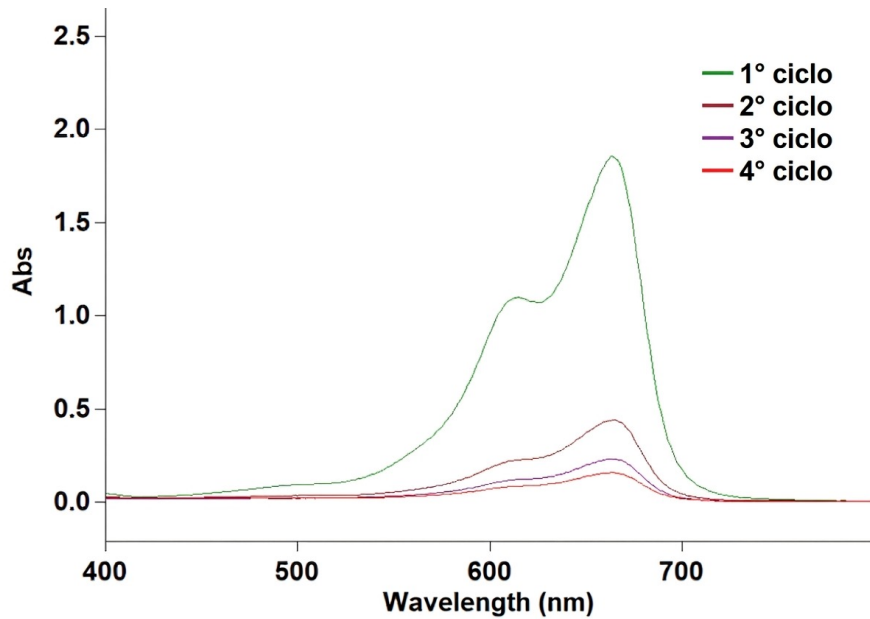


Figura 91. Spettri di assorbimento UV-Vis del campione Zr-Alg-PVA60%

I grafici a barre di Figura 93 confermano il miglioramento delle prestazioni dovuto alla variazione della matrice:

- **Concentrazione Residua (C_e):** Il primo ciclo si conclude con una concentrazione residua di circa 55 mg/L, un valore inferiore rispetto ai 63 mg/L registrati per il sistema inverso. La rimozione prosegue con grande efficacia: nel secondo ciclo la concentrazione crolla a circa 12 mg/L, per poi stabilizzarsi intorno ai 3 mg/L al quarto ciclo.
- **Capacità di Carico (Q_e):** La capacità di adsorbimento specifica mostra un incremento molto rapido. Il sistema raggiunge quasi i 90 mg/g già al secondo ciclo, arrivando a un plateau di circa 97 mg/g al quarto ciclo. Questo andamento indica che la matrice con il 60% di PVA favorisce una saturazione più rapida e completa, probabilmente grazie a una struttura interna che facilita il trasporto di massa del Metilene Blu verso le nanoparticelle di zirconio.

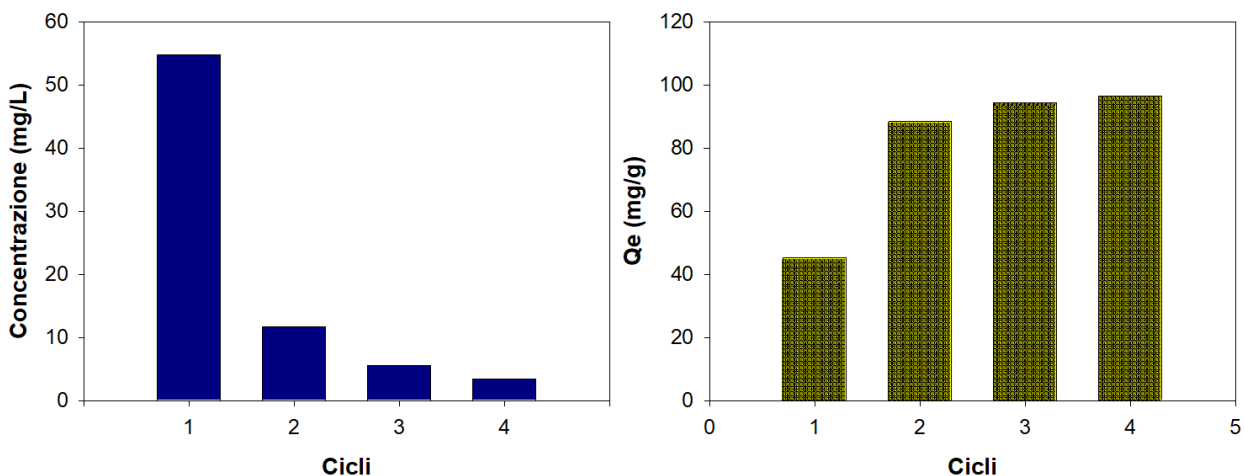


Figura 92. analisi prestazionale del campione Zr-Alg-PVA: (sinistra) riduzione della concentrazione residua C_e e (destra) evoluzione della capacità di carico Q_e in funzione del numero di cicli eseguiti

3.1.7 Analisi della prestazione del campione Zr-PVA-Alg A60%_1

Di seguito vengono esaminati i risultati del gel con zirconio (60% Alginato, 40% PVA) processato in forma di fibra. La geometria fibrosa è stata progettata per massimizzare la superficie di contatto e valutare se tale configurazione possa superare le limitazioni diffusive osservate nella morfologia sferica.

L'andamento degli spettri di assorbimento, riportati in Figura 94 e 95, mostra una risposta immediata del materiale:

- Primo Ciclo e Diluizione: Analogamente a quanto osservato per le sfere, l'elevata concentrazione residua dopo il primo ciclo ha richiesto una diluizione 1:2 per una corretta quantificazione spettrofotometrica. Tuttavia, lo spettro della fibra mostra una banda a 664 nm leggermente meno intensa rispetto alla sfera corrispondente, suggerendo un sequestro iniziale più efficace.
- Progressione dei cicli: Nei cicli successivi, si osserva una riduzione del segnale estremamente regolare. Già al secondo ciclo, l'assorbanza scende sotto il valore di 1.0, e al quarto ciclo la soluzione appare quasi completamente decolorata, con una curva di assorbimento che si appiattisce significativamente verso la linea di base.

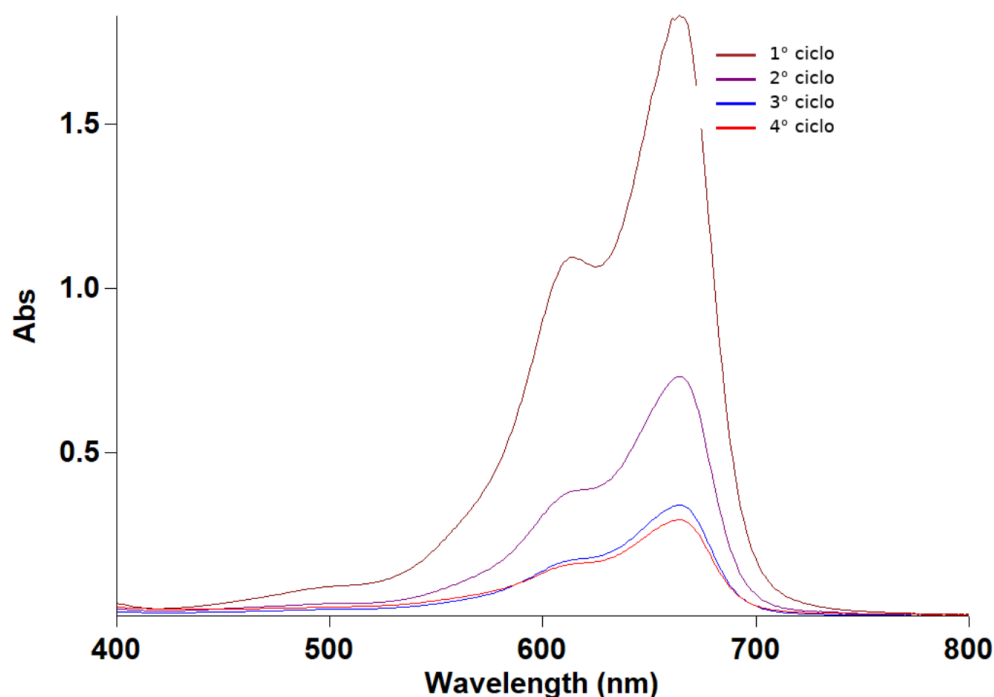


Figura 93. spettro di assorbimento UV-Vis del campione Zr-PVA-Alg60%_1 senza diluizioni

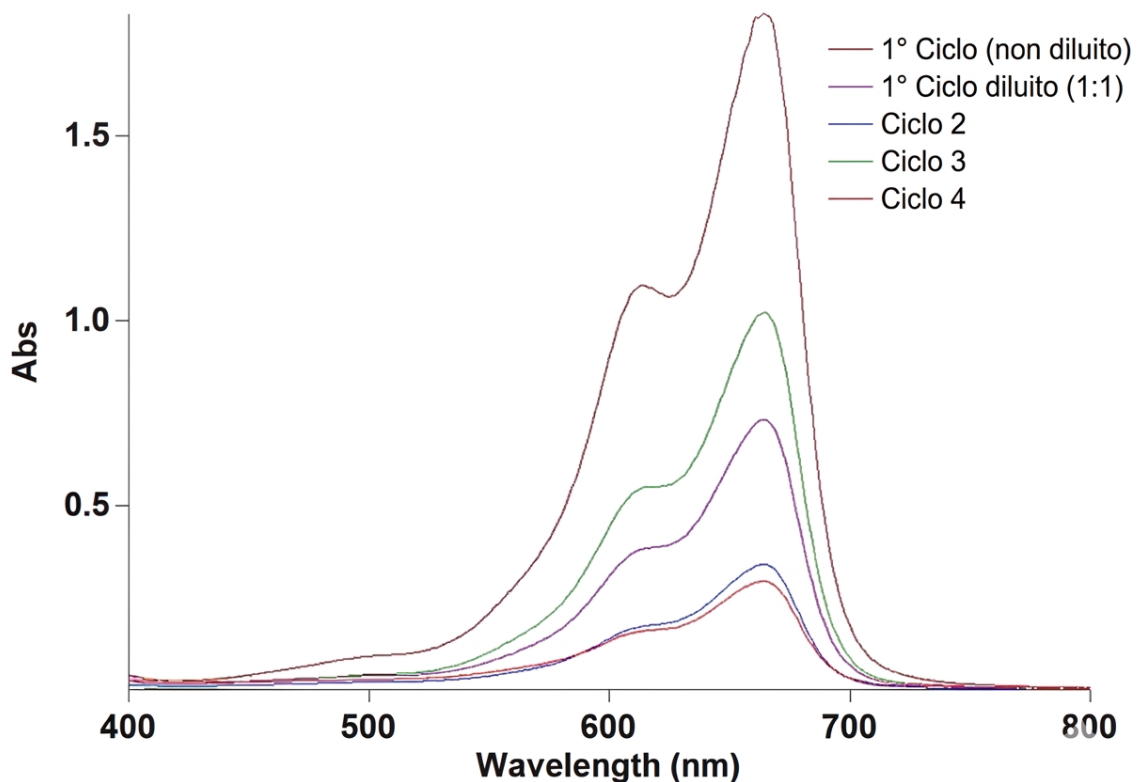


Figura 94. spettro di assorbimento UV-Vis del campione Zr-PVA-Alg60%_1 con diluizioni

I grafici di Figura 96 confermano i vantaggi della forma fibrosa:

- Concentrazione Residua (C_e): Il primo ciclo si chiude con una concentrazione di circa 58 mg/L. Sebbene il valore sia ancora alto, è inferiore rispetto ai 63 mg/L del sistema a sfere con identica composizione, confermando che la fibra espone i siti attivi dello zirconio in modo più efficiente. La rimozione procede spedita fino a raggiungere circa 4 mg/L al quinto ciclo.
- Capacità di Carico (Q_e): Il grafico mostra una crescita costante e più rapida della capacità di adsorbimento, che supera gli 80 mg/g già al quarto ciclo per poi attestarsi vicino ai 94 mg/g al termine dell'esperimento. La pendenza della curva indica che la morfologia fibrosa facilita la saturazione progressiva dei siti senza mostrare i rallentamenti dovuti alla resistenza diffusiva tipici delle geometrie sferiche più massicce.

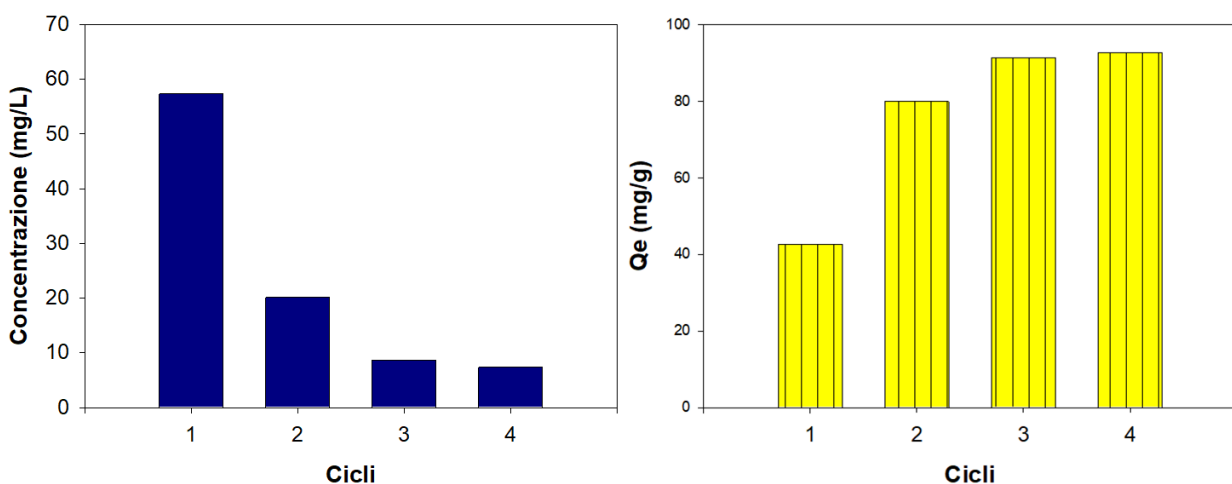


Figura 95. Analisi quantitativa dell'adsorbimento per il campione Zr-PVA-Alg60%_1: (sinistra) concentrazione di Metilene Blu (C_e) e (destra) capacità di adsorbimento all'equilibrio (Q_e)

3.1.8 Analisi della prestazione del campione Zr-Alg-PVA60%_1

Di seguito vengono discussi i risultati ottenuti per il campione contenente zirconio, formulato con 60% di alginato e 40% di PVA e processato in forma fibrosa. La scelta di questa morfologia è stata finalizzata ad aumentare la superficie specifica esposta al mezzo acquoso, con l'obiettivo di verificare se la geometria fibrillare fosse in grado di migliorare le prestazioni adsorbenti rispetto alla corrispondente configurazione sferica, limitando i fenomeni di resistenza diffusiva interna.

L'analisi degli spettri di assorbimento UV-Vis riportati in Figura 97 e Figura 98 evidenzia un comportamento particolarmente favorevole già dalle prime fasi del processo. Lo spettro relativo al primo ciclo mostra un segnale intenso nella regione caratteristica del Blu di Metilene, con massimo centrato intorno a 664 nm, indicativo della presenza ancora significativa del colorante in soluzione. Anche in questo caso, come osservato per i sistemi sferici, si è resa necessaria una diluizione del campione per consentire una corretta acquisizione spettrofotometrica, evitando saturazioni strumentali. Tuttavia, confrontando l'intensità della banda con quella osservata per la morfologia sferica di pari composizione, il sistema fibroso presenta un assorbimento iniziale leggermente inferiore, suggerendo una maggiore efficienza di rimozione già al primo contatto.

Nei cicli successivi si osserva una diminuzione regolare e progressiva dell'intensità spettrale, a testimonianza di una rimozione continua del contaminante. In particolare, già al secondo ciclo l'assorbanza si riduce sensibilmente, mentre al quarto ciclo la curva si avvicina in modo marcato alla linea di base, indicando una soluzione quasi completamente decolorata. Questo andamento conferma che la matrice fibrosa consente una più rapida interazione tra il colorante e i siti attivi del materiale, migliorando la cinetica complessiva del processo adsorbente.

