

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Incapsulamento di complessi organometallici e
lantanoidei con silice e sviluppo come traccianti di
supporti ceramici**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Ilaria Zanoni

RELATORE

Prof. Stefano Stagni

CORRELATORI

Dott.sse Anna Luisa Costa, Magda Blosi,

Simona Ortelli [ISTEC-CNR]

Dott.ssa Valentina Fiorini

Anno Accademico 2015-2016

Sessione II

Abstract (ITA)

Lo scopo di questo lavoro di tesi sperimentale consiste nell'ideazione e nell'ottimizzazione di nuove forme d'ingegnerizzazione di sistemi nano e micrometrici di silice (SiO_2) in cui sono stati incorporati complessi di metalli di transizione e lantanoidei. Lo studio è scaturito dalla prospettiva di poter trasferire le caratteristiche di luminescenza dei complessi dalla scala molecolare di sintesi a quella macroscopica, attraverso l'utilizzo di una opportuna matrice veicolante. Dopo una intensa sessione di lavoro dedicata all'ottimizzazione della sintesi e delle caratteristiche di stabilità e resistenza dei sistemi, dalla fase sol fino ai micronizzati, si è sviluppata una possibile applicazione industriale come substrato tessile dotato di funzioni eventualmente antibatteriche.

Abstract (ENG)

This experimental work is aimed at exploiting and optimizing new and convenient ways to incorporate organometallic and lanthanoid complexes into silica-based colloid matrices. Following a similar approach, the luminescent properties of both organometallic and lanthanoid complexes could be kept unaltered on passing from the molecular to nanometric scale (sol), ending up to micrometer sized systems (micro-powders). The subsequent optimization of the processes led to systems that were loaded onto the surface of fabric, which were successively studied for their light-induced antimicrobial abilities.

Indice

Abstract (ITA)	1
Abstract (ENG)	1
Introduzione	5
Complessi fosforescenti	5
Complessi costituiti da metalli di transizione	8
Complessi costituiti da ioni lantanoidei	10
Sistemi nanometrici	12
Sviluppo applicativo della fase sol	17
Applicazione antibatterica	18
Risultati e discussione	21
Complessi organometallici di Iridio	21
Complessi lantanoidei	23
Matrice veicolante	25
Caratterizzazione della matrice colloidale	27
Caratterizzazione e ottimizzazione delle miscele sol-gel luminescenti	28
Caratterizzazione nanoincapsulati	33
Caratterizzazione microincapsulati	36
Aggraffaggio di sistemi nanometrici su substrati	42
Funzione antibatterica	51
Caratterizzazione delle funzioni attive e loro funzionalizzazione	51
Applicazione della funzione antibatterica su substrato	62
Valutazione dell'attività antibatterica	67
Conclusioni	70
Parte sperimentale	71
Procedura Generale	71
Abbreviazioni utilizzate	73
Sintesi dei complessi di Iridio	74
Sintesi dei complessi lantanoidei	76
Silice LUDOX®	79
Sintesi nanoparticelle d'Argento	82
Nanoparticelle CuO	83
Metodologie d'ingegnerizzazione dei sistemi nanometrici	83
Miscelazione dei sistemi sol-gel luminescenti	83
Sintesi di nanoincapsulanti per pigmenti luminescenti	83

Coagulazione eterogenea a tre fasi per conferire una funzione antibatterica	84
Sintesi sistemi a tre fasi	85
Ceramizzazione del substrato via dip-pad-dry-cure	88
Stabilità dei micronizzati	90
Bibliografia	91

Introduzione

Complessi fosforescenti

Negli ultimi decenni, alcune classi di composti di coordinazione contenenti metalli di transizione e ioni lantanoidei, sono state intensamente studiate del punto di vista delle loro proprietà di luminescenza. Per i primi, il capostipite è senz'altro il complesso polipiridinico di rutenio(II), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, utilizzato come standard di emissione e caratterizzato da un profilo di emissione allargato, non strutturato, con massimo centrato a 610 nm.

Oltre ai complessi polipiridinici di Ru(II), nel tempo, sono state studiate molte altre classi di complessi strutturalmente simili, tra i quali ad esempio quelli di Re(I) e Ir(III). L'interesse rivolto verso questi ultimi complessi è aumentato notevolmente negli ultimi decenni, in virtù della maggiore efficienza rispetto al congenere Ru(II), nonché alla versatilità cromatica d'emissione, ottenuta variando i leganti coordinati al centro metallico o i sostituenti ad essi associati. Mediante questo approccio è infatti possibile coprire l'intero spettro della luce visibile, dal blu al rosso, rendendo di fatto questi complessi molto promettenti nell'ambito della chimica di coordinazione.

La natura della luminescenza derivante da complessi contenenti ioni lantanoidei è invece profondamente diversa quando paragonata a quella dei complessi di metalli di transizione appena descritti, in quanto dettata perlopiù dalla natura del centro metallico e scarsamente influenzata dal campo dei leganti che lo circonda. Variando la natura di tale ione è possibile ottenere emissioni centrate a energie comprese tra la regione UV (Gd^{3+}) e la regione NIR (Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+}), con esempi di forti emettitori verdi (Tb^{3+}), arancioni (Dy^{3+}) e rossi (Eu^{3+}). In tutti i casi si osserva, come caratteristica peculiare, una notevole purezza dei colori emessi. Queste caratteristiche hanno fatto sì che queste due tipologie di complessi, organometallici e lantanoidei, potessero essere applicati in svariati ambiti di ricerca a partire dal loro impiego come sensori elettrochimici ed elettroluminescenti per la rilevazione di una vasta gamma di analiti^{1,2}, fino all'utilizzo in dispositivi elettroluminescenti, quali OLED (*Organic Light Emitting Devices*)³ o in celle di tipo LEEC (*Light Emitting Electrochemical Cells*)⁴, oppure utilizzati come *markers* biologici⁵, in fotocatalisi⁶ o nella realizzazione di laser⁷.

In generale, emerge come, nel passaggio dagli studi fondamentali alle possibili applicazioni, sia di fondamentale importanza trasferire le proprietà fotoemittive dei

luminofori da un contesto molecolare a uno macroscopico, sia esso di scala nano o micrometrica che per il cosiddetto “bulk”. Poiché una simile variazione dimensionale può non tradursi in una semplice traslazione delle proprietà evidenziate in scala molecolare, fattori quali la scelta delle molecole in grado di emettere luce e la natura dei substrati solidi rivestono un ruolo primario nel determinare il successo di simili ricerche.

In particolare, la caratteristica fondamentale che deve possedere una matrice solida è innanzitutto quella di lasciare invariata la luminescenza e ridurre la concentrazione del complesso, o pigmento incapsulato, per via chimica o fisica, all'interno della matrice stessa. La realizzazione di questo sistema permetterebbe l'utilizzo di complessi in nuovi settori, a vantaggio di una riduzione della loro concentrazione e conseguente riduzione dei costi, legati soprattutto alla fase di sintesi. Allo stato dell'arte, la silice amorfa risulta la matrice ideale a questo scopo.^{8,9}

Considerato il vasto panorama di tecnologie d'incapsulamento^{8,10,11}, l'obiettivo di questo lavoro è stato quello di selezionare un processo versatile, semplice e a basso impatto ambientale in grado di veicolare i pigmenti luminescenti su matrici a base di silice. In particolare, per permettere l'aggraffaggio dei complessi alla silice in fase colloidale si è sfruttata l'interazione elettrostatica tra le due parti di carica opposta, seguendo il metodo dell'eterocoagulazione colloidale.

Una volta verificata la resistenza e la stabilità cromatica del sistema binario preparato, si è proseguito con l'obiettivo di trasferirlo in fase solida in forma di polvere micrometrica. A tal fine, per realizzare granulati in grado di incapsulare i pigmenti luminescenti è stata utilizzata la tecnica di *Spray-Freeze-Granulation*. La scelta è stata dettata dalla labilità dei complessi ad alte temperature, tale tecnica, infatti, prevede la nebulizzazione della sospensione in azoto liquido, passando dallo stato di granuli ghiacciati, successivamente sublimati per ottenere la polvere. Infine, si è proceduto con un'ulteriore fase applicativa, depositando su substrato tessile il sistema colloidale e ingegnerizzarlo quindi con funzioni antibatteriche.

Sebbene le due tipologie di complessi, organometallici e lantanoidei, siano usati spesso negli stessi ambiti applicativi, le differenze nei processi che scaturiscono nella loro luminescenza sono invece considerevoli. La luminescenza è quel fenomeno fisico che coinvolge l'emissione spontanea di radiazione elettromagnetica da atomi, molecole o complessi eccitati elettronicamente nel momento in cui questi decadono a stati elettronici

inferiori. Secondo la funzione di distribuzione di Boltzmann, la popolazione dei livelli elettronici più alti, a più alta energia, è trascurabile rispetto a quella dello stato fondamentale a temperatura ambiente. Si può quindi assumere che la maggior parte delle molecole sia normalmente in questo stato ad energia minore. In seguito all'assorbimento di energia, le molecole passano dallo stato fondamentale S_0 a quello eccitato S_n . Le molecole tendono poi a tornare spontaneamente allo stato fondamentale attraverso processi di decadimento radiativo, nel caso coinvolgano l'emissione di fotoni, o non radiativo.

I processi non radiativi possono coinvolgere altri tipi di meccanismi, come ad esempio quello noto come *rilassamento vibrazionale*, in cui l'energia viene rilasciata dalla molecola in seguito a collisioni con altre molecole, come quelle del solvente (tempo di vita medio della transizione, $t \approx 10^{-12}$ s); sono possibili processi noti come *conversione interna (IC)*, date da riarrangiamenti tra stati elettronici aventi la stessa molteplicità ($t \approx 10^{-13}$ s), oppure la *conversione tra sistemi (Inter System Crossing, ISC)*, dove si verificano transizioni mediante due stati elettronici aventi differenti molteplicità ($t \approx 10^{-8}$ s). Se il decadimento allo stato fondamentale avviene per via radiativa, si osserva il fenomeno fisico della luminescenza, che può essere distinta in diverse tipologie: la **fluorescenza**, che comprende transizioni dallo stato di singoletto eccitato ad energia inferiore S_1 allo stato fondamentale S_0 ($t \approx 10^{-9}$ s), e la **fosforescenza**, che comprende le transizioni dallo stato di tripletto eccitato ad energia inferiore T_1 allo stato fondamentale di singoletto S_0 ($t \approx 10^{-6}$ s).

Osservando i tempi di vita dei singoli processi, è evidente come quelli non radiativi siano sempre in competizione con quelli radiativi, determinando a volte l'impossibilità di osservarli. Ad influenzare i due fenomeni vi sono vari fattori, quali ad esempio la flessibilità della struttura molecolare e le alte temperature, che favoriscono vibrazioni e collisioni, oppure la presenza di solvente che assorbe l'energia della molecola eccitata. Tutti questi processi sono schematizzabili nel diagramma di Jablonski (Figura 1). Si può affermare quindi che una molecola eccitata ad uno stato S_n decade ad uno stato eccitato ad energia inferiore S_1 mediante conversione interna (*Regola di Kasha*). La fluorescenza quindi è osservabile solo per i decadimenti da S_1 a S_0 , fenomeno sempre in concorrenza con quello di conversione interna (IC). La fosforescenza invece è osservabile solamente quando il processo di ISC è sufficientemente efficiente per competere con gli altri meccanismi descritti, consentendo quindi la popolazione degli stati eccitati di tripletto T_n

a più bassa energia, partendo da stati eccitati di singoletto S_n . Per questo motivo, inoltre, l'emissione fosforescente è osservabile a lunghezze d'onda più alte rispetto a quella di tipo fluorescente.

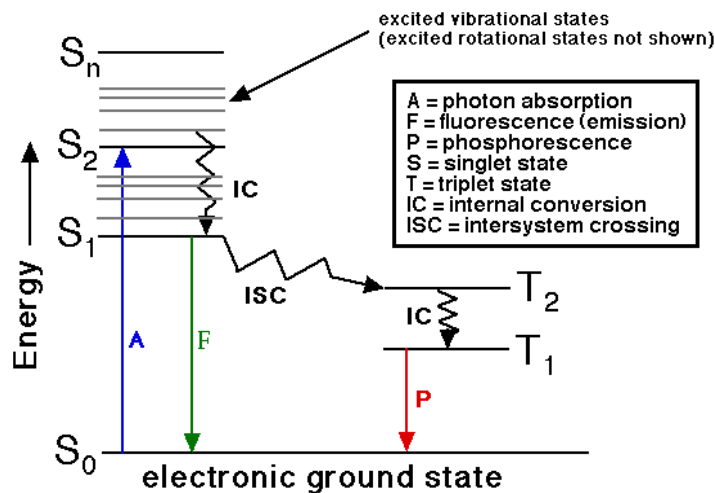


Figura 1: Diagramma di Jablonski.

