

I nanotubi di carbonio (carbon nanotubes, CNTs) riscuotono crescente interesse in applicazioni tecnologiche grazie alle loro proprietà ottiche, meccaniche ed elettroniche.¹ In particolare, sono promettenti in campo biologico per impieghi nel drug delivery,² nella preparazione di scaffolds,³ o l'integrazione in biosensori.⁴ Esistono, tuttavia, impedimenti al loro impiego, legati alla difficoltà di dispersione in molti solventi.

I CNTs sono fogli di grafene avvolti a formare cilindri cavi. Possono essere formati da uno (SWCNTs, single-walled carbon nanotubes) o più cilindri concentrici (MWCNTs, multi-walled carbon nanotubes). Dato l'elevato sviluppo superficiale, le forze di van der Waals e le interazioni π - π sono notevoli. Le forze attrattive rendono bassa la loro dispersibilità. Varie strategie possono risolvere questi problemi, cioè la funzionalizzazione covalente⁵ e non-covalente. Nel primo caso, la superficie dei nanotubi è modificata per aggiunta di gruppi funzionali che li rendano compatibili con il solvente e prevengano l'aggregazione. Nell'altro caso, invece, sistemi disperdenti, quali tensioattivi,⁶ o polimeri,⁷ adsorbono sulla superficie dei nanotubi modificandone la compatibilità col solvente. Vantaggi e svantaggi delle due strategie vanno valutati caso per caso. Però, l'introduzione di gruppi funzionali modifica irreversibilmente la struttura del nanotubo, cambiandone anche le proprietà elettroniche e meccaniche.⁵ Ad esempio, l'ossidazione drastica in miscele acide comporta la perdita completa delle estremità fullereniche, la frammentazione o l'apertura del nanotubo. Questi effetti possono essere, comunque, controllati.

Ci si interesserà a dispersioni di CNTs stabilizzate con metodo non-covalente, tramite biopolimeri, eventualmente assistiti da detergenti o lipidi. Saranno, però, eseguite anche delle prove su nanotubi commerciali funzionalizzati con gruppi carbossilici. L'inclusione di nanotubi di carbonio in sistemi biocompatibili ha già prodotto risultati promettenti.⁸ Ma l'ottimizzazione delle proprietà di tali sistemi implica una conoscenza adeguata delle condizioni di dispersione. Pochi lavori considerano le condizioni ottimali per la dispersione dei CNTs, quindi tipo di nanotubo e disperdente, loro rapporto in massa, qualità del solvente, forza ionica, pH, presenza di polimeri, ecc.

Saranno analizzate dispersioni di CNTs in soluzioni di DNA, RNA, oligonucleotidi e proteine (albumina di siero bovino, lisozima, gelatina). I sistemi stabilizzati saranno presi in considerazione per la preparazione di gel e/o fasi liquido-cristalline. Infatti, gli addotti nanotubi/biopolimeri sono cilindri relativamente rigidi, stabilizzati cineticamente per effetto della repulsione elettrostatica dovuta al biopolimero adsorbito. I gel dovrebbero avere buone proprietà meccaniche, ed elevata elasticità. In alcuni casi, la percolazione meccanica potrebbe essere unita a percolazione elettrica, garantendo anche una buona conducibilità. In un primo stadio si determina il diagramma di fase dei sistemi considerati.⁹

L'articolazione del progetto richiede un'attenta elaborazione del lavoro, onde ottenere risultati innovativi. Sarà eseguita un'indagine preliminare su sistemi riguardanti dispersioni di CNTs in biopolimeri. Ci si propone di determinare quali siano i migliori disperdenti in matrice acquosa. Saranno individuate le condizioni ottimali di lavoro, variando il rapporto in massa nanotubo/disperdente (w/w). Una caratterizzazione microscopica permetterà di discriminare dispersioni di buona o cattiva qualità. Delle prime si determinerà la stabilità nel tempo. Una caratterizzazione più dettagliata farà uso di scattering della luce laser, microscopie AFM e/o TEM, misure di assorbimento nel visibile, dicroismo circolare, e svariati metodi elettrochimici. Inoltre, la citotossicità dei sistemi NT/biopolimero sarà valutata al variare della concentrazione dei complessi e dei tempi di trattamento. La produzione di film sottili da gel potrà essere ottimizzata. La conducibilità di tali film potrebbe essere misurata.