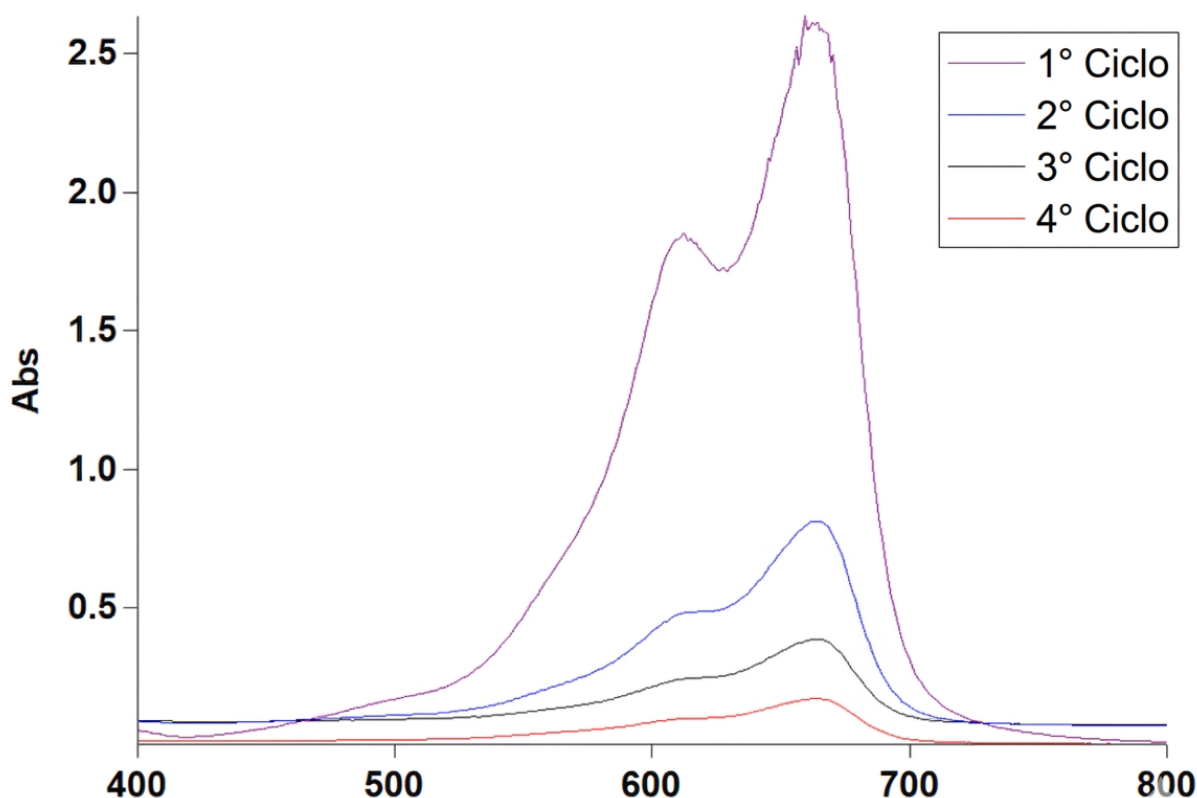


Figura 96. spettro di assorbimento UV-Vis del campione Zr- Alg-PVA60%_1 senza diluizioni

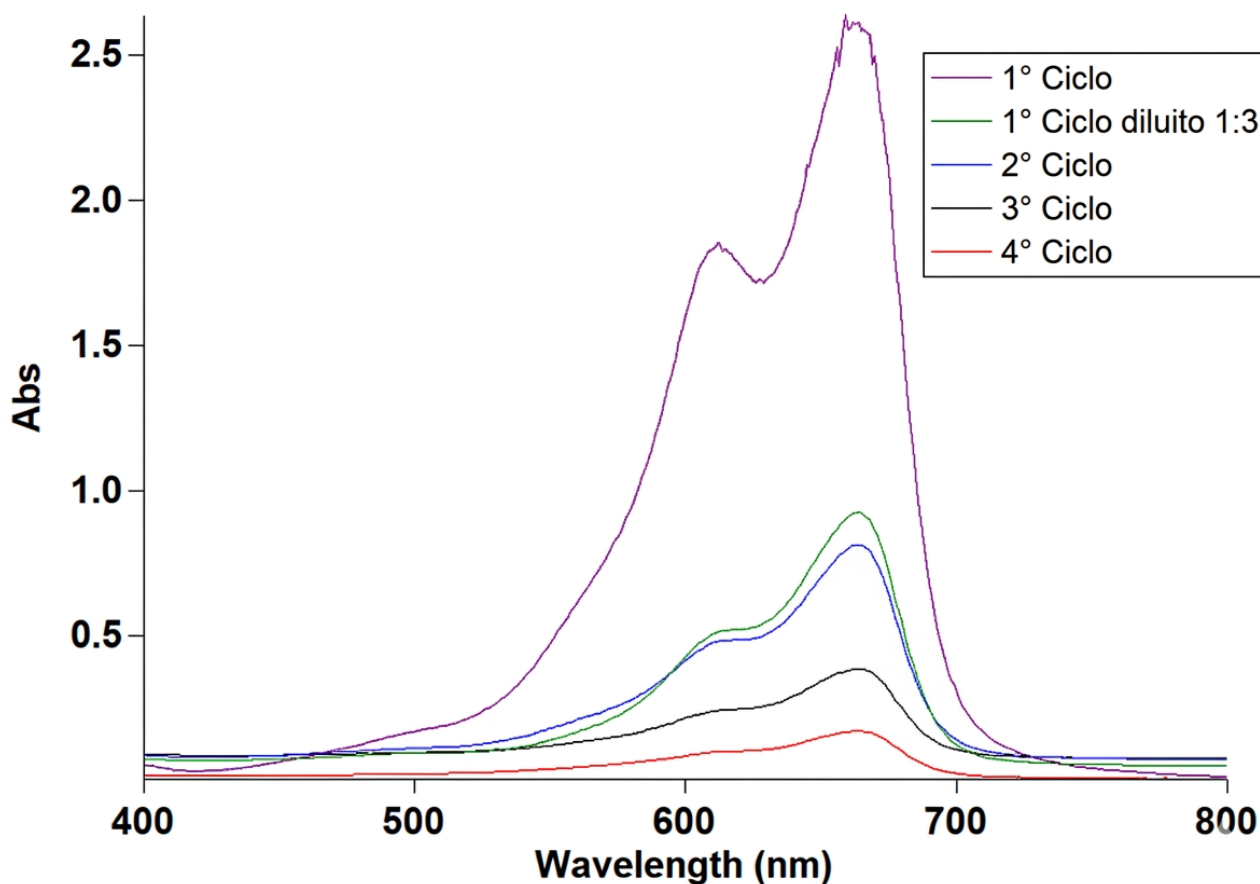


Figura 97. spettro di assorbimento UV-Vis del campione Zr- Alg-PVA60%_1 con diluizioni

I dati quantitativi ricavati e riportati in Figura 99 (sinistra) confermano ulteriormente il comportamento osservato a livello spettrale. Il grafico relativo alla concentrazione residua (C_e) mostra che, al termine del primo ciclo, il valore si attesta intorno a 100 mg/L, indicando che in questa fase iniziale la quantità di colorante rimasta in soluzione è ancora elevata. A partire dal secondo ciclo, tuttavia, si osserva una riduzione molto marcata, con una concentrazione residua che scende a circa 25 mg/L, per poi diminuire ulteriormente fino a raggiungere valori prossimi a 10 mg/L al terzo ciclo e circa 4 mg/L al quarto ciclo. Tale andamento evidenzia un progressivo esaurimento del contaminante in soluzione e conferma l'efficacia del materiale nel trattenere il Blu di Metilene in maniera cumulativa.

Parallelamente, il grafico della capacità di adsorbimento (Q_e) (Figura 99, destra) mostra un incremento costante del carico adsorbito da parte del materiale. Il primo ciclo presenta, come atteso, un valore trascurabile, coerente con l'elevata concentrazione residua ancora presente in soluzione. Tuttavia, dal secondo ciclo si registra un netto incremento della capacità di carico, che raggiunge circa 75 mg/g, aumentando poi a circa 89 mg/g al terzo ciclo e fino a valori prossimi a 96 mg/g al quarto ciclo. Questo comportamento suggerisce che la morfologia fibrosa favorisca una progressiva saturazione dei siti attivi in maniera più efficiente rispetto alle geometrie più compatte, probabilmente grazie alla maggiore accessibilità superficiale e alla riduzione delle limitazioni di trasporto di massa.

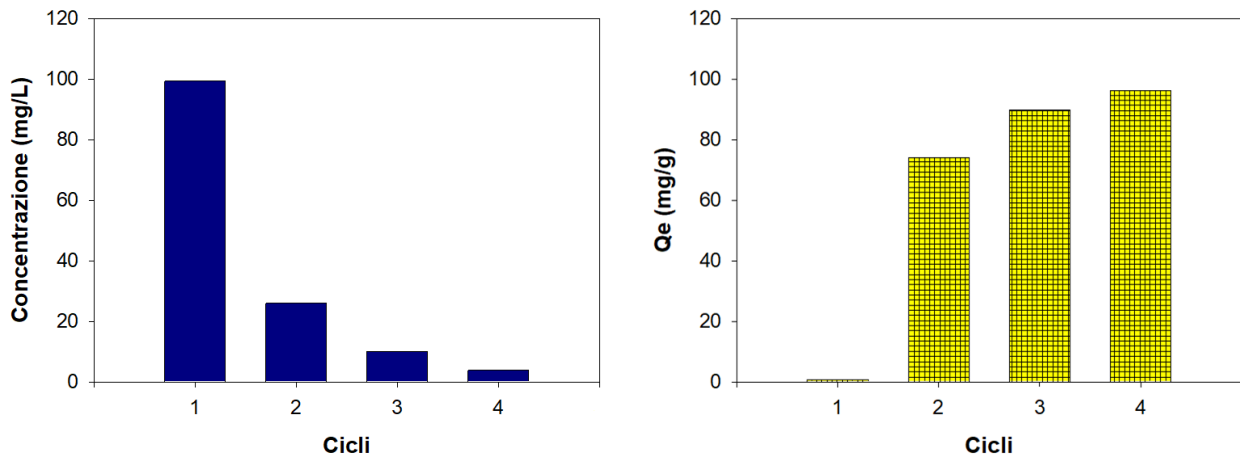


Figura 98. Analisi quantitativa dell'adsorbimento per il campione Zr-PVA-Alg60%_1: (sinistra) concentrazione di Metilene Blu (C_e) e (destra) capacità di adsorbimento all'equilibrio (Q_e)

Il confronto con i sistemi sferici suggerisce che la morfologia fibrosa rappresenti una strategia efficace per ottimizzare l'accessibilità dei siti adsorbenti e migliorare la cinetica di rimozione del contaminante. La maggiore superficie esposta e la ridotta resistenza diffusiva interna sembrano infatti tradursi in una più rapida diminuzione della concentrazione residua e in un incremento più efficiente della capacità di adsorbimento del materiale.

3.2 Conclusioni: Identificazione del miglior sistema adsorbente

L'analisi comparativa condotta a partire dalla soluzione stock di Metilene Blu (100 mg/L) ha permesso di identificare univocamente il campione ZnO-Alg-CC come il sistema dalle prestazioni superiori. Tale primato non deriva solo dalla capacità di rimozione del contaminante, ma da una combinazione sinergica di proprietà chimiche, meccaniche e biologiche.

3.2.1 Sinergia e Potenzamento dell'Adsorbimento

La presenza delle nanoparticelle di ZnO funge da catalizzatore per l'intrappolamento molecolare. Come osservato negli spettri UV-Vis, il filler inorganico potenzia notevolmente la capacità della matrice di alginato di sequestrare il colorante cationico, garantendo un abbattimento della concentrazione residua più rapido e profondo rispetto ai campioni privi di nanoparticelle.

3.2.2 Resistenza Meccanica e Integrità Strutturale

Un fattore determinante emerso durante la manipolazione e i cicli di test è la forte resistenza meccanica del sistema ZnO-Alg-CC. Questa robustezza strutturale, non riscontrata in nessuno degli altri campioni analizzati (specialmente in quelli privi di crosslinking chimico o con sola componente polimerica), permette al gel di mantenere la sua forma e funzionalità anche sotto stress idrodinamico, facilitandone il recupero e il riutilizzo.

3.2.3 Stabilità Biologica e Conservazione

Un aspetto critico per l'applicazione reale di questi idrogel è la loro durabilità nel tempo.

- Campioni privi di nanoparticelle: Hanno mostrato una tendenza alla degradazione biologica con comparsa di muffe durante la conservazione a lungo termine, compromettendo l'integrità del materiale.
- Campione ZnO-Alg-CC: Grazie alle note proprietà antimicrobiche e antifungine dello zinco, il materiale è risultato completamente immune alla proliferazione di muffe. Questa caratteristica ne estende drasticamente la *shelf-life* e permette un utilizzo prolungato in impianti di trattamento acque senza necessità di sostituzioni frequenti.

Nel complesso, i risultati ottenuti alla concentrazione iniziale di 100 mg/L hanno permesso di evidenziare differenze significative nel comportamento adsorbente dei diversi sistemi idrogel, mettendo in luce il ruolo determinante della composizione e della morfologia nelle prestazioni di rimozione del Blu di Metilene.

In tali condizioni, i materiali hanno mostrato un comportamento generalmente efficace, consentendo una prima valutazione comparativa della loro capacità adsorbente e della progressiva occupazione dei siti attivi. Tuttavia, sebbene queste prove rappresentino un passaggio fondamentale per l'interpretazione del comportamento dei campioni, esse non risultano da sole sufficienti a descriverne in modo esaustivo il potenziale applicativo.

Per questo motivo, lo studio è stato successivamente esteso all'analisi di una soluzione madre di Blu di Metilene a concentrazione pari a 500 mg/L, con l'obiettivo di valutare il comportamento dei materiali in condizioni di maggiore carico contaminante. Questo approccio consente infatti di approfondire la loro capacità di adsorbimento, la tendenza alla saturazione e l'efficienza complessiva del processo di rimozione in condizioni più prossime a possibili scenari applicativi reali.

3.3 Analisi del campione Ca-Alg in soluzione madre di MB a 500mg/L

Di seguito vengono discussi i risultati ottenuti per il campione di alginato di calcio (Ca-Alg) testato in presenza di una soluzione madre di Blu di Metilene a concentrazione pari a 500 mg/L. L'obiettivo di questa prova è stato quello di valutare il comportamento del materiale di riferimento in condizioni di elevato carico contaminante, così da verificarne la reale capacità di adsorbimento e metterne in evidenza eventuali limiti prestazionali.

L'analisi degli spettri UV-Vis riportati in Figura 97 mostra che, nei primi cicli, il materiale presenta una capacità di rimozione iniziale piuttosto contenuta. Il primo ciclo evidenzia infatti una banda di assorbimento molto intensa nella regione caratteristica del Blu di Metilene (circa 664 nm), con un'intensità prossima al valore massimo misurabile. Anche il secondo ciclo mantiene un segnale ancora molto elevato, segno che una quota consistente del colorante rimane in soluzione dopo i primi passaggi a contatto con l'idrogel.

A partire dal terzo ciclo, si osserva una riduzione più evidente dell'intensità della banda principale, che continua poi a diminuire progressivamente nei cicli successivi. Tuttavia, la decolorazione della soluzione avviene in modo relativamente lento e graduale, con una curva di assorbimento che si avvicina alla linea di base solo dopo un numero più elevato di cicli. Questo andamento suggerisce che il Ca-Alg, pur essendo in grado di adsorbire il colorante, mostri una risposta meno rapida ed efficiente quando sottoposto a una concentrazione iniziale particolarmente elevata.

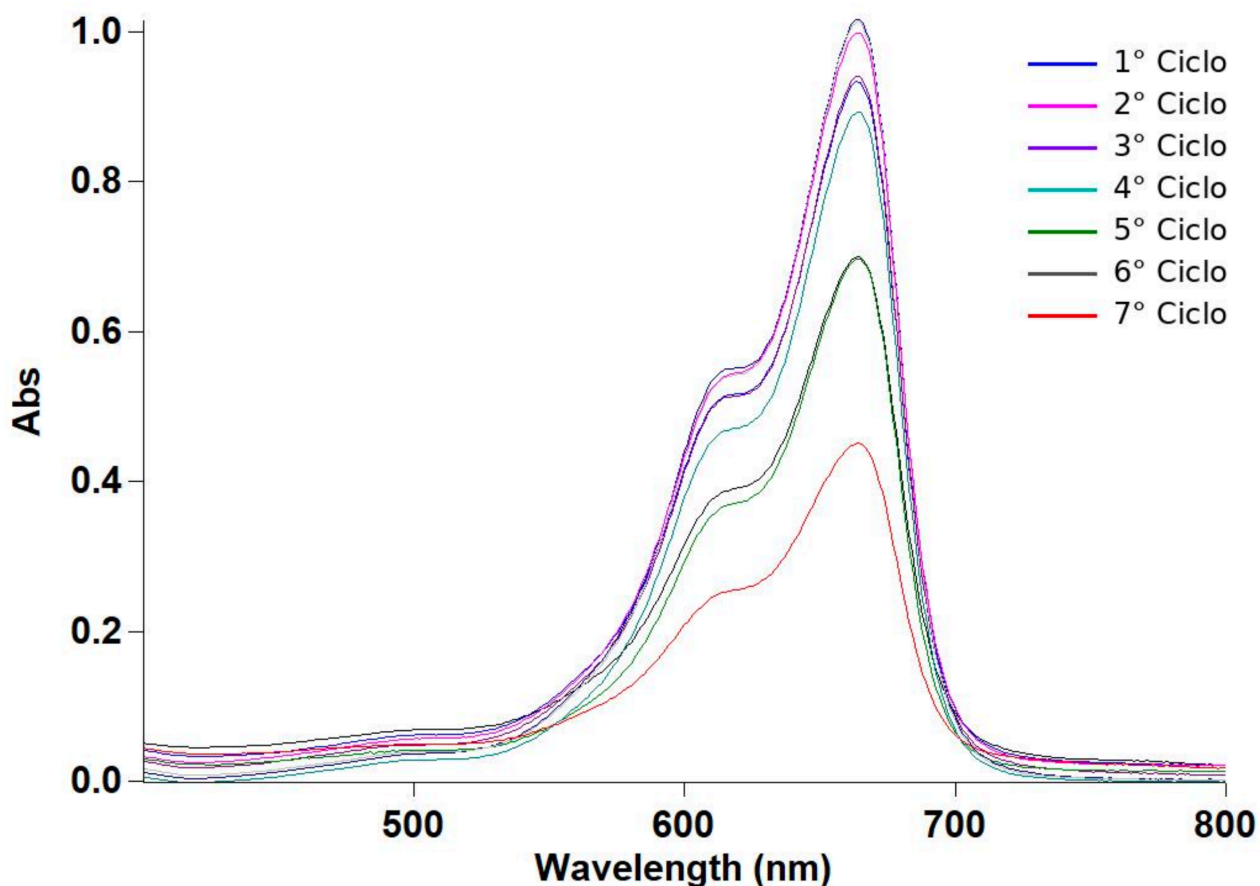


Figura 99. spettro di assorbimento UV-Vis del campione Ca-Alg su soluzione di MB 500mg/L

I dati quantitativi ottenuti e riportati in Figura 100 confermano quanto osservato a livello spettrale. Il grafico della concentrazione residua (C_e) (Figura 100, sinistra) mostra infatti che, al termine del primo ciclo, la concentrazione di Blu di Metilene in soluzione rimane pressoché invariata rispetto alla concentrazione iniziale, attestandosi intorno a 500 mg/L. Anche il secondo ciclo evidenzia una riduzione limitata, con un valore ancora superiore a 450 mg/L, indicando una capacità di rimozione ancora modesta nelle prime fasi del processo.