Complessi costituiti da metalli di transizione

La teoria degli orbitali molecolari o MOT (*Molecular Orbital Theory*) descrive le possibili combinazioni lineari tra gli orbitali di un centro metallico e dei leganti ad esso coordinati, semplificando quindi la descrizione della tipologia di legami che si formano e delle transizioni che avvengono in una molecola poliatomica.

Gli orbitali d dei metalli di transizione, parzialmente occupati o vuoti a seconda dello ione metallico considerato e del suo stato di ossidazione, sono impiegati per formare legami con gli orbitali π dei leganti presenti nella sua sfera di coordinazione. Secondo la descrizione fornita dalla teoria MOT sono quindi classificabili diversi tipi di transizioni, permesse e non dalle regole di selezione (Figura 2):

- *Transizioni metallo centrate (MC) o transizioni d-d*: sono quelle che coinvolgono gli orbitali di non legame del metallo e di antilegame ($t_{2g} \rightarrow e_g$);
- *Transizioni a trasferimento di carica (CT)*: queste transizioni devono il loro nome al salto in energia dato dal cambio di posizione dell'elettrone, dallo stato fondamentale a quello eccitato, è possibile distinguere tra transizioni LMCT (Ligand-to-Metal-Charge-Transfer), in cui l'elettrone passa dal sistema π centrato sui leganti all'orbitale di antilegame centrato sul metallo e_g , e MLCT (Metal-to-

Ligand-Charge-Transfer), dove invece l'elettrone passa dagli orbitali di non legame o di antilegame del metallo (t_{2g} e e_g) a quello π^* centrato sui leganti;

- *Transizioni ligando-centrate (LC)*: queste transizioni coinvolgono solo gli orbitali dei leganti ed avvengono a partire dal sistema π di legame a quello π^* di antilegame.

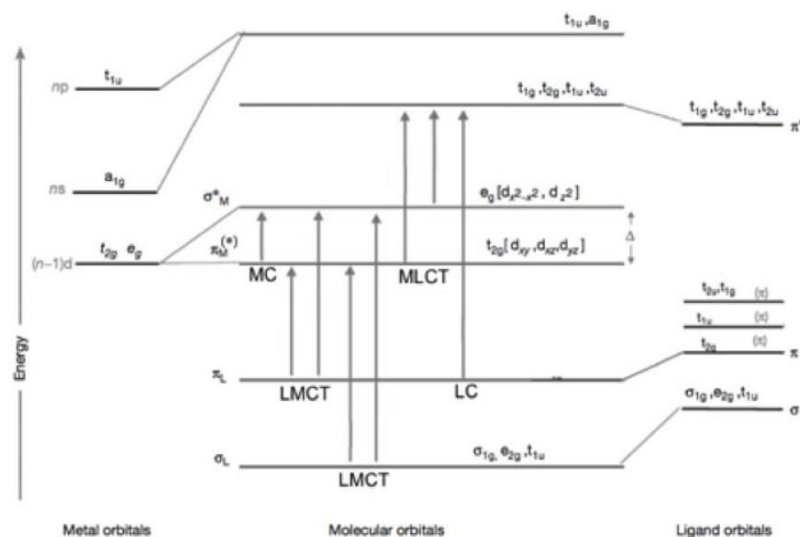


Figura 2: Transizioni elettroniche per un complesso organometallico con geometria ottaedrica.

I parametri che possono favorire i processi radiativi responsabili dell'emissione, a discapito di quelli non radiativi, sono di natura strutturale e elettronica. Ad influire sull'emissione entrano in gioco la natura dei leganti e quella del centro metallico. Affinché una molecola possa dar luogo ad emissione, deve presentare uno stato eccitato con geometria simile a quello fondamentale (Principio di Franck Condon). Queste condizioni si verificano in presenza di strutture rigide, in cui si cerca di ridurre le vibrazioni molecolari che darebbero origine a rilassamenti termici indesiderati. Gli ioni metallici sono quindi complessati da leganti coniugati chelanti in grado di fornire maggiore rigidità al sistema, ad esempio leganti polipiridinici.

Inoltre, la probabilità di emissione da uno stato eccitato risulta inversamente proporzionale alla separazione energetica questo e lo stato fondamentale (*Energy gap law*). Considerando quindi i complessi di metalli di transizione, le classi in grado di soddisfare tali requisiti sono quelle che prevedono l'impiego di metalli della seconda e terza serie di transizione, circondati da leganti chelanti aromatici e sufficientemente rigidi. La presenza di ioni metallici pesanti, induce un forte accoppiamento spin-orbita, caratteristica che favorisce il processo non radiativo di ISC (*inter system crossing*) e

quindi un'aumentata probabilità di ottenere emissioni fosforescenti. L'efficienza di emissione, a tal proposito, è quantificabile mediante il calcolo della resa quantica di emissione, ovvero il rapporto tra il numero di fotoni emessi e quelli assorbiti, secondo la seguente equazione:

$$\Phi = \frac{K_r}{K_r + K_{NR} + K_Q[Q]}$$

dove K_r , K_{NR} e K_Q sono le costanti rispettivamente di velocità dei processi radiativi, non radiativi e di quenching.

Un altro parametro molto importante è il tempo di vita (*decay time*, τ), che corrisponde al tempo medio in cui la molecola permane allo stato eccitato prima di decadere con processo radiativo (vedi equazione sotto riportata).

$$\tau = \frac{1}{K_r + K_{NR} + K_Q[Q]}$$

La fluorescenza e la fosforescenza possono essere distinte facilmente confrontando i loro tempi di vita: la prima ha un tempo di vita medio nell'ordine dei nanosecondi, mentre la seconda è nell'ordine dei microsecondi.

Complessi costituiti da ioni lantanoidei

Dal punto di vista delle proprietà fotoemittive, il comportamento dei composti di coordinazione di ioni lantanoidei (Ln^{3+}) è marcatamente differente rispetto a quello presentato dai complessi dei metalli di transizione. Nei complessi lantanoidei, infatti, si osservano profili di emissione finemente strutturati – con un aspetto molto simile ai cosiddetti spettri a righe - con massimi centrati a valori di energia invarianti rispetto al tipo di legante coordinato e dipendenti unicamente dalla natura dello ione lantanoideo.

In questo modo si possono sfruttare i diversi gap HOMO-LUMO che caratterizzano la serie degli ioni trivalenti lantanoidei per ottenere emissioni generalmente contraddistinte da elevata purezza di colore con energie che spaziano dalla regione UV (Gd^{3+}), a quella del visibile (Tb^{3+} - verde; Eu^{3+} - rosso; Dy^{3+} - arancio, ecc.), per estendersi al vicino infrarosso (NIR), come nei casi di complessi a base di Yb/Nd/Er^{3+} . L'insieme di queste caratteristiche può essere compreso sulla base di considerazioni che riguardano la natura intrinseca degli ioni lantanoidei. I lantanidi, infatti, presentano una configurazione elettronica del tipo $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^n$ ($n=0-14$), con orbitali 4f fortemente contratti verso il

nucleo nel caso dei corrispettivi ioni trivalenti (Ln^{3+}). Una simile peculiarità comporta la sostanziale assenza del cosiddetto campo dei leganti nel caso dei complessi lantanoidei, dove gli orbitali 4f mantengono essenzialmente caratteristiche di orbitali atomici. Le emissioni che si osservano derivano quindi da transizioni f^*-f , la cui energia dipende unicamente dallo ione lantanoideo. Sebbene non in grado di determinare il colore delle emissioni, la presenza dei leganti coordinati è di essenziale importanza per potere osservare le emissioni stesse da parte dei complessi lantanoidei. Infatti, dal momento che la natura Laporte-proibita delle transizioni $f-f^*$ limita fortemente la possibilità di popolare gli stati f^* per eccitazione diretta, l'introduzione di un legante con opportune caratteristiche elettroniche permette la popolazione di tali stati eccitati per via indiretta secondo il meccanismo di *sensitizzazione* o *effetto antenna* riportato in Figura 3.

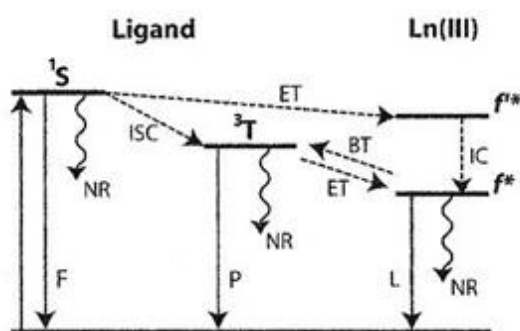


Figura 3: Transizioni elettroniche per un complesso lantanoideo.