Durante il progetto si farà uso di diffusione dinamica della luce (DLS, dynamic light scattering) per determinare le dimensioni delle particelle disperse e/o per analizzare la formazione di gels. Facendo riferimento a teorie ben note,¹⁰ si possono determinare le transizioni termiche sol-gel e la loro cinetica. La reologia permette di determinare delle sue proprietà meccaniche di addotti, complessi,

gel e fasi liquido cristalline, mentre misure di potenziale zeta lo stato di carica dei complessi. Queste ultime saranno determinate con Laser Doppler Velocimetry, tecnica che sfrutta l'effetto Doppler sulla radiazione diffusa da particelle cariche, quando sono soggette ad un campo elettrico. Le microscopie AFM e TEM daranno dimensioni dei nanotubi dispersi e chiariranno con buona accuratezza la morfologia e la qualità della ricopertura dei nanotubi. Altre indagini prevedono l'uso di ^2H NMR, per lo studio delle fasi liquido-cristalline, determinando lo splitting quadrupolare del deuterio. L'indagine sarà supportata da tecniche Reo-NMR, per studiare il loro comportamento sotto shear, da tecniche SAXS e SANS, per una caratterizzazione strutturale del sistema. Per quanto riguarda i materiali utilizzati, si avrà cura nella scelta del tipo di nanotubi. Quelli a parete singola (SWCNTs, single-walled carbon nanotubes) possiedono proprietà migliori rispetto a quelli a parete multipla (MWCNTs, multi-walled carbon nanotubes). Lo screening dei biopolimeri e detergenti ottimali sarà anche determinato. Tra questi ricordiamo in particolare quelli a doppia catena alchilica, le cui proprietà lubrificanti e disperdenti sono ben note. I materiali compositi ottenuti saranno infine oggetto di accurato screening, anche pre quanto riguarda la loro citotossicità.

Bibliografia.

- 1) Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. *Physical properties of Carbon nanotubes*, 1998, Imperial College Press, Londra.
- 2) Bianco, A.; Kostaleros, K.; Prato, M. *Curr. Opin. Chem. Bio.*, 2005, 9, 674-679.
- 3) Shia X.; Sitharamana B.; Phama, Q. P.; Liang F.; Wua, K.; Billups, W. E.; Wilson, L. J.; Mikosa, A. G. *Biomaterials*, 2007, 28, 4078.
- 4) Valentini, F.; Carbone, M.; Palleschi, G. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, 405, 451.
- 5) Hirsch, A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, 41, 1853.
- 6) Moore, V.C.; Strano, M.S.; Haroz, E.H.; Hauge, R.H.; Smalley, R.E. *Nano Lett.*, 2003, 3, 1379.
- 7) O'Connell, M.J.; Boul, P.; Ericson, L.M.; Human, C.; Wang, Y.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J.; Ausman, K.D.; Smalley, R.E. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 342, 265.
- 8) a) Voge, C.M.; Johns, J.; Raghavan, M.; Morris, M.D.; Stegermann, J.P. *J. Biomed. Mater. Research, Part A*, 2013, 101, 231, b) De Volder, M.F.L.; Tawfick, S.H.; Baughman, R.H.; Hart, J.A. *Science*, 2013, 339, 535.
- 9) a) Moulton, S. E.; Maugey, M.; Poulin, P.; Wallace, G.G. *JACS*, 2007, 129, 9452 b) Badaire, S.; Zakri, C.; Maugey, M.; Derré, A.; Barisci, J.N.; Wallace, G.; Poulin, P. *Adv. Mater.*, 2005, 17, 1673 c) Tardani, F.; La Mesa, C.; Poulin, P.; Maugey, M. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 9888.
- 10) a) Martin, J.E.; Wilcoxon, J.P. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61, 373; b) Martin, J.E.; Wilcoxon, J.P.; Odinek, J. *Phys. Rev. A*, 1991, 43, 858; c) Matsunaga, T.; Shibayama, M. *Phys. Rev. E*, 2007, 76, 030401(R).