Solo a partire dal terzo ciclo si registra un abbattimento più marcato della concentrazione residua, che scende a circa 200 mg/L, per poi diminuire ulteriormente fino a circa 110 mg/L al quarto ciclo e circa 75 mg/L al quinto. Nei cicli finali, il sistema raggiunge valori più bassi, fino a circa 20–30 mg/L, evidenziando che l'idrogel è comunque in grado di adsorbire progressivamente il colorante, ma con una cinetica decisamente meno favorevole rispetto ai materiali modificati o strutturalmente più evoluti.

L'andamento della capacità di adsorbimento (Q_e) (Figura 100, destra) riflette coerentemente questo comportamento. Nei primi cicli il valore risulta molto basso, a conferma della limitata rimozione iniziale del contaminante. Successivamente si osserva un incremento progressivo, con un aumento significativo tra il secondo e il quarto ciclo, fino a raggiungere valori prossimi a 480 mg/g nei cicli finali. Sebbene il valore finale di carico adsorbito risulti elevato in termini assoluti, la modalità con cui esso viene raggiunto evidenzia una saturazione lenta e non immediatamente efficiente dei siti attivi, suggerendo che la struttura del materiale non favorisca un accesso rapido e omogeneo del contaminante all'interno del network polimerico.

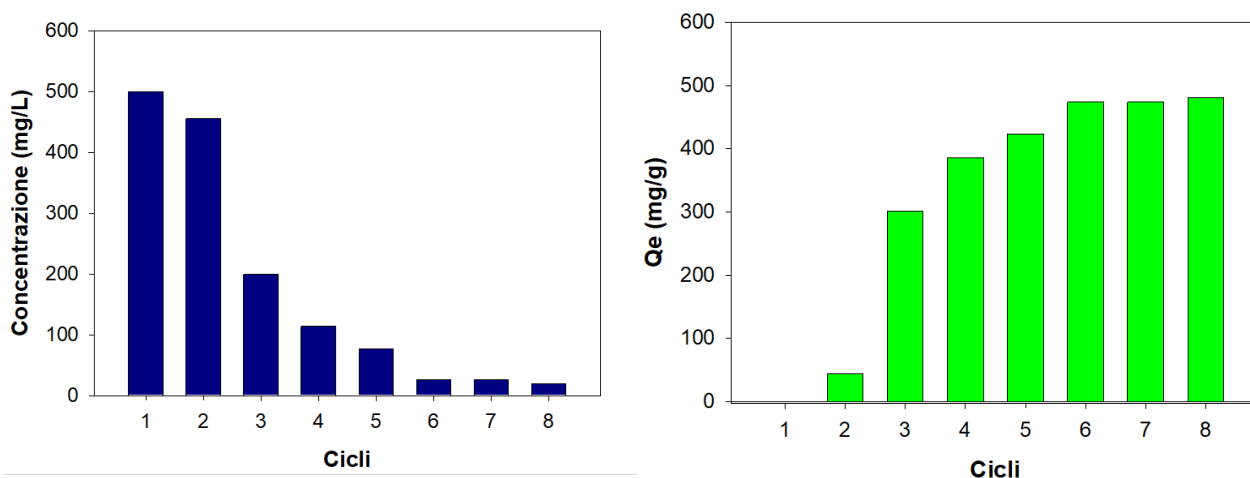


Figura 100. Analisi quantitativa dell'adsorbimento per il campione Ca-Alg: (sinistra) concentrazione di Metilene Blu (C_e) e (destra) capacità di adsorbimento all'equilibrio (Q_e)

Nel complesso, questi risultati indicano che il Ca-Alg è in grado di trattenere quantità rilevanti di Blu di Metilene, ma mostra limiti evidenti quando il sistema viene sottoposto a condizioni di contaminazione più spinte. La risposta del materiale appare infatti fortemente penalizzata da una cinetica adsorbente lenta, verosimilmente legata alla natura del network ionicamente reticolato, che può ostacolare la diffusione del colorante verso i siti attivi più interni. In altre parole, il materiale riesce a caricarsi progressivamente, ma non lo fa con la rapidità e l'efficienza richieste in condizioni di elevata concentrazione iniziale.

Il confronto con i risultati precedentemente ottenuti per il medesimo sistema a 100 mg/L consente di evidenziare in maniera ancora più chiara i limiti del materiale di riferimento. A concentrazione inferiore, infatti, il Ca-Alg aveva mostrato un comportamento globalmente più favorevole, con una

riduzione più ordinata del segnale UV-Vis e una progressiva diminuzione della concentrazione residua già nei primi cicli. In quel contesto, il materiale appariva in grado di interagire in modo relativamente efficace con il Blu di Metilene, restituendo una prima impressione positiva sulle sue potenzialità adsorbenti.

Tuttavia, l'incremento della concentrazione iniziale da 100 a 500 mg/L modifica in modo sostanziale la risposta del sistema. In presenza di un carico contaminante molto più elevato, il campione Ca-Alg non riesce infatti a mantenere la stessa efficienza osservata in condizioni più blande. La permanenza di concentrazioni residue molto elevate nei primi cicli dimostra che il materiale tende a saturarsi superficialmente e che la diffusione del colorante verso l'interno del gel avviene con maggiore difficoltà. Questo comportamento suggerisce che le prestazioni osservate a 100 mg/L, sebbene utili per una prima valutazione comparativa, non siano da sole sufficienti a rappresentare il reale potenziale del materiale in scenari applicativi più severi.

Tale differenza risulta evidente anche a livello qualitativo, come mostrato nella Figura 101, in cui la documentazione fotografica delle soluzioni nei diversi cicli evidenzia chiaramente una decolorazione molto più rapida nel caso della concentrazione iniziale di 100 mg/L, rispetto alla più marcata persistenza della colorazione osservata per la soluzione madre a 500 mg/L. L'evidenza visiva conferma quindi quanto già emerso dai dati spettrofotometrici e quantitativi, rafforzando l'interpretazione secondo cui il Ca-Alg presenta una risposta meno efficiente quando sottoposto a condizioni di maggiore carico contaminante.

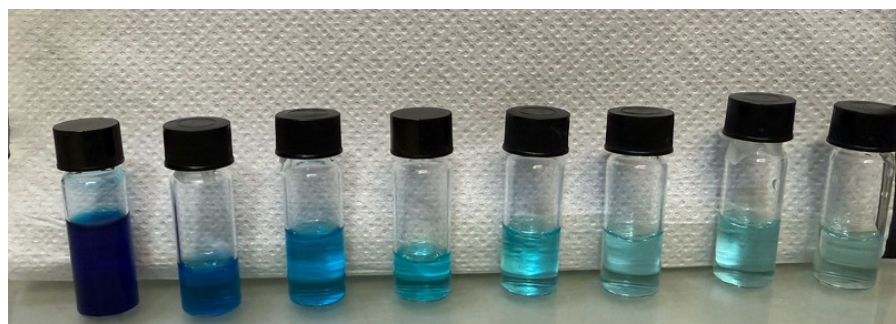
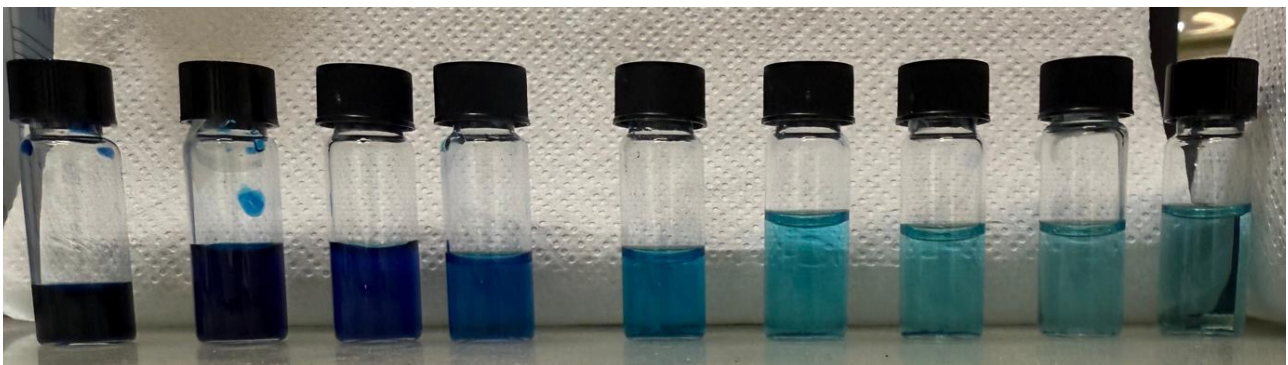


Figura 101. Confronto visivo dell'evoluzione cromatica delle soluzioni di Blu di Metilene nei successivi cicli di adsorbimento con il campione Ca-Alg, testato a 500 mg/L (in alto) e 100 mg/L (in basso). La sequenza conferma qualitativamente la più lenta decolorazio

3.4 analisi del campione Ca-Alg-PVA in soluzione di MB a 500mg/L

L'indagine sul campione Ca-Alg-PVA nella soluzione di MB a 500mg/L ha permesso verificare la coerenza del comportamento adsorbente del sistema in condizioni di maggiore carico contaminante.

L'analisi degli spettri UV-Vis del campione, riportati nelle Figure 102-103, mostra un andamento coerente con un processo di adsorbimento progressivo del Blu di Metilene, pur in presenza di una concentrazione iniziale significativamente più elevata. Il primo ciclo presenta, come atteso, una banda di assorbimento molto intensa nella regione caratteristica del colorante (circa 664 nm), con valori che rendono necessaria anche in questo caso la valutazione di spettri non diluiti e diluiti, al fine di ottenere una rappresentazione più accurata dell'andamento del sistema.

Nei cicli successivi si osserva una riduzione graduale ma ordinata dell'intensità spettrale, con una progressiva attenuazione della banda principale e delle strutture secondarie associate al Blu di Metilene. Sebbene il segnale iniziale rimanga elevato nei primi cicli, la sequenza degli spettri suggerisce che il campione mantenga una capacità di rimozione costante, senza mostrare un collasso prestazionale immediato nemmeno in condizioni di elevata concentrazione iniziale. Questo comportamento risulta particolarmente rilevante, poiché indica che il sistema Ca-Alg-PVA conserva una certa stabilità funzionale anche in presenza di un carico contaminante più severo.

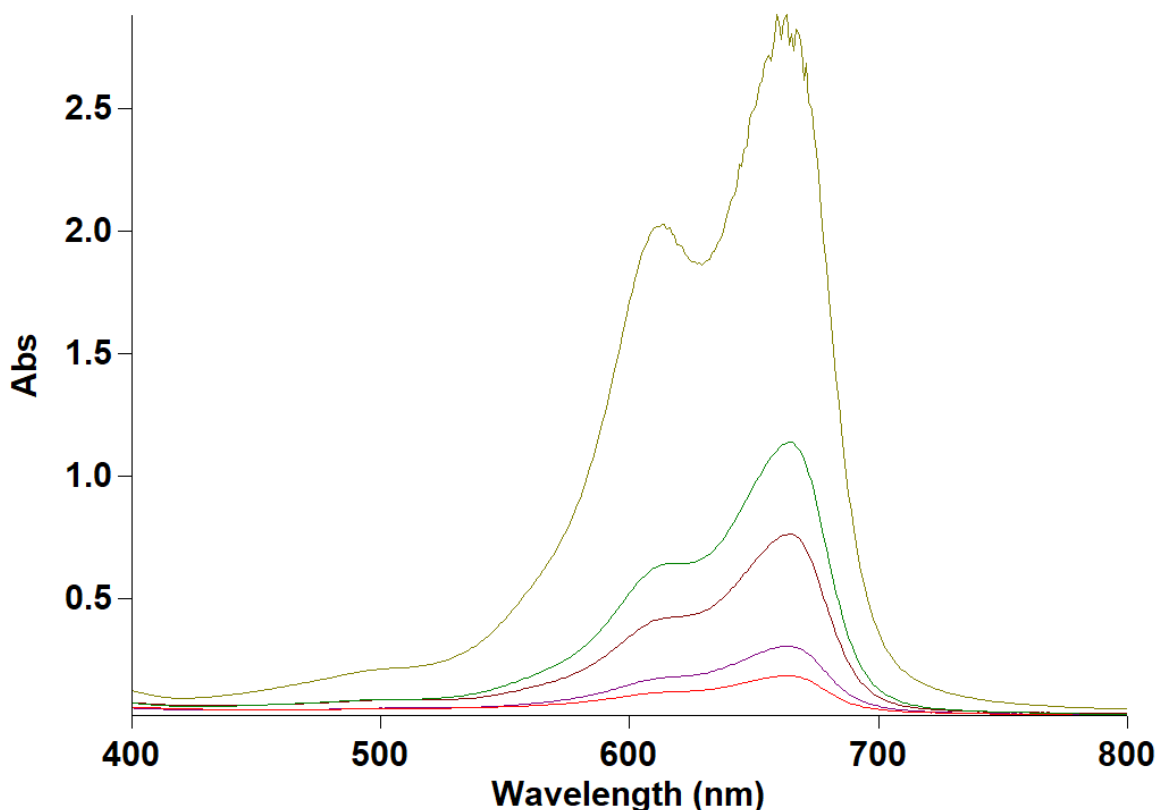


Figura 102. spettro di assorbimento UV-Vis del campione Ca-Alg-PVA su soluzione di MB 500mg/L senza diluizioni

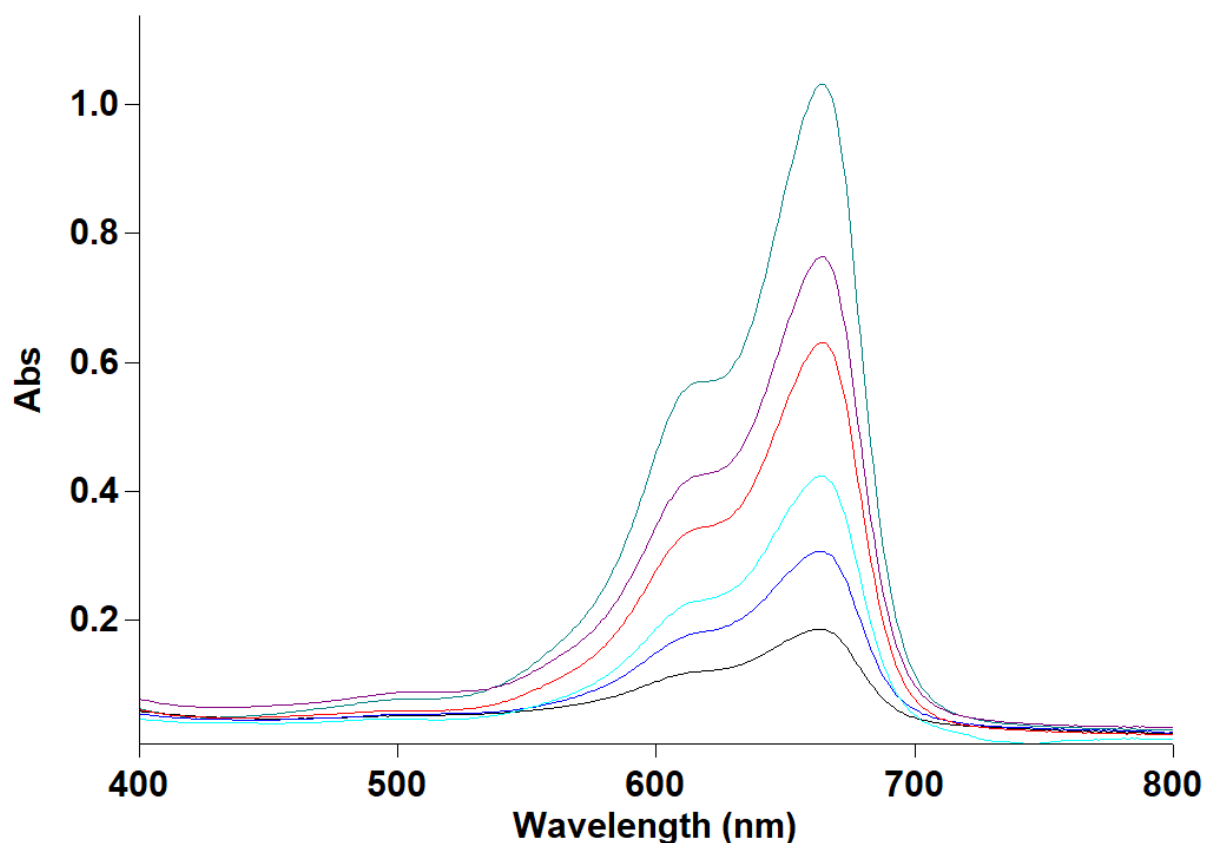


Figura 103. spettro di assorbimento UV-Vis del campione Ca-Al-PVA su soluzione di MB 500mg/L con diluizioni

Nel complesso, l'andamento spettrale appare più regolare e progressivo rispetto a quanto osservato per il Ca-Alg puro, suggerendo che la presenza del PVA contribuisca a rendere la risposta del materiale più controllata e meno penalizzata dai fenomeni di saturazione iniziale. In questo senso, il comportamento osservato a 500 mg/L appare coerente con quanto già emerso a 100 mg/L, dove il sistema aveva mostrato una migliore efficienza rispetto al materiale di riferimento.