Nel suo insieme, la sensitizzazione di uno ione lantanoideo si articola in quattro stadi successivi che sono rappresentati *i)* dalla formazione di uno stato eccitato di singoletto (S_1) centrato sul legante (L), *ii)* passaggio allo stato di tripletto (T_1) secondo un mediate ISC, processo non radiativo *iii)* popolazione dello stato eccitato f^* ($T-f^*$) dello ione lantanoideo mediante sensitizzazione, ad opera di un legante organico con energia sufficiente per popolare gli orbitali f^* , ed infine, *iv)* decadimento radiativo f^*-f .

L'efficienza di tutti i vari passaggi, al netto dei processi collaterali, viene considerata nel calcolo della resa quantica di emissione dei complessi lantanoidei, che viene determinata secondo la seguente formula:

$$Q_L^{Ln} = \eta_{sens} Q_{Ln}^{Ln} = \eta_{sens} \left(\frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \right)$$

in cui Q_{Ln}^{Ln} va a indicare la resa di emissione della transizione $f^* \rightarrow f$ del lantanide e η_{sens} indica l'efficienza di sensitizzazione del legante.

Entrambi i sistemi sopra descritti, complessi organometallici e lantanoidei, risultano contesti applicativi in continuo divenire, con possibilità applicative sempre nuove. Un limite a questi risulta però il passaggio di scala, in cui uno degli obiettivi primari è in generale rappresentato dal trasportare le caratteristiche di luminescenza da una scala molecolare ad una macroscopica, con particolare interesse allo stato solido.

Sistemi nanometrici

Una classe di materiali, che ha recentemente suscitato notevole interesse da parte della comunità scientifica, è rappresentata dai nanomateriali e delle nanoparticelle (NPs). La dimensione nanometrica, infatti, rappresenta un ponte di congiunzione tra quella molecolare e quella macro o *bulk*, in cui spesso i materiali non sottostanno alle leggi chimico-fisiche classiche. Le nanoparticelle sono definite tali per dimensioni comprese tra 1 e 100 nm, ed in tali condizioni mostrano spesso comportamenti molto differenti rispetto allo stesso materiale *bulk*. Le nanoparticelle presentano un elevato rapporto superficie/volume, caratteristica peculiare nel determinare la loro elevata reattività, nonché strettamente correlata alle variazioni delle loro proprietà chimico-fisiche in termini di proprietà ottiche, elettroniche e magnetiche. Nell'ultimo decennio tale versatilità ha reso le NPs particolarmente studiate ed applicate, insieme a tutte le classi di nanomateriali, in moltissimi ambiti, dall'energia, alla medicina, alla nanoingegneria, all'ottica, alla cosmesi, fino all'industria alimentare. I metodi di fabbricazione delle nanoparticelle possono essere raggruppati in due grandi aree (Figura 4):

- *Top Down*: la nanoparticella viene ottenuta da una distruzione e riduzione del macro materiale (es. ultramacinazione) fino all'ottenimento del prodotto in scala nanometrica;
- *Bottom Up*: le nanoparticelle sono ottenute facendo reagire e assemblando le molecole fino alla dimensione nanometrica, mediante un processo di sintesi.

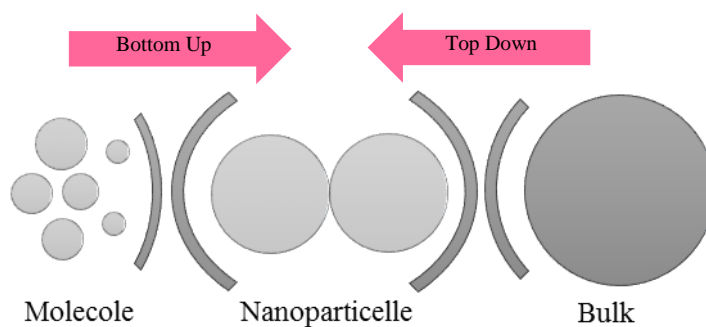


Figura 4: Schema rappresentativo dei due possibili metodi per l'ottenimento di NPs.