Questa coerenza tra le due condizioni sperimentali rappresenta un elemento importante nell'interpretazione del comportamento del campione, poiché suggerisce che il contributo del PVA non sia limitato a condizioni di bassa concentrazione, ma possa tradursi in un vantaggio strutturale più generale, in grado di sostenere il processo adsorbente anche al crescere della presenza di adsorbato.

L'interpretazione qualitativa degli spettri UV-Vis trova ulteriore conferma nell'analisi quantitativa dei parametri di adsorbimento, in particolare della concentrazione residua (C_e) e della capacità di adsorbimento (Q_e), riportate in Figura 104.

Il grafico della concentrazione residua (Figura 104, sinistra) evidenzia una riduzione progressiva e marcata della quantità di MB presente in soluzione lungo i cicli successivi. Già al termine del primo ciclo, il valore di C_e si attesta intorno a 87 mg/L, indicando che il materiale è in grado di rimuovere una quota significativa del contaminante fin dal primo contatto, nonostante l'elevata concentrazione iniziale della soluzione madre. Nei cicli successivi si osserva un'ulteriore diminuzione regolare della concentrazione residua, che scende a circa 34 mg/L al secondo ciclo, 17 mg/L al terzo, fino a raggiungere valori prossimi a 4 mg/L al sesto ciclo.

Questo andamento conferma che il campione Ca-Alg-PVA mantiene un comportamento adsorbente efficace e progressivo anche in condizioni di elevato carico contaminante, mostrando una capacità di rimozione significativamente più rapida rispetto a quella osservata per il materiale di solo Ca-Alg.

Tale evidenza è ulteriormente rafforzata dall'andamento della capacità di adsorbimento (Q_e) (Figura 104, destra), che mostra valori elevati già a partire dal primo ciclo. In particolare, il sistema raggiunge un valore iniziale di circa 410 mg/g, che aumenta progressivamente fino a superare i 490 mg/g nei cicli finali. La crescita della curva risulta quindi rapida e tende a stabilizzarsi progressivamente, suggerendo che il materiale sfrutti in modo molto efficiente i siti adsorbenti disponibili già nelle prime fasi del processo.

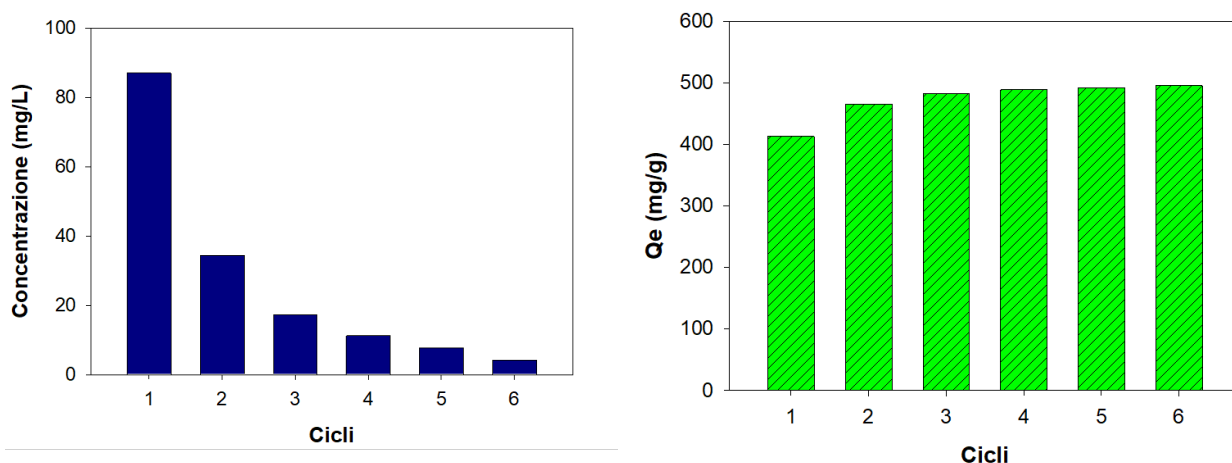


Figura 104. Analisi quantitativa dell'adsorbimento per il campione Ca-Alg-PVA: (sinistra) concentrazione di Metilene Blu (C_e) e (destra) capacità di adsorbimento all'equilibrio (Q_e)

Nel complesso, il comportamento del campione Ca-Alg-PVA in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L conferma la validità della modifica compositiva già evidenziata nelle prove a 100 mg/L. Il materiale mantiene infatti una rimozione rapida, una capacità di carico molto elevata e una buona continuità di risposta lungo i cicli, dimostrando che il vantaggio osservato a concentrazione inferiore non è episodico, ma si conserva anche in condizioni sperimentali più gravose.

Il confronto con il materiale di riferimento evidenzia quindi come l'aggiunta del PVA contribuisca in maniera significativa a superare alcune delle limitazioni intrinseche del Ca-Alg, rendendo il sistema più performante e più coerente dal punto di vista adsorbente

3.5 Analisi del campione ZnO-Alg-CC in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L

Dopo aver valutato il comportamento adsorbente del campione ZnO-Alg-CC in presenza di una soluzione di Blu di Metilene a 100 mg/L, l'analisi è stata estesa a una soluzione madre a 500 mg/L, con l'obiettivo di verificare se le elevate prestazioni già osservate a concentrazione inferiore si mantenessero anche in condizioni di maggiore carico contaminante. In questo caso, l'interesse dell'indagine risiede quindi nella possibilità di consolidare la validità del sistema e di valutarne la coerenza prestazionale su due diverse condizioni sperimentali.

L'analisi degli spettri UV-Vis riportati nelle Figure 105-106 mostra un andamento chiaramente riconducibile a un processo di adsorbimento progressivo del Blu di Metilene. Il primo ciclo presenta, come atteso, una banda di assorbimento molto intensa nella regione caratteristica del colorante, con massimo centrato intorno a 664 nm, coerente con l'elevata concentrazione iniziale della soluzione madre. Anche in questo caso, per descrivere correttamente il comportamento del sistema, si è reso utile considerare sia gli spettri non diluiti sia quelli diluiti, così da ottenere una rappresentazione più affidabile dell'evoluzione del segnale nei diversi cicli.

Nei cicli successivi si osserva una diminuzione netta e regolare dell'intensità spettrale, con una progressiva attenuazione della banda principale e delle spalle associate al Blu di Metilene. La riduzione dell'assorbanza appare particolarmente evidente già a partire dal secondo ciclo, mentre nei cicli finali la curva tende ad avvicinarsi in maniera marcata alla linea di base. Questo andamento evidenzia che il campione mantiene una elevata capacità di rimozione anche a 500 mg/L, confermando che il comportamento favorevole osservato a concentrazione inferiore non viene meno in presenza di una maggiore pressione adsorbente.

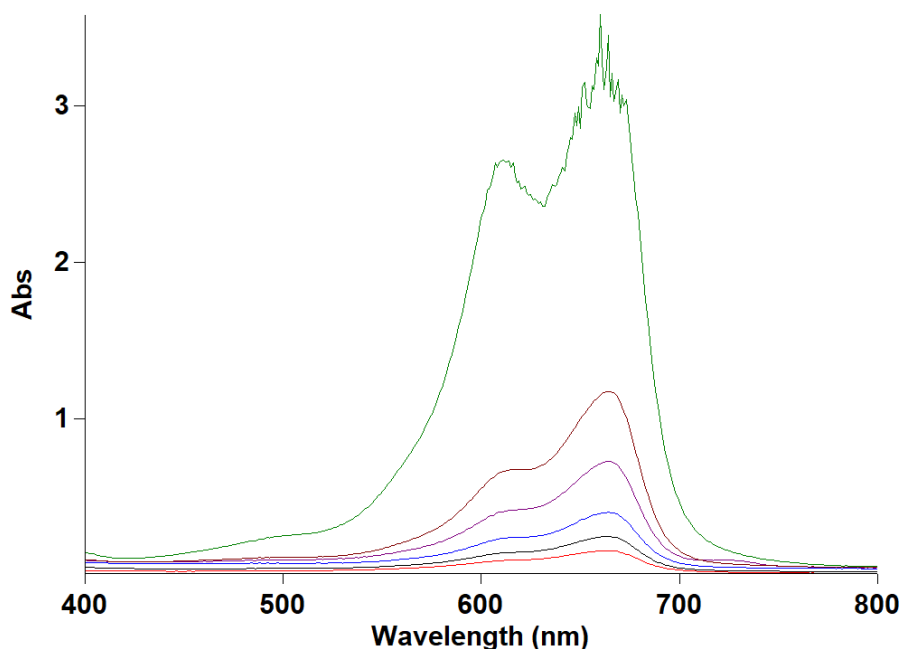


Figura 105 spettro di assorbimento UV-Vis del campione ZnO-Alg-CC su soluzione di MB 500mg/L senza diluizioni

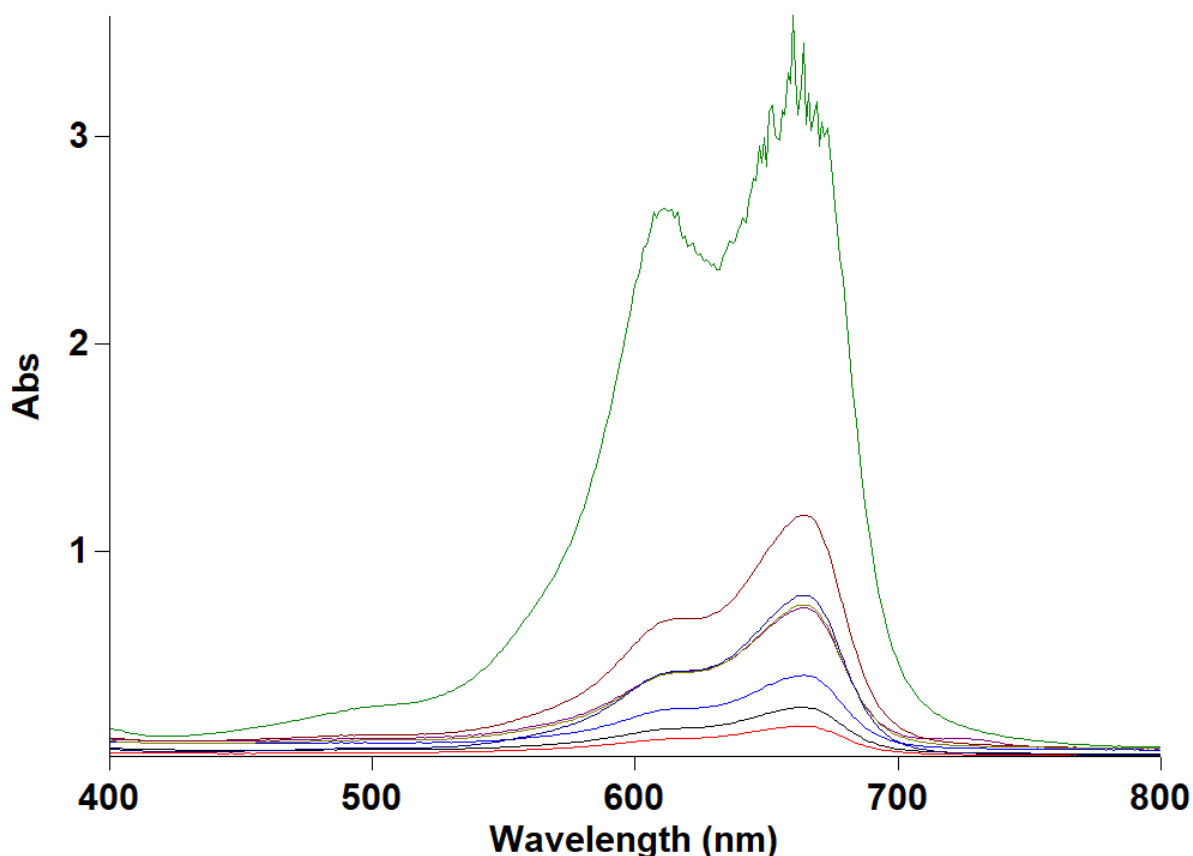


Figura 106. spettro di assorbimento UV-Vis del campione ZnO-Alg-CC su soluzione di MB 500mg/L con diluizioni

L'interpretazione qualitativa degli spettri trova conferma nell'analisi quantitativa dei parametri C_e e Q_e , riportati in Figura 105. Il grafico della concentrazione residua (C_e) (Figura 107, sinistra) mostra che, al termine del primo ciclo, il valore si attesta intorno a 130 mg/L, indicando che già in questa fase il sistema è in grado di rimuovere una quota molto significativa del contaminante presente in soluzione. Nei cicli successivi la concentrazione residua diminuisce ulteriormente in modo progressivo, passando a circa 40 mg/L nel secondo ciclo, per poi scendere a circa 20 mg/L nel terzo, fino a raggiungere valori prossimi a 2–5 mg/L al sesto ciclo. Tale andamento conferma un processo adsorbente molto efficiente e continuo, capace di portare quasi a completa decolorazione della soluzione nel corso dei cicli successivi.

Anche il grafico relativo alla capacità di adsorbimento (Q_e) (Figura 107, destra) evidenzia un comportamento particolarmente favorevole. Il sistema mostra infatti un valore già molto elevato al primo ciclo, pari a circa 370 mg/g, che aumenta rapidamente nei cicli successivi fino a raggiungere valori prossimi a 500 mg/g. La crescita della curva è rapida e tende progressivamente alla stabilizzazione, suggerendo che il materiale sfrutti in modo estremamente efficace i siti adsorbenti disponibili e che la saturazione del sistema avvenga in maniera ordinata, senza evidenti perdite di efficienza lungo il processo.

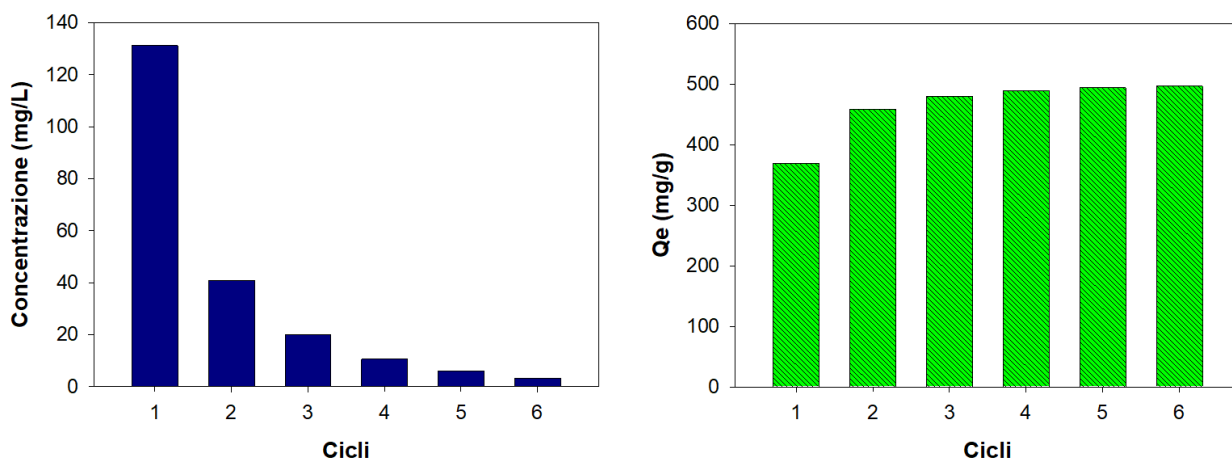


Figura 107. Analisi quantitativa dell'adsorbimento per il campione ZnO-Alg-CC: (sinistra) concentrazione di Metilene Blu (C_e) e (destra) capacità di adsorbimento all'equilibrio (Q_e)

Il confronto con i risultati precedentemente ottenuti per lo stesso campione a 100 mg/L consente di sottolineare la coerenza del comportamento adsorbente del sistema. Già nelle prove a concentrazione inferiore, il campione ZnO-Alg-CC aveva mostrato una risposta particolarmente favorevole, caratterizzata da una rapida riduzione della concentrazione residua e da un raggiungimento veloce di elevati valori di Q_e . L'analisi a 500 mg/L conferma tale tendenza anche in condizioni più severe, evidenziando che il materiale mantiene un'elevata efficienza di rimozione anche in presenza di una quantità di contaminante molto più elevata.

Questa continuità di comportamento tra le due condizioni sperimentali rappresenta un risultato particolarmente rilevante, poiché suggerisce che le prestazioni osservate a 100 mg/L non siano limitate a un contesto di contaminazione moderata, ma riflettano una più generale efficacia del sistema. In altre parole, il campione ZnO-Alg-CC mostra una buona affidabilità adsorbente su un intervallo di concentrazioni ampio, confermando la solidità del suo comportamento anche in presenza di un carico iniziale molto più elevato.

Tale comportamento risulta evidente anche a livello qualitativo, come mostrato nella Figura 108, in cui la documentazione fotografica delle soluzioni nei diversi cicli evidenzia una progressiva attenuazione della colorazione blu in entrambe le condizioni sperimentali. L'evoluzione cromatica osservata conferma visivamente quanto emerso dalle analisi spettrofotometriche e dai parametri quantitativi, rafforzando l'interpretazione della buona coerenza prestazionale del sistema tra le due concentrazioni investigate.

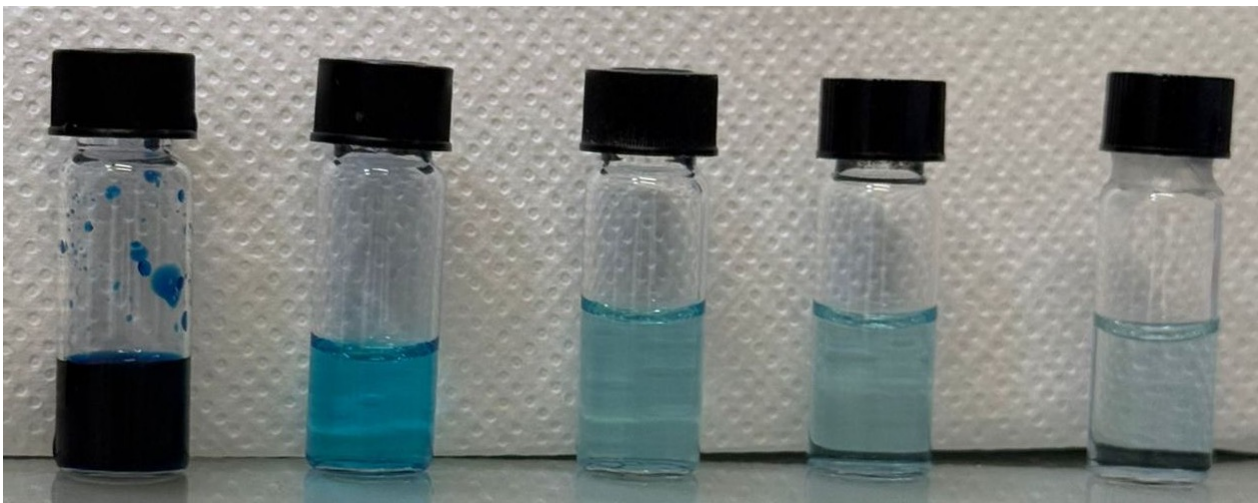
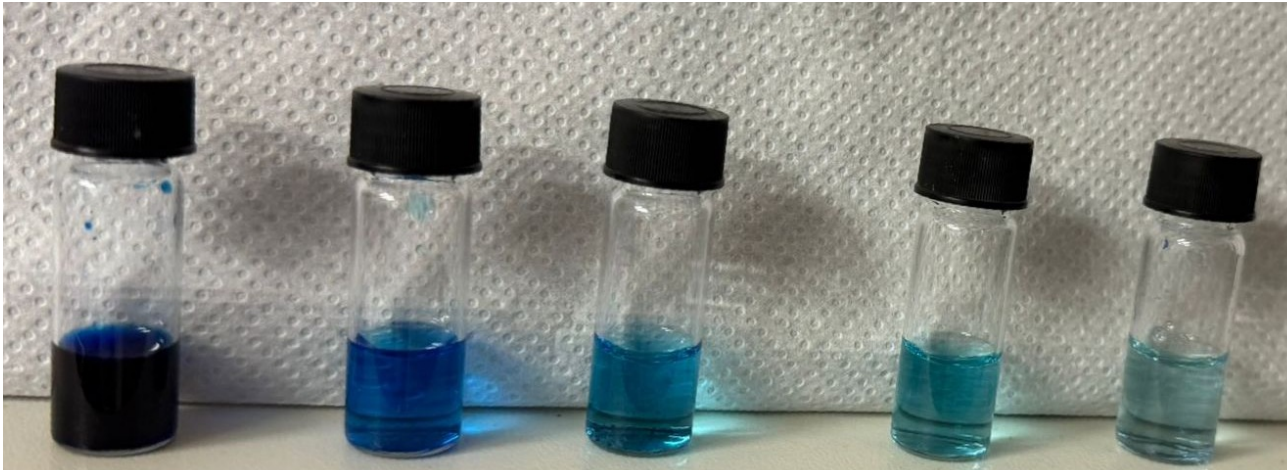


Figura 108. Documentazione fotografica comparativa delle soluzioni di MB sottoposte a cicli successivi di adsorbimento con il campione ZnO-Alg-CC, in condizioni di concentrazione iniziale pari a 500 mg/L (sopra) e 100 mg/L (sotto).

L'analisi del campione ZnO-Alg-CC in soluzione madre a 500 mg/L conferma quindi la robustezza del comportamento adsorbente già osservato a 100 mg/L, evidenziando che il sistema mantiene una risposta efficace e progressiva anche in condizioni sperimentali più gravose. La combinazione tra rapida riduzione della concentrazione residua, elevati valori di Q_e e coerenza dell'evoluzione cromatica osservata sperimentalmente rafforza l'interpretazione della buona affidabilità funzionale del materiale su un intervallo di concentrazione più ampio.

3.6 Analisi del campione ZnO-Alg-PVA in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L

Dopo la valutazione del campione ZnO-Alg-PVA in soluzione di Blu di Metilene a 100 mg/L, lo studio è stato successivamente esteso anche a una soluzione madre a 500 mg/L, al fine di verificare la stabilità del comportamento adsorbente del sistema in condizioni più gravose. Questa ulteriore prova consente di accertare se le buone prestazioni già osservate a concentrazione inferiore si conservino anche in presenza di un carico contaminante significativamente più elevato.

L'analisi degli spettri UV-Vis riportati nelle Figure 109-110 evidenzia un comportamento tipico di un processo di adsorbimento progressivo del Blu di Metilene. Il primo ciclo mostra una banda di assorbimento intensa centrata intorno a 664 nm, coerente con l'elevata concentrazione iniziale della soluzione. Anche in questo caso, per una corretta interpretazione del sistema, si è reso necessario considerare sia gli spettri non diluiti sia quelli diluiti, al fine di descrivere in modo più accurato l'evoluzione del segnale lungo i cicli.

Nei cicli successivi si osserva una riduzione marcata e regolare dell'intensità spettrale, con una progressiva attenuazione della banda principale e delle strutture secondarie associate al colorante. Già a partire dal secondo ciclo la diminuzione dell'assorbanza risulta evidente, mentre nei cicli finali lo spettro tende ad avvicinarsi alla linea di base, indicando una significativa rimozione del contaminante. L'andamento complessivo suggerisce una buona efficienza adsorbente anche a concentrazione elevata, con una risposta progressiva e ben distribuita lungo i cicli.

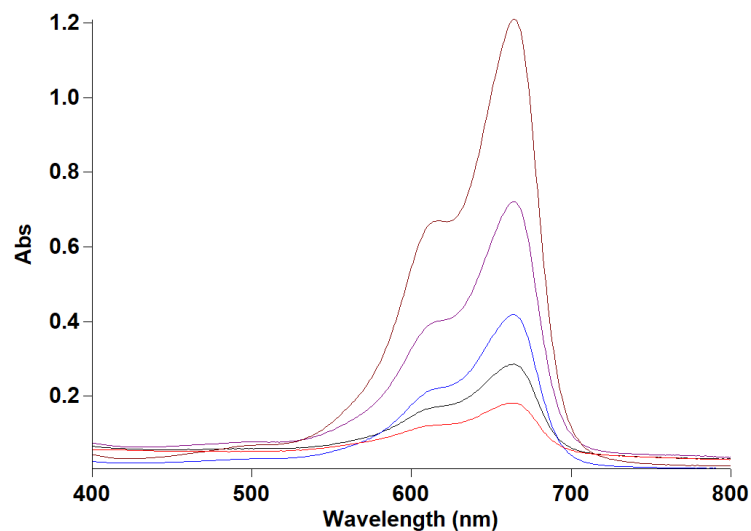


Figura 109. spettro di assorbimento UV-Vis del campione ZnO-Alg-PVA su soluzione di MB 500mg/L senza diluizioni

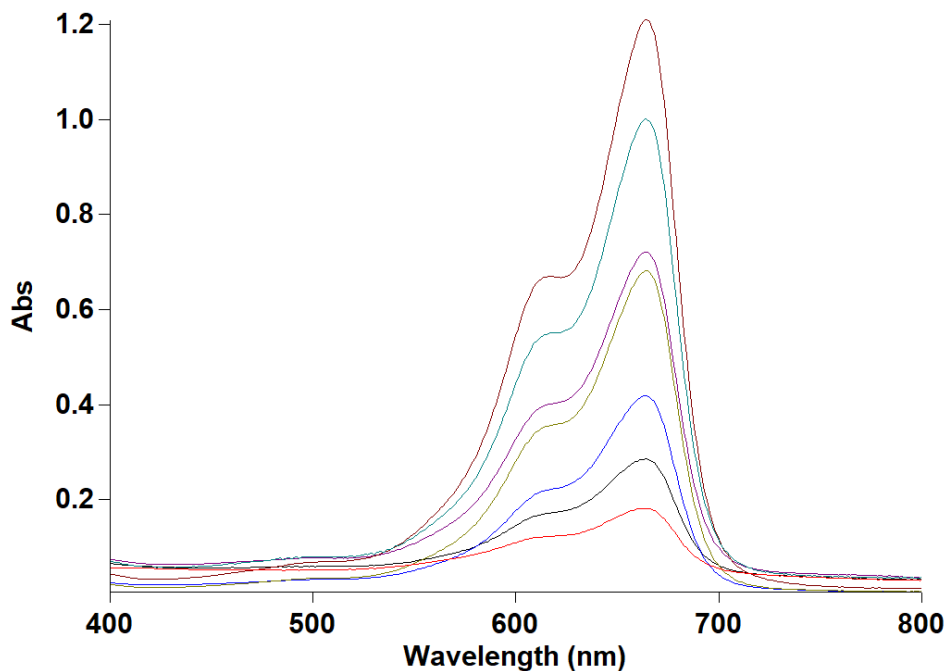


Figura 110. spettro di assorbimento UV-Vis del campione ZnO-Alg-PVA su soluzione di MB 500mg/L con diluizioni

L'interpretazione qualitativa degli spettri trova conferma nei dati quantitativi riportati in Figura 111.

Il grafico della concentrazione residua (C_e) (Figura 111, sinistra) mostra una diminuzione significativa già dal primo ciclo, con un valore iniziale di circa 200 mg/L, indicando una rimozione consistente del contaminante fin dal primo contatto con il materiale. Nei cicli successivi si osserva una riduzione molto rapida della concentrazione residua, che scende a circa 35 mg/L al secondo ciclo, per poi raggiungere valori inferiori a 10 mg/L già tra il quarto e il quinto ciclo, fino ad avvicinarsi a valori prossimi allo zero al termine dell'esperimento.

Questo andamento evidenzia una cinetica di rimozione particolarmente efficiente, con una rapida diminuzione della concentrazione del colorante anche in presenza di un'elevata concentrazione iniziale.

Il grafico relativo alla capacità di adsorbimento (Q_e) (Figura 111, destra) conferma ulteriormente tale comportamento. Il sistema mostra un valore iniziale di circa 300 mg/g, che cresce rapidamente fino a superare i 450 mg/g già al secondo ciclo, raggiungendo valori prossimi a 490–500 mg/g nei cicli successivi. La curva tende quindi a stabilizzarsi rapidamente, indicando un efficiente sfruttamento dei siti attivi e una saturazione progressiva ben distribuita lungo i cicli.

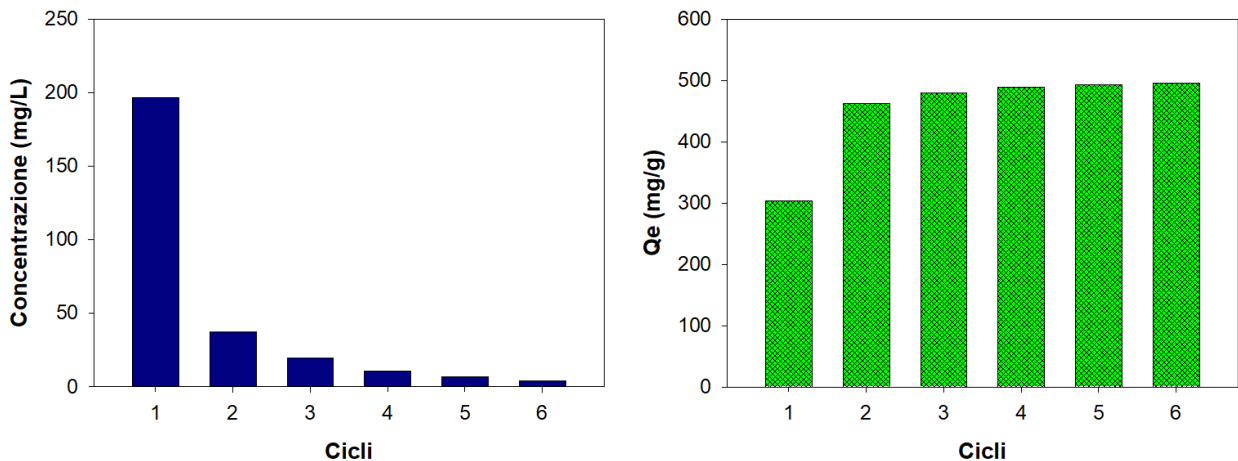


Figura 111. Analisi quantitativa dell'adsorbimento per il campione ZnO-Alg-PVA: (sinistra) concentrazione di Metilene Blu (C_e) e (destra) capacità di adsorbimento all'equilibrio (Q_e)

Il confronto con i risultati ottenuti per il medesimo campione a 100 mg/L evidenzia una buona coerenza del comportamento adsorbente del sistema. Nelle prove a concentrazione inferiore, il campione ZnO-Alg-PVA aveva già mostrato una risposta particolarmente efficace, caratterizzata da una rapida riduzione della concentrazione residua e dal raggiungimento precoce di elevati valori di Q_e .

L'analisi condotta a 500 mg/L conferma tale tendenza anche in condizioni più severe, mostrando che il sistema mantiene un'elevata efficienza di rimozione e una risposta adsorbente stabile anche in presenza di una quantità di contaminante significativamente maggiore. Sebbene la concentrazione iniziale più elevata comporti, come atteso, valori assoluti più alti nei primi cicli, l'andamento complessivo del processo rimane coerente, con una diminuzione graduale e ben controllata del contaminante.

Questa continuità di risposta suggerisce che le prestazioni osservate a 100 mg/L non siano limitate a condizioni di contaminazione moderata, ma riflettano una più generale efficacia del sistema su un intervallo di concentrazione più ampio.

Tale tendenza risulta confermata anche a livello qualitativo, come mostrato nella Figura 112, in cui la documentazione fotografica delle soluzioni raccolte nei diversi cicli evidenzia una progressiva attenuazione della colorazione blu lungo il processo adsorbente.

La sequenza visiva risulta pienamente coerente con quanto osservato negli spettri UV-Vis e nei parametri quantitativi, mostrando una riduzione continua della concentrazione del Blu di Metilene in soluzione fino a una quasi completa decolorazione nei cicli finali.

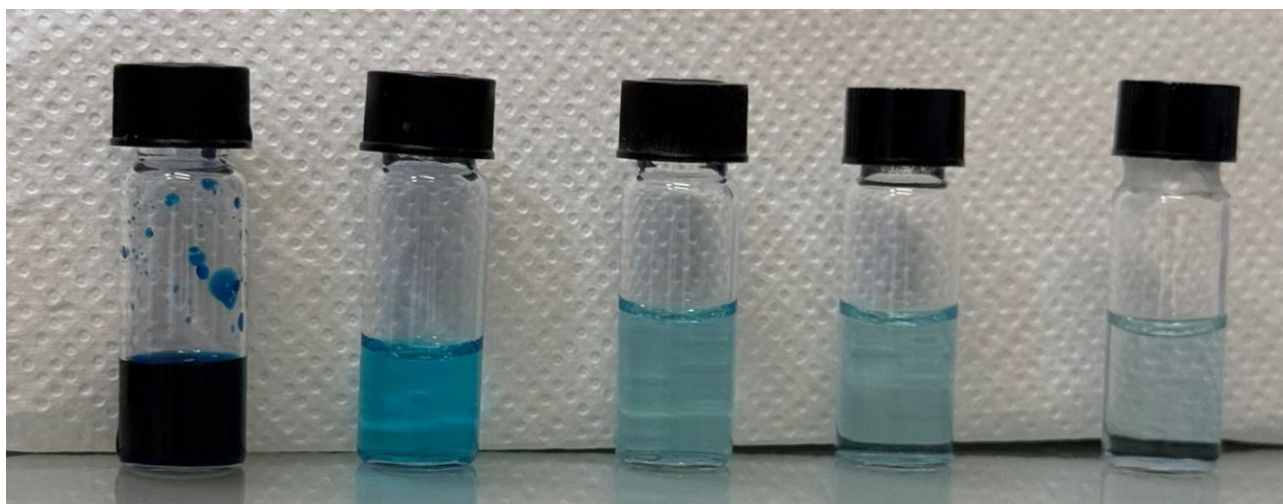
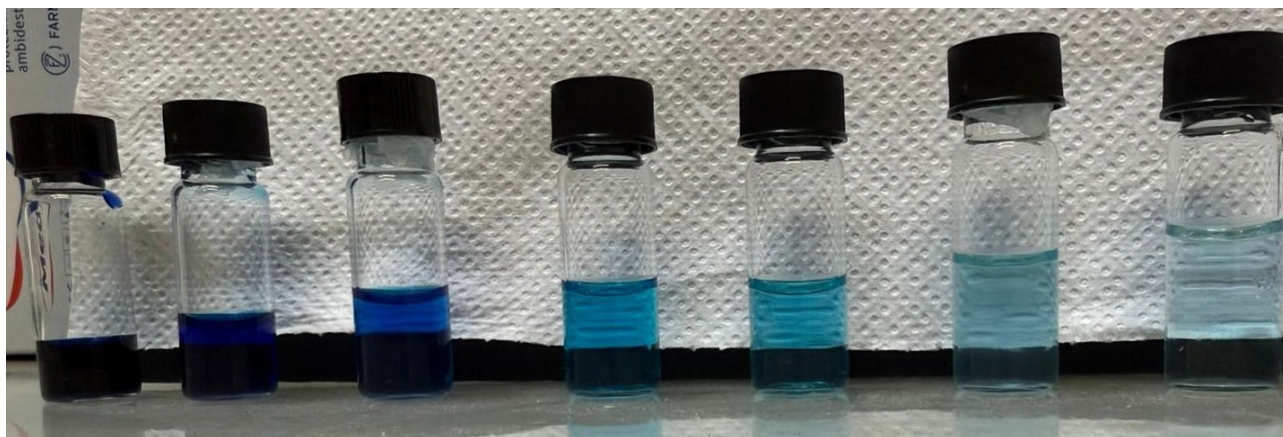


Figura 112. Documentazione fotografica comparativa delle soluzioni di MB sottoposte a cicli successivi di adsorbimento con il campione ZnO-Alg-PVA, in condizioni di concentrazione iniziale pari a 500 mg/L (sopra) e 100 mg/L (sotto).