L'utilizzo di un processo rispetto ad un altro dipende dall'applicazione prevista per il materiale. Il metodo *Bottom Up*, ad esempio, permette un controllo dimensionale migliore e di conseguenza un comportamento più omogeneo del sistema. Rispetto al sistema *Top Down* permette di sintetizzare volumi di materiale molto inferiori.

Nel corso di questo lavoro di tesi il primo obiettivo è stato quello di riuscire a trasportare in un sistema solido le proprietà di luminescenza del sistema molecolare. A questo scopo è stato indispensabile trovare una metodica che lasciasse inalterate le caratteristiche di luminescenza dei complessi, sia in scala molecolare che nanometrica, proseguendo sino allo stadio di micronizzazione o *bulk*. Indispensabile è stato innanzitutto identificare la matrice più idonea per l'aggraffaggio ed incapsulamento dei pigmenti luminescenti, verificando il mantenimento delle proprietà del sistema. Il solido utilizzato per trasportare il complesso deve essere in grado, infatti, di lasciare invariata la luminescenza dei complessi e determinare, contestualmente, una certa interazione con esso.

Per facilitare l'interazione tra fase incapsulante e pigmento luminescente si sono utilizzate *sospensioni colloidali o sol*, ossia dispersioni stabili di particelle in fase acquosa con diametro compreso tra 1 e 1000 nm. Nell'ambito dei processi che interessano le dispersioni colloidali, molto interessante è quello di microincapsulazione, che permette di racchiudere all'interno di gusci inerti protettivi le particelle colloidali. La funzione esercitata dall'incapsulamento può variare a seconda dei casi, migliorandone la compatibilità con composti lipofili, scarsamente solubili o insolubili all'interno di mezzi acquosi, oppure fungendo da protezione verso l'ambiente esterno.

La tecnologia di microincapsulazione si è sviluppata inizialmente con l'introduzione di capsule contenenti pigmenti, successivamente incorporate su carta per fini di riproduzione e sostituzione della carta carbone.¹² Da allora il numero di processi

utilizzati per la produzione di micro e nanocapsule ha continuato a crescere, diventando ad oggi un importante argomento di ricerca in ambito farmaceutico. In particolare, le nanocapsule possono essere utilizzate nei sistemi di erogazione di farmaci, in grado di penetrare la membrana cellulare. I micro e nano-incapsulati possono essere inoltre funzionalizzati per ottenere un "targeting intelligente", così da poter tracciare la dispersione delle particelle nei vari mezzi.¹³ Svariate sono anche le applicazioni in ambito agricolo, alimentare, cosmetico, tessile, industria cartaria, delle vernici, ed in molti altri. La stessa microincapsulazione può avvenire attraverso due metodi, chimico o fisico, a seconda della tecnologia utilizzata e dell'applicazione finale del prodotto.¹⁴

Nella scelta della matrice incapsulante e veicolante per i pigmenti vi sono attualmente in letteratura numerose alternative, in particolare molto utilizzata è la silice^{10,13,15,16}, che infatti, è stata selezionata proprio come fase incapsulante dei complessi luminescenti sintetizzati durante questo lavoro di tesi sperimentale. I motivi di questa scelta sono legati all'inerzia chimica ed ottica di questa matrice, in visione di supportare traccianti che, al contrario, esibiscano luminescenza. La silice, soprattutto se nanometrica, risulta trasparente sia nel range di assorbimento (UV) che d'emissione dei complessi (vis)⁸ (Figura 5).

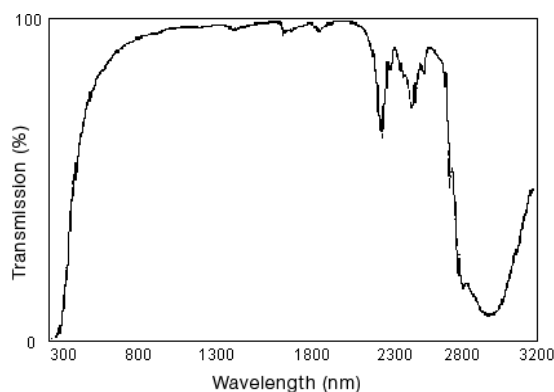


Figura 5: Spettro in trasmittanza della Silice.