Nel complesso, il campione ZnO-Alg-PVA in soluzione madre a 500 mg/L mostra un comportamento adsorbente altamente efficiente, caratterizzato da una rapida riduzione della concentrazione residua, da elevati valori di capacità di adsorbimento e da una buona continuità di risposta lungo i cicli.

Il confronto con le prove condotte a 100 mg/L conferma la coerenza prestazionale del sistema, indicando che il materiale mantiene prestazioni elevate anche in condizioni di maggiore carico contaminante. Il test a 500 mg/L non solo conferma le buone prestazioni già osservate a concentrazione inferiore, ma ne rafforza ulteriormente la solidità, suggerendo una buona affidabilità del sistema su un ampio intervallo di condizioni operative.

3.7 Analisi del campione Zr-PVA-Alg60% in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L

L'analisi degli spettri UV-Vis del campione Zr-PVA-Alg60% (Figura 113) in soluzione madre a 500 mg/L evidenzia un comportamento meno regolare rispetto a quanto osservato per il medesimo sistema a 100 mg/L. Nei primi due cicli, a causa dell'elevata concentrazione residua del colorante, il segnale spettrofotometrico non risultava direttamente rilevabile in modo affidabile, rendendo necessaria una diluizione preliminare del campione. Anche il terzo ciclo ha richiesto una verifica tramite diluizione, a conferma della persistenza di una quantità significativa di Blu di Metilene in soluzione.

I valori di assorbanza ottenuti mostrano una diminuzione solo parzialmente progressiva del segnale, con un andamento che non risulta perfettamente continuo lungo i cicli. Dopo una prima riduzione dell'assorbanza, il sistema tende infatti a mostrare una persistenza significativa della banda caratteristica del colorante, con valori che rimangono relativamente elevati anche nei cicli intermedi e finali. In particolare, si osservano lievi oscillazioni del segnale tra i cicli successivi, indice di una risposta meno lineare e meno controllata del materiale in condizioni di elevato carico contaminante.

Nel complesso, l'andamento spettrofotometrico suggerisce quindi che il campione Zr-PVA-Alg60% non mantenga, a 500 mg/L, la stessa regolarità di risposta osservata a concentrazione inferiore, evidenziando una minore coerenza prestazionale nel corso del processo adsorbente.

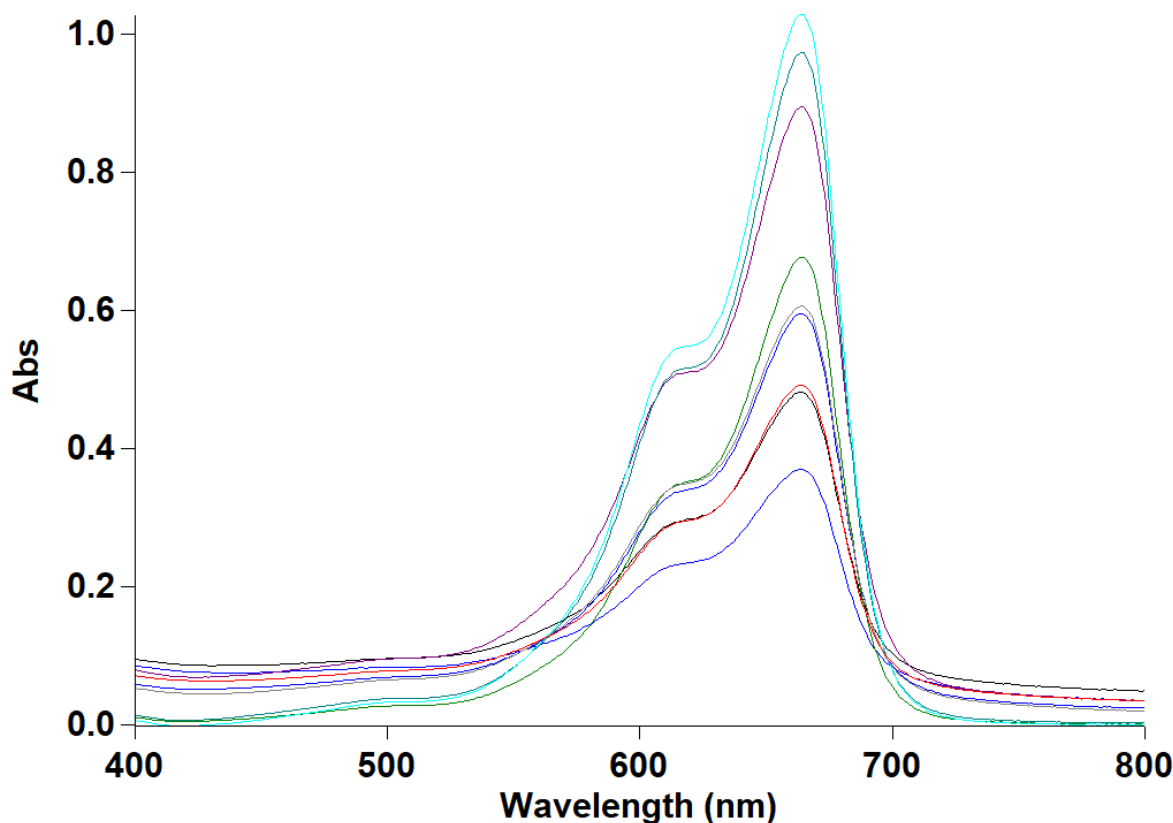


Figura 113. spettro di assorbimento UV-Vis del campione Zr-PVA-Alg su soluzione di MB 500mg/L con diluizioni

I dati quantitativi confermano quanto osservato a livello spettrofotometrico. Sebbene il grafico della concentrazione residua (C_e) (Figura 114, sinistra) mostri una diminuzione marcata nei primi cicli, il processo di rimozione non appare perfettamente lineare né completamente stabile lungo l'intero trattamento. Dopo un iniziale abbattimento della concentrazione del colorante, il sistema tende infatti a rallentare, mostrando una riduzione meno netta nei cicli successivi.

Anche l'andamento della capacità di adsorbimento (Q_e) (Figura 114, destra) evidenzia una crescita rapida nelle prime fasi, seguita però da una sostanziale stabilizzazione. Questo suggerisce che il materiale sia in grado di adsorbire una quota importante di contaminante nelle fasi iniziali, ma mostri successivamente una ridotta continuità di prestazione in condizioni di elevata concentrazione iniziale.

Nel loro insieme, i risultati quantitativi del campione Zr-PVA-Alg60% indicano una buona capacità adsorbente iniziale, ma una minore efficienza nel mantenere una rimozione progressiva e costante del colorante lungo i cicli, soprattutto se confrontato con il comportamento più ordinato osservato a 100 mg/L.

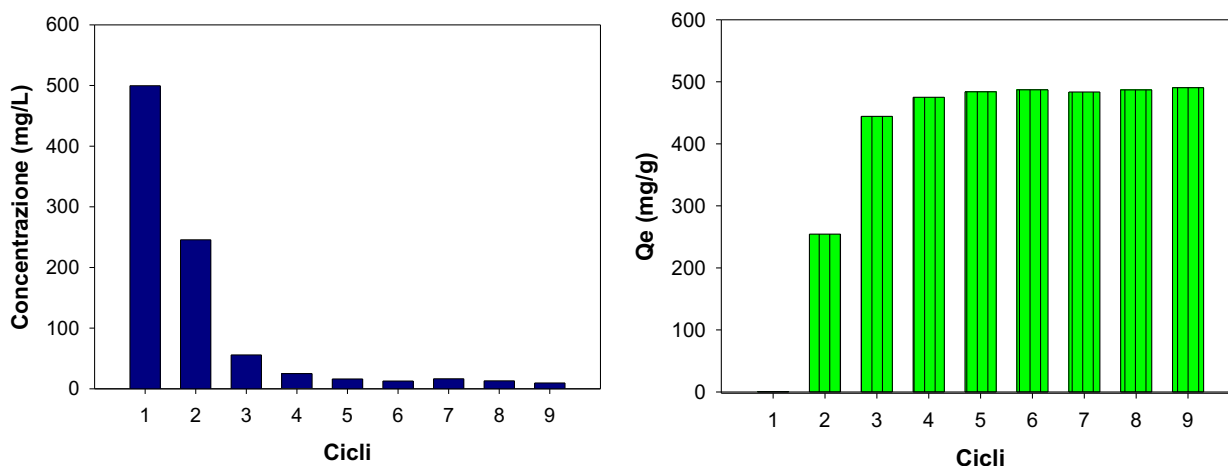


Figura 114. Analisi quantitativa dell'adsorbimento per il campione Zr-PVA-Alg-60%: (sinistra) concentrazione di Metilene Blu (C_e) e (destra) capacità di adsorbimento all'equilibrio (Q_e)

Il confronto con i risultati ottenuti per il medesimo campione a 100 mg/L evidenzia una ridotta coerenza prestazionale del sistema al crescere della concentrazione iniziale di Blu di Metilene. Nelle prove condotte a concentrazione inferiore, il campione Zr-PVA-Alg60% aveva mostrato un comportamento più ordinato, con una diminuzione più regolare della concentrazione residua e una crescita più continua della capacità di adsorbimento.

Al contrario, l'analisi a 500 mg/L mette in evidenza una risposta meno controllata, caratterizzata da una riduzione meno lineare del segnale spettrofotometrico e da un andamento quantitativo che, pur mostrando una buona capacità iniziale di adsorbimento, tende successivamente a perdere continuità. Questo suggerisce che il sistema, pur mantenendo una certa attività adsorbente, non riesca a conservare la stessa efficienza osservata in condizioni di contaminazione più moderata.

Tale comportamento risulta confermato anche a livello qualitativo, come mostrato nella Figura 115, in cui la documentazione fotografica delle soluzioni raccolte nei diversi cicli evidenzia una decolorazione solo parzialmente progressiva del sistema. Sebbene la soluzione mostri una chiara attenuazione della colorazione blu rispetto alla condizione iniziale, la persistenza visibile del colore nei cicli successivi conferma una rimozione meno netta e meno regolare del contaminante, in accordo con quanto emerso dagli spettri UV-Vis e dai parametri quantitativi.

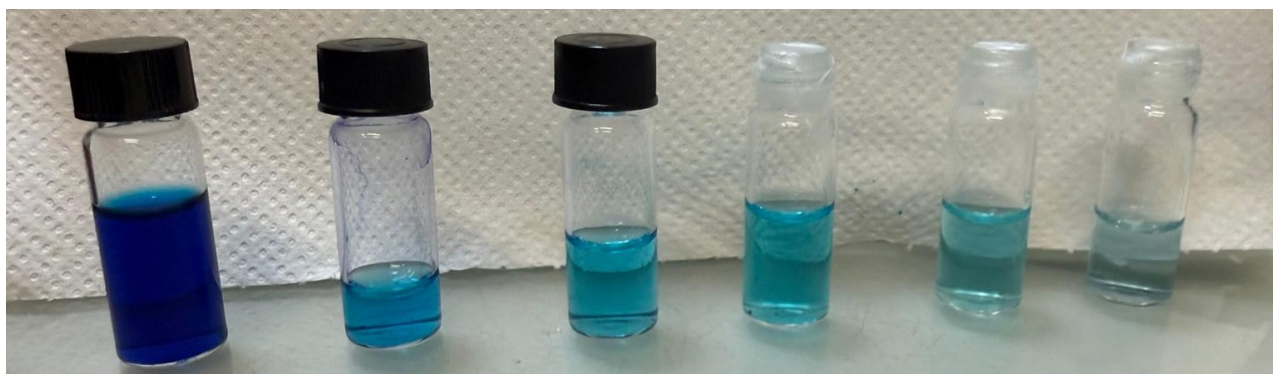
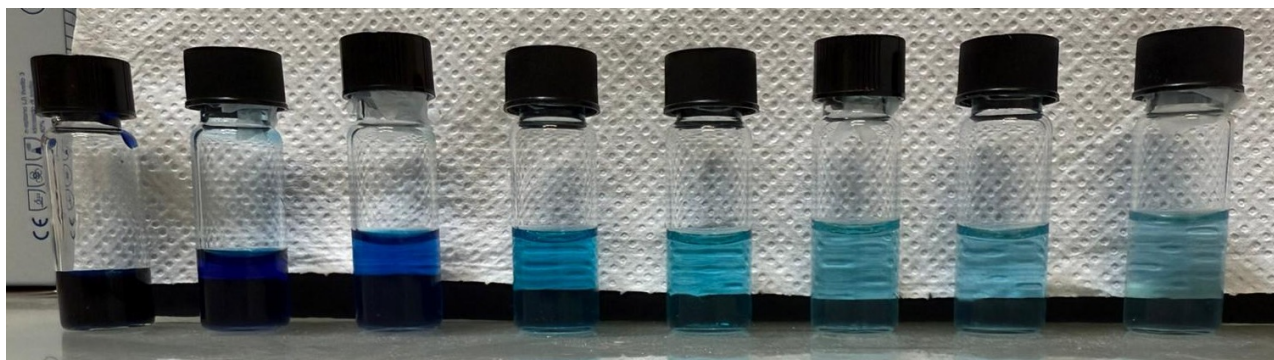


Figura 115. Documentazione fotografica comparativa delle soluzioni di MB sottoposte a cicli successivi di adsorbimento con il campione Zr-PVA-Alg60%, in condizioni di concentrazione iniziale pari a 500 mg/L (sopra) e 100 mg/L (sotto).

Nel loro insieme, questi risultati indicano quindi che il campione Zr-PVA-Alg60%, pur mostrando una buona risposta adsorbente iniziale, non mantiene a 500 mg/L la stessa efficacia e regolarità osservate a 100 mg/L, evidenziando una minore robustezza prestazionale in condizioni di carico contaminante più elevato.

L'analisi del campione Zr-PVA-Alg60% in soluzione madre a 500 mg/L mostra un comportamento adsorbente solo parzialmente efficace, caratterizzato da una buona risposta iniziale ma da una minore continuità di prestazione lungo i cicli successivi. Sebbene il sistema sia in grado di ridurre in modo significativo la concentrazione del Blu di Metilene nelle prime fasi del trattamento, l'andamento degli spettri UV-Vis, dei parametri quantitativi e dell'evoluzione cromatica della soluzione evidenzia una perdita di regolarità ed efficienza in condizioni di elevato carico contaminante.

Il confronto con i risultati ottenuti a 100 mg/L conferma che il comportamento favorevole osservato a concentrazione inferiore non viene pienamente mantenuto nel passaggio a 500 mg/L. In questo senso, il test a concentrazione più elevata mette in evidenza una limitata robustezza prestazionale del sistema, suggerendo che il materiale non riesca a conservare in modo costante la propria efficacia adsorbente al crescere della quantità di contaminante da trattare.

3.8 Analisi del campione Zr-Alg-PVA60% in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L

Per completare la valutazione dei sistemi contenenti zirconio, il campione Zr-Alg-PVA60% è stato testato anche in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L, così da verificare il suo comportamento adsorbente in presenza di un carico contaminante più severo rispetto a quello già studiato a 100 mg/L.

L'analisi degli spettri UV-Vis (Figura 116) mostra la persistenza della banda caratteristica del Blu di Metilene nella regione intorno a 664 nm lungo l'intera sequenza dei cicli. In questo caso, a causa dell'elevata concentrazione residua del colorante, la maggior parte dei campioni ha richiesto una diluizione preliminare prima dell'acquisizione spettrofotometrica, mentre soltanto un ciclo è stato registrato direttamente senza diluizione.

Per tale motivo, il confronto visivo diretto tra le curve deve essere interpretato con cautela. Tuttavia, l'andamento generale evidenzia una diminuzione graduale dell'assorbanza, compatibile con un processo di adsorbimento progressivo ma non particolarmente rapido. Il segnale del colorante permane infatti in modo evidente anche nei cicli intermedi, suggerendo che il sistema mantenga una certa attività adsorbente, pur senza mostrare una risposta particolarmente marcata nelle prime fasi del trattamento.

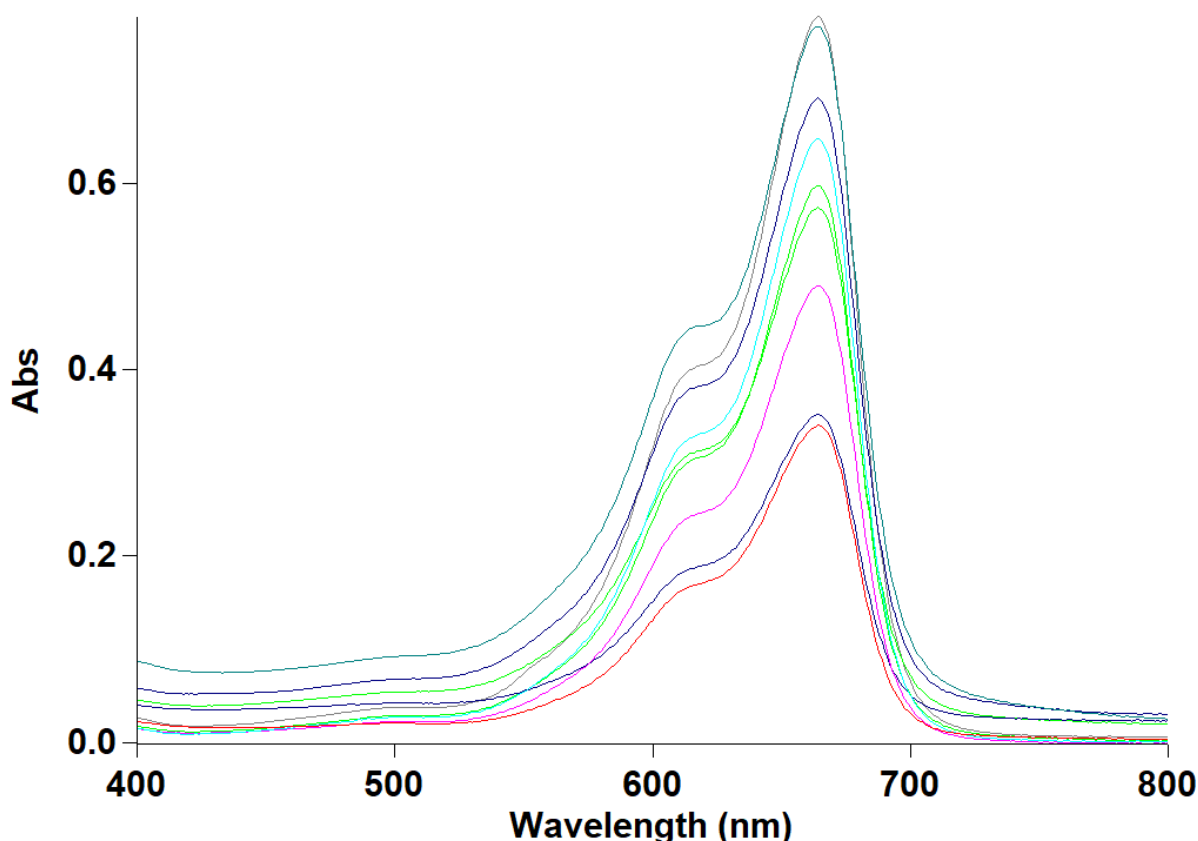


Figura 116. spettro di assorbimento UV-Vis del campione Zr-Alg-PVA su soluzione di MB 500mg/L con diluizioni

I dati quantitativi riportati in Figura 117 confermano questo comportamento.

Il grafico della concentrazione residua (C_e) (Figura 117, sinistra) mostra una riduzione progressiva del contenuto di Blu di Metilene in soluzione, con un abbattimento iniziale moderato e una discesa più evidente solo nei cicli successivi. Dopo il primo ciclo, la concentrazione residua rimane ancora elevata, intorno a 450 mg/L, e continua poi a diminuire gradualmente fino a raggiungere valori prossimi a 20–30 mg/L nei cicli finali. Questo andamento indica che il materiale è effettivamente in grado di adsorbire il contaminante, ma con una dinamica meno rapida e meno incisiva rispetto ai sistemi più performanti.

Il grafico della capacità di adsorbimento (Q_e) (Figura 117, destra) evidenzia una crescita progressiva lungo i cicli, con valori inizialmente contenuti che aumentano in modo continuo fino a raggiungere circa 470–480 mg/g. L'incremento della capacità di adsorbimento appare quindi ben distribuito lungo l'intero esperimento, indicando una progressiva occupazione dei siti attivi, ma anche una saturazione più lenta del materiale.

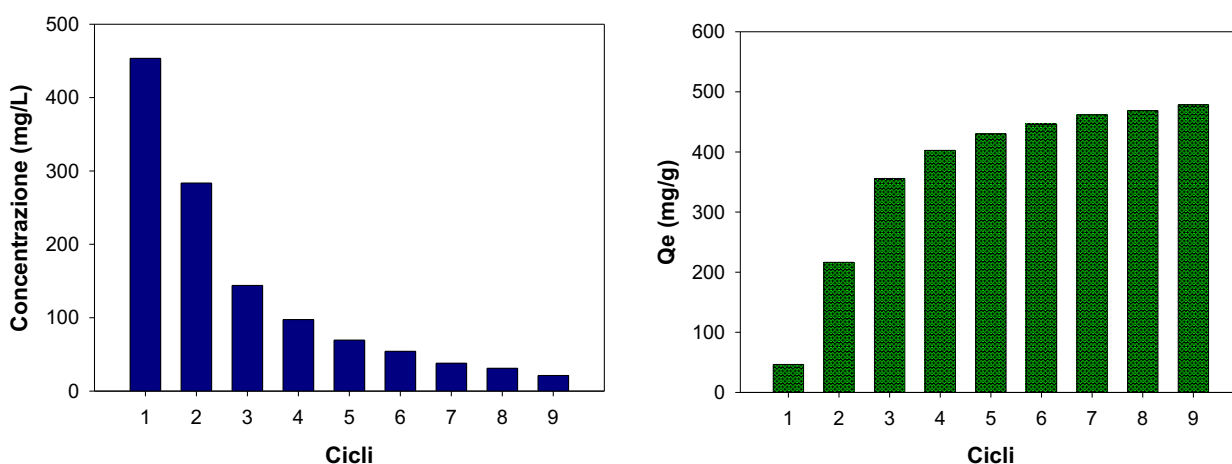


Figura 117. Analisi quantitativa dell'adsorbimento per il campione Zr-Alg-PVA60%: (sinistra) concentrazione di Metilene Blu (C_e) e (destra) capacità di adsorbimento all'equilibrio (Q_e)

Nel loro insieme, i dati quantitativi suggeriscono che il campione Zr-Alg-PVA60% mantenga una capacità adsorbente apprezzabile anche a 500 mg/L, ma con una risposta più graduale e meno efficiente rispetto a quella auspicabile in condizioni di carico contaminante elevato.

Il confronto con i risultati ottenuti per il medesimo campione a 100 mg/L evidenzia una discreta continuità di comportamento, ma anche una chiara attenuazione della performance complessiva al crescere della concentrazione iniziale del contaminante. Nelle prove a concentrazione inferiore, il sistema aveva già mostrato una rimozione progressiva del colorante, ma in condizioni più favorevoli.

Nel passaggio a 500 mg/L, tale tendenza si mantiene solo in parte: il campione continua, infatti, a mostrare una certa capacità di adsorbimento, ma il processo risulta più lento, con una maggiore persistenza del colorante in soluzione nei primi cicli e una riduzione meno rapida della concentrazione residua. Ciò suggerisce che il comportamento osservato a 100 mg/L non venga pienamente replicato in presenza di un carico contaminante più elevato.

Anche la documentazione fotografica (Figura 118) conferma qualitativamente l'andamento emerso dalle analisi strumentali. La sequenza delle soluzioni raccolte lungo i cicli mostra una graduale attenuazione della colorazione blu, coerente con una progressiva rimozione del Blu di Metilene. Tuttavia, la decolorazione non appare particolarmente rapida nelle prime fasi del trattamento, e il

colore del colorante rimane visibilmente presente per diversi cicli, in accordo con quanto osservato sia negli spettri UV-Vis sia nei grafici di C_e e Q_e .

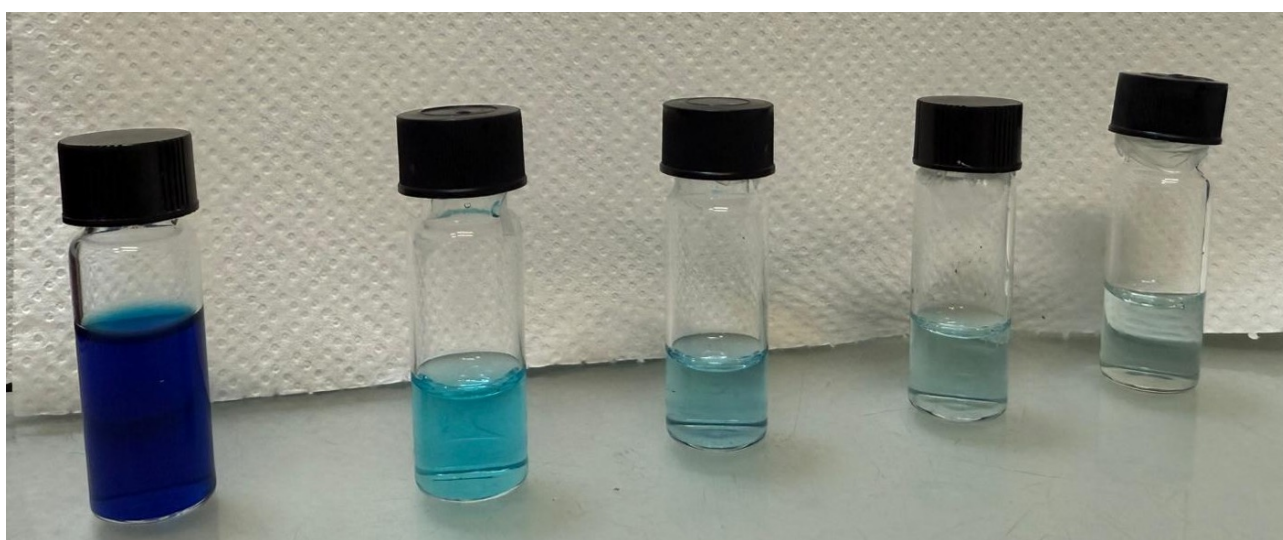
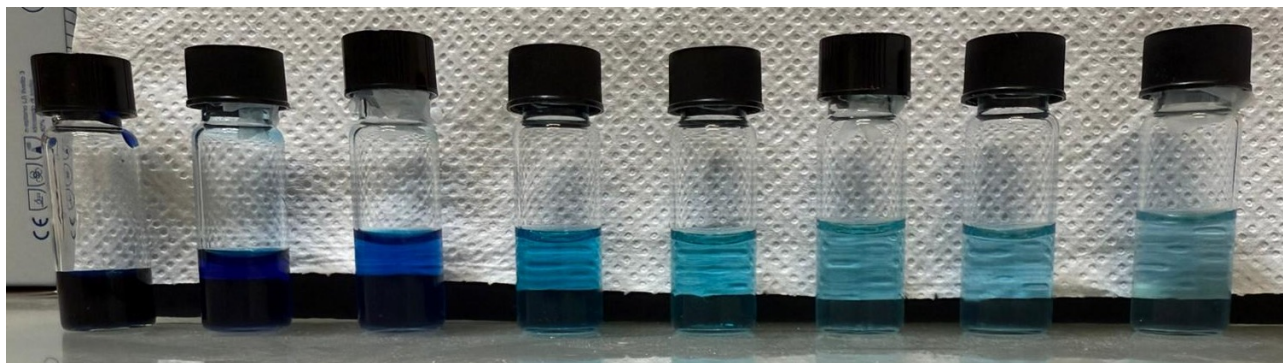


Figura 118. Documentazione fotografica comparativa delle soluzioni di MB sottoposte a cicli successivi di adsorbimento con il campione Zr-Alg-PVA60%, in condizioni di concentrazione iniziale pari a 500 mg/L (sopra) e 100 mg/L (sotto).

Il campione Zr-Alg-PVA60% mostra quindi, in soluzione madre a 500 mg/L, un comportamento adsorbente moderatamente efficace, caratterizzato da una rimozione progressiva ma non particolarmente rapida del contaminante. Pur evidenziando una capacità di adsorbimento complessivamente elevata al termine del trattamento, il sistema manifesta una risposta più lenta e meno incisiva nelle fasi iniziali, suggerendo una robustezza prestazionale limitata in condizioni di elevato carico contaminante.

Il confronto con il comportamento osservato a 100 mg/L conferma, pertanto, che il materiale mantiene una certa funzionalità adsorbente, ma non riesce a conservare pienamente la stessa efficacia nel passaggio a condizioni sperimentali più severe.

3.9 Analisi del campione Zr-PVA-Alg60%_1 in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L

L'analisi del campione Zr-PVA-Alg60%_1 preparato in forma fibrosa e testato in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L consente di valutare il comportamento adsorbente del sistema in condizioni di elevato carico contaminante, verificando al contempo la coerenza rispetto ai risultati ottenuti a 100 mg/L.

Gli spettri UV-Vis (Figura 119) evidenziano come, nei primi cicli, l'elevata concentrazione residua del colorante renda necessaria una diluizione dei campioni per ottenere misure affidabili. In particolare, i primi due cicli sono stati analizzati esclusivamente tramite diluizione, mostrando valori di assorbanza ancora elevati, indice di una significativa quantità di Blu di Metilene ancora in soluzione. Anche i cicli successivi richiedono diluizioni progressive, a conferma di una rimozione iniziale non immediata ma graduale.

A partire dal terzo ciclo, si osserva una diminuzione più marcata dell'assorbanza, seguita da un'ulteriore riduzione nei cicli 4 e 5, indicando una progressiva attivazione del processo adsorbente. Tuttavia, il valore registrato al sesto ciclo suggerisce una certa variabilità del sistema, mentre il settimo ciclo non diluito evidenzia la persistenza di una frazione residua di colorante, indicando che il processo non raggiunge una completa stabilizzazione nelle condizioni considerate.

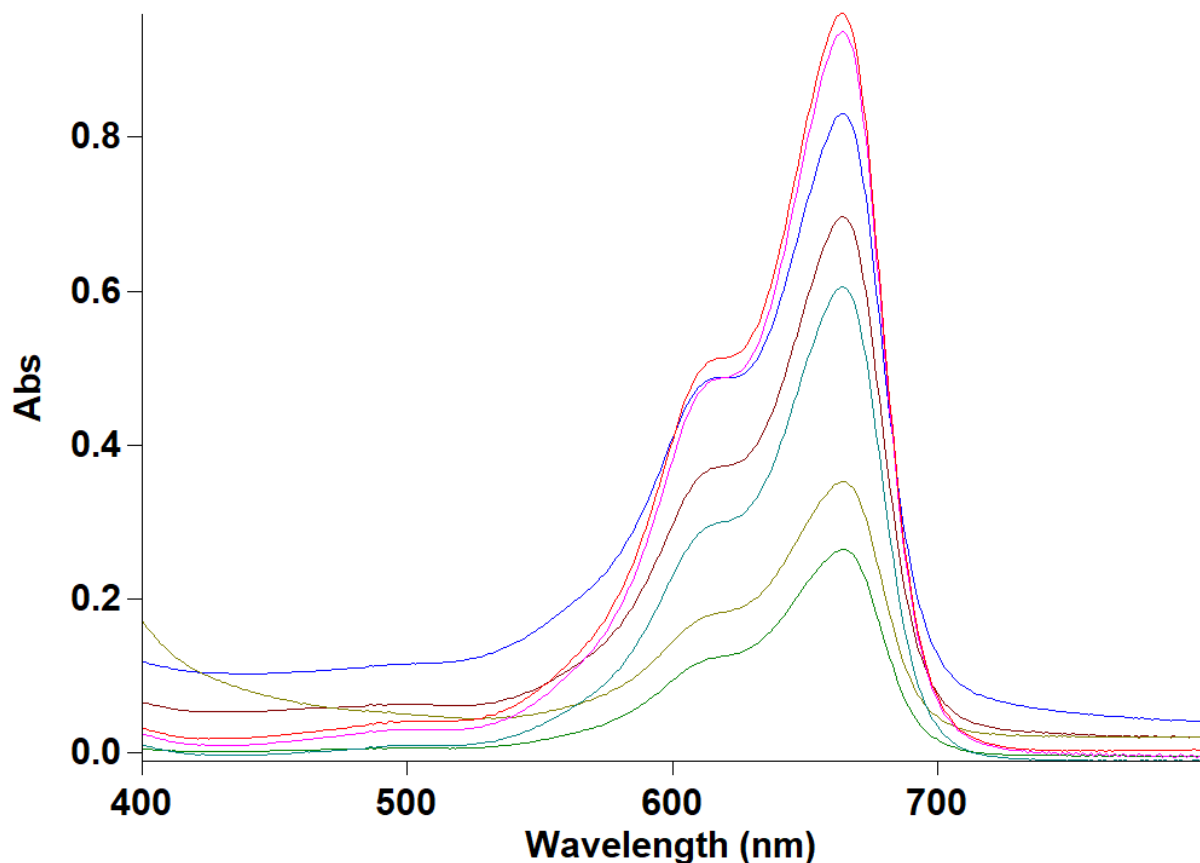


Figura 119. spettro di assorbimento UV-Vis del campione ZrPVA-Alg60%_1 su soluzione di MB 500mg/L con diluizioni

I dati quantitativi (Figura 120, sinistra Ce, destra Qe) confermano quanto osservato a livello spettrofotometrico. La concentrazione residua (Ce) mostra una diminuzione significativa solo a partire dal terzo ciclo, mentre nei primi due cicli il sistema appare meno efficiente, mantenendo valori molto elevati prossimi alla concentrazione iniziale. Successivamente, la riduzione diventa più marcata, fino a raggiungere valori inferiori a 50 mg/L nei cicli finali.

Parallelamente, la capacità di adsorbimento (Qe) evidenzia una crescita progressiva lungo i cicli, con un incremento particolarmente evidente tra il terzo e il quarto ciclo, seguito da una tendenza alla stabilizzazione intorno a valori elevati ($\approx 450\text{--}480$ mg/g). Questo andamento suggerisce una progressiva saturazione dei siti attivi, con un contributo significativo dell'adsorbimento nelle fasi intermedie del processo.