Alcuni metodi del tipo *bottom up*, sono tra i più impiegati per sintetizzare nanoparticelle di silice (processo Stöber/sol-gel, microemulsione in fase inversa o diretta). Il processo sol-gel è ampiamente usato per la produzione di silice micro o nano particellare, in quanto consente, mediante aggiustamento sistematico dei parametri di reazione, di avere il controllo sulla dimensione delle particelle, sulla loro distribuzione dimensionale, nonché sulla loro morfologia. Tale metodo viene utilizzato principalmente per la fabbricazione di materiali (tipicamente ossidi metallici) a partire da una soluzione

colloidale (sol) che agisce come precursore di una rete (gel). I Processi sol-gel sono stati utilizzati per produrre superfici super-idrofobiche da una varietà di precursori alchil-silanici, per esempio: tetraetossisilano o tetraetilortosilicato (TEOS).¹¹

Il processo in microemulsione sfrutta, invece, la formazione di micelle, inverse o dirette, all'interno delle quali si formano i siti di reazione della reticolazione della silice. In presenza di acqua, i gruppi polari dei tensioattivi si organizzano per formare microcavità contenenti acqua o solvente organico, formando così rispettivamente le micelle inverse o dirette.

Mediante aggiunta di silicio e catalizzatore, agenti “polimerizzanti”, una volta migrati all'interno delle micelle, è possibile quindi controllare la dimensione delle nanoparticelle. I principali inconvenienti della microemulsione inversa, così come la diretta, sono correlati ai costi elevati nonché la difficoltà nella rimozione dei tensioattivi nei prodotti finali.

Tutti i metodi si basano comunque sull'idrolisi e condensazione di metallo alcossidi (Si(OR)₄), come tetraetilortosilicato (TEOS, Si(OC₂H₅)₄), o sali inorganici, come silicato di sodio (Na₂SiO₃), in presenza di acido minerale (ad esempio HCl) o di una base (come NH₃) che hanno il ruolo di catalizzatore. Le reazioni generali del precursore molecolare TEOS che portano alla formazione di particelle di silice nei processi sopra elencati sono riportate in Figura 6. È stato inoltre dimostrato come l'aumento della concentrazione di ammoniaca influenzi direttamente la dispersione dimensionale delle particelle.^{8,10}

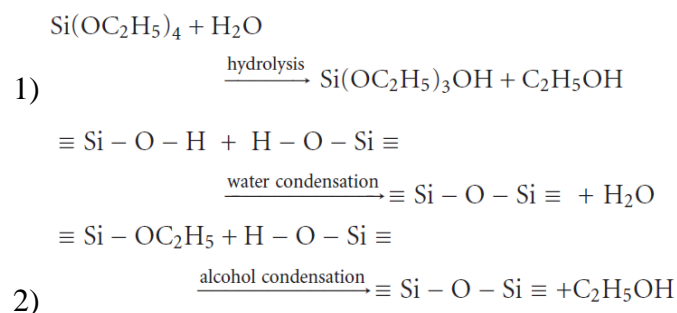


Figura 6: Schema riassuntivo delle reazioni coinvolte nel processo di reticolazione del TEOS: 1) idrolisi dei gruppi silanolic, 2) condensazione con formazione di ponti silossani.

Le tecniche utilizzate per la sintesi di nanoparticelle di silice possono essere sfruttate anche come tecniche d'incapsulamento di pigmenti mediante nucleazione eterogenea della fase ossidica sulla molecola *target* da proteggere, che viene rivestita dalla silice e immobilizzata quindi al suo interno durante la fase di reticolazione (Figura 7). Questo

determina un effetto protettivo della silice e, al contempo, di isolamento rispetto all'ambiente esterno. Tipicamente nel caso di pigmenti luminescenti si fa riferimento al metodo Stöber, tecnica più semplice senza problemi di purificazione rispetto alle sintesi con tensioattivi. La sintesi Stöber fu sviluppata nel 1968 e divenne il primo metodo per ottenere particelle di silice altamente sferiche, monodisperse e con diametri compresi tra 2 e 5 μm . Dopo le prime fasi, furono eseguite numerose modifiche al metodo al fine di comprendere il meccanismo di formazione delle particelle: il meccanismo di idrolisi e condensazione del silano, il tempo di reazione, il catalizzatore e il rapporto dei solventi acqua/alcool sono infatti i fattori principali per controllare la dimensione finale delle particelle.⁹

In un tipico processo Stöber