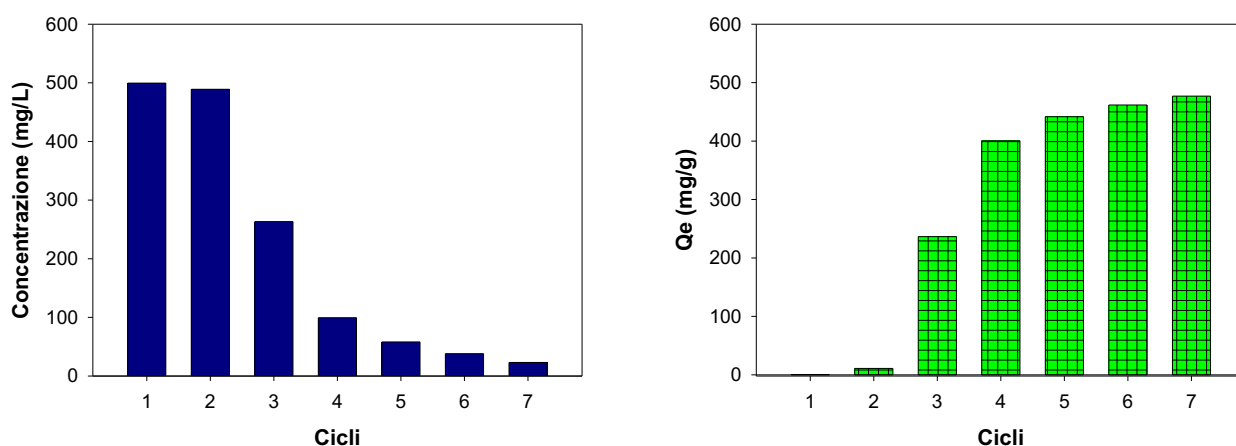


Figura 120. Analisi quantitativa dell'adsorbimento per il campione Zr-PVA-Alg-60%_1: (sinistra) concentrazione di Metilene Blu (Ce) e (destra) capacità di adsorbimento all'equilibrio (Qe)

Il confronto con il comportamento osservato a 100 mg/L evidenzia una sostanziale coerenza qualitativa del sistema: anche a concentrazione inferiore il materiale mostrava una rimozione progressiva del contaminante, sebbene in condizioni meno gravose. Tuttavia, a 500 mg/L emerge una risposta meno immediata nei primi cicli, dovuta alla maggiore pressione adsorbente, seguita da una fase di adsorbimento più efficace nei cicli successivi.

Nel complesso, il campione fibroso Zr-PVA-Alg60%_1 mostra una buona capacità di adsorbimento anche in condizioni di elevata concentrazione iniziale, sebbene caratterizzata da una fase iniziale meno efficiente e da una certa variabilità del segnale lungo i cicli.

Rispetto alla corrispondente formulazione in forma sferica, la morfologia fibrosa sembra comunque favorire una migliore esposizione della superficie adsorbente e una più efficace accessibilità dei siti attivi, con un comportamento complessivamente più favorevole nelle condizioni di prova considerate.

3.10 Analisi del campione Zr-Alg-PVA60% in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L

L'analisi del campione Zr-Alg-PVA60%_1, preparato in forma fibrosa, rappresenta l'ultima fase dello studio sperimentale ed è stata condotta in soluzione madre di Blu di Metilene a 500 mg/L, al fine di completare il quadro comparativo delle prestazioni adsorbenti dei sistemi sviluppati. In questo contesto, l'indagine consente di valutare il comportamento del materiale in condizioni di elevato carico contaminante, verificandone la coerenza rispetto ai risultati ottenuti a 100 mg/L.

Gli spettri UV-Vis (Figura 121) evidenziano come, nei primi cicli, sia necessario ricorrere a diluizioni per poter acquisire un segnale spettrofotometrico affidabile, indicando la presenza iniziale di una quantità ancora elevata di colorante in soluzione. Con l'avanzare dei cicli, si osserva una progressiva attenuazione della banda caratteristica del MB, segno di un'evoluzione regolare del processo adsorbente.

A differenza di quanto osservato per altri sistemi meno performanti, l'andamento degli spettri appare nel complesso più ordinato, con una riduzione graduale e continua del segnale lungo i cicli, senza evidenti discontinuità. Questo suggerisce una risposta più stabile del materiale anche in presenza di una concentrazione iniziale elevata.

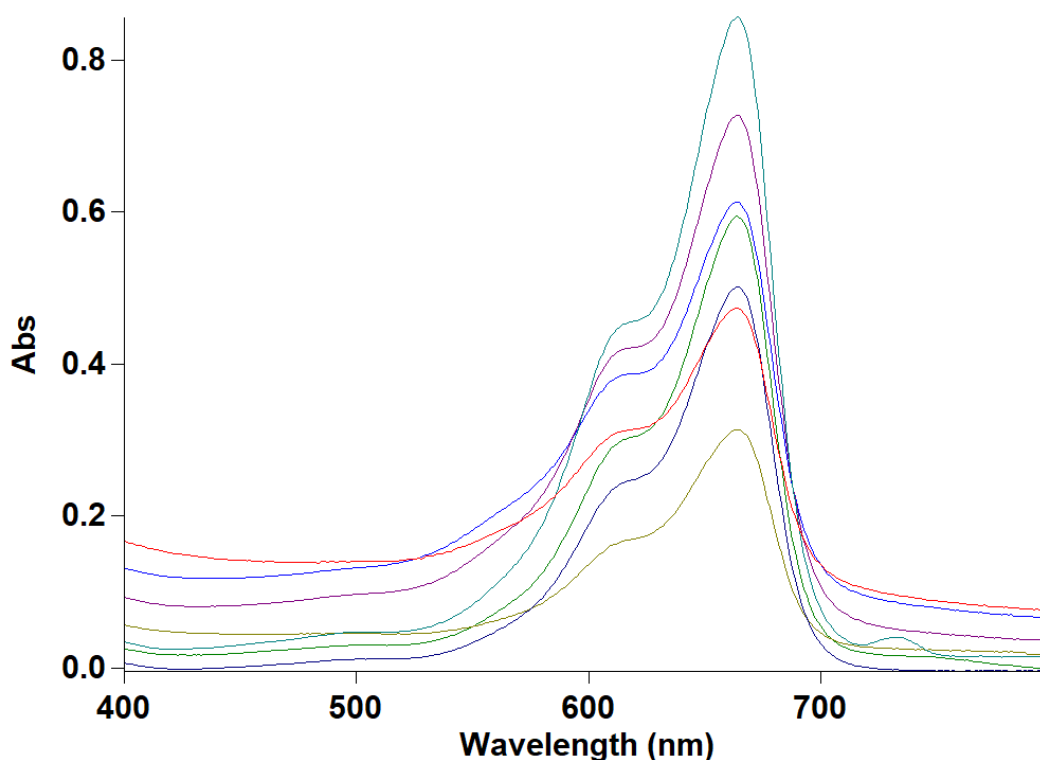


Figura 121. spettro di assorbimento UV-Vis del campione Zr- Alg-PVA60%_1 su soluzione di MB 500mg/L con

I dati quantitativi (Figura 122) confermano tale comportamento. La concentrazione residua (C_e) (Figura 122, sinistra) mostra una diminuzione significativa già a partire dai primi cicli effettivamente quantificabili, seguita da una riduzione progressiva fino a valori molto bassi nei cicli finali. Parallelamente, la capacità di adsorbimento (Q_e) (Figura 122, destra) cresce rapidamente nelle fasi iniziali e tende successivamente a stabilizzarsi su valori elevati, indicando un'efficace saturazione dei siti attivi disponibili.

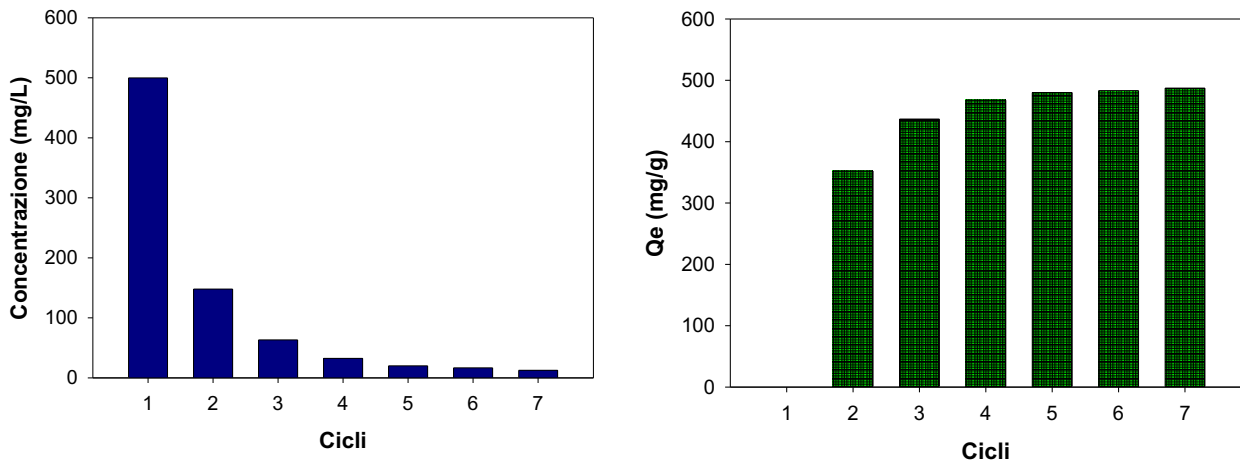


Figura 122. Analisi quantitativa dell'adsorbimento per il campione Zr-Alg-PVA60%_1: (sinistra) concentrazione di Metilene Blu (C_e) e (destra) capacità di adsorbimento all'equilibrio (Q_e)

Il confronto con i risultati ottenuti a 100 mg/L evidenzia una buona coerenza del comportamento adsorbente del sistema. Anche a concentrazione inferiore, il materiale mostrava una rimozione progressiva del contaminante; tuttavia, in condizioni più severe, tale comportamento risulta ulteriormente valorizzato, con una risposta più evidente in termini di capacità complessiva di adsorbimento.

Nel complesso, il campione Zr-Alg-PVA60%_1 in forma fibrosa dimostra una buona efficienza anche in presenza di elevate concentrazioni iniziali, mantenendo una risposta regolare e progressiva lungo i cicli.

CONCLUSIONE

Il presente lavoro di tesi ha riguardato la progettazione, la sintesi e la caratterizzazione di sistemi idrogel ibridi avanzati a base di alginato e polivinilalcol (PVA), funzionalizzati con nanoparticelle inorganiche di ossido di zinco (ZnO) e zirconio (Zr). L'obiettivo primario è stato lo sviluppo di una piattaforma polimerica versatile ed efficiente per il trattamento di acque reflue contaminate da coloranti organici, utilizzando il Blu di Metilene come molecola modello.

L'indagine sistematica condotta ha permesso di delineare con precisione l'influenza di tre variabili critiche sulle prestazioni finali del materiale: la composizione della matrice polimerica, la natura del filler nanostrutturato e la morfologia macroscopica del supporto.

4.1 Sinergia Morfologica e Diffusiva

Un risultato di particolare rilievo scientifico riguarda l'impatto della geometria del materiale sulla cinetica di adsorbimento. Il confronto tra le formulazioni in forma sferica e fibrosa ha dimostrato che la morfologia non è un semplice dettaglio estetico, ma un parametro funzionale decisivo. I campioni in forma di fibra hanno evidenziato una velocità di abbattimento del contaminante superiore, riconducibile a un più elevato rapporto superficie/volume e a una porosità superficiale che minimizza le resistenze al trasporto di massa. Questo aspetto suggerisce che, in un'ottica di scale-up industriale, la configurazione a fibra possa garantire tempi di contatto ridotti e una maggiore efficienza operativa.

4.2 Il Ruolo del PVA e della Stabilità Meccanica

L'introduzione del PVA nel network di alginato si è confermata una scelta strategica fondamentale. Mentre i sistemi a base di solo alginato tendono a presentare una fragilità intrinseca e una limitata stabilità nei cicli di rigenerazione, la presenza del polimero sintetico ha agito come un agente di rinforzo e coesione. Il risultato è una matrice dotata di un'elevata continuità strutturale e resistenza meccanica, proprietà che hanno permesso agli idrogel di sostenere stress meccanici significativi senza subire fenomeni di sfaldamento o perdita di massa durante i ripetuti cicli di utilizzo e lavaggio.

4.3 Identificazione del Sistema Ottimale: ZnO-Alg-CC

Dalla comparazione globale di tutti i dati raccolti, il campione ZnO-Alg-CC (Alginato-Calcio crosslinkato con ZnO) è stato identificato come il materiale con il miglior profilo prestazionale assoluto. La superiorità di questo sistema è stata validata attraverso diversi indicatori:

Robustezza nei confronti del carico inquinante: Il campione ha mostrato una straordinaria capacità di gestione non solo con la soluzione stock a 100 mg/L, ma anche durante lo stress-test a 500 mg/L. La capacità di mantenere un'elevata efficienza di rimozione (Q_e) anche a concentrazioni cinque volte superiori a quelle standard dimostra che il materiale possiede una densità di siti attivi estremamente elevata e ben distribuita, capace di evitare la saturazione precoce.

Proprietà Antifungine e Conservazione: Un aspetto critico emerso riguarda la durabilità biologica. Mentre i campioni privi di filler inorganico hanno mostrato segni di degradazione e proliferazione di muffe durante la conservazione, il sistema ZnO-Alg-CC è rimasto perfettamente integro. L'azione biocida e antifungina intrinseca dello ZnO conferisce quindi al materiale una stabilità nel tempo indispensabile per applicazioni reali in ambienti acquosi complessi.

Costanza e Riusabilità: Le prove cicliche hanno confermato che il sistema non subisce un decremento significativo delle prestazioni dopo i primi cicli di adsorbimento, posizionandosi come una soluzione sostenibile e rigenerabile.

4.4 Considerazioni Finali e Sviluppi Futuri

In conclusione, la ricerca ha dimostrato che la corretta modulazione tra componenti biopolimeriche, sintetiche e cariche inorganiche permette di superare i limiti dei singoli materiali, creando scaffold ibridi con proprietà su misura. Il sistema ZnO-Alg-CC, in virtù della sua combinazione di efficienza adsorbente, robustezza strutturale e stabilità biologica, rappresenta un candidato di eccellenza per la water remediation su scala pilota.

I risultati ottenuti aprono la strada a futuri approfondimenti, quali la valutazione del materiale su miscele di inquinanti diversi (competizione ionica) e la validazione del sistema in condizioni di flusso continuo, al fine di avvicinare ulteriormente questa tecnologia ai reali scenari di trattamento delle acque industriali.

1. Raji Z, Karim A, Karam A, Khalloufi S. Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review.
2. Ye Z, Zhang H, Zhou G, Bai Z, Jiang J, Yang R, et al. Exploring performance and mechanism of modified metal-organic frameworks in calcium alginate/polyvinyl alcohol double-network hydrogels for effective dye wastewater treatment. *Int J Biol Macromol*. 1 novembre 2024;281:136286. doi:10.1016/j.ijbiomac.2024.136286
3. Yartsev A. Causes and mechanisms of methaemoglobinaemia | *Deranged Physiology* [Internet]. [citato 23 marzo 2026]. Disponibile su: <https://derangedphysiology.com/main/cicm-primary-exam/respiratory-system/Chapter-125/causes-and-mechanisms-methaemoglobinaemia>
4. Paulino AT, Guilherme MR, Reis AV, Campese GM, Muniz EC, Nozaki J. Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide.
5. Wang X lei, Qin W, Wang L xin, Zhao K yin, Wang H cai, Liu H yu, et al. Desalination of dye utilizing carboxylated TiO₂/calcium alginate hydrogel nanofiltration membrane with high salt permeation. 2020.
6. Matveev AT, Varlamova LA, Konopatsky AS, Leybo DV, Volkov IN, Sorokin PB, et al. A New Insight into the Mechanisms Underlying the Discoloration, Sorption, and Photodegradation of Methylene Blue Solutions with and without BNO_x Nanocatalysts.
7. Siddiqui VU. Alginate-based materials as adsorbent for sustainable water treatment. 2025.
8. Zheng D. A critical review of sodium alginate-based composites in water treatment. *Carbohydr Polym*. 2024.
9. Chen M. Recent advances in alginate-based hydrogels for the adsorption–desorption of heavy metal ions from water: A review. *Sep Purif Technol*. 2025.
10. Zhang X, Li D, Dong K, Liu Z, Xiong K, Ren L. Preparation and characterization of reusable sodium alginate/ enteromorpha cellulose micro-nanofibers composite aerogels for efficient oil absorption. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp*. 20 agosto 2025;719:137015. doi:10.1016/j.colsurfa.2025.137015
11. Badita CR, Aranghel D, Burducea C, Mereuta P. CHARACTERIZATION OF SODIUM ALGINATE BASED FILMS.
12. Hong R, Pan T, Qian J, Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles.
13. Luo K, Zhou S, Wu L, Gu G. Dispersion and Functionalization of Nonaqueous Synthesized Zirconia Nanocrystals via Attachment of Silane Coupling Agents.
14. Weththimuni ML, Milanese C, Licchelli M, Malagodi M. Improving the Protective Properties of Shellac-Based Varnishes by Functionalized Nanoparticles.
15. Norouzi MA, Montazer M, Harifi T, Karimi P. Flower buds like PVA/ZnO composite nanofibers assembly: Antibacterial, in vivo wound healing, cytotoxicity and histological studies. *Polym Test*. 2021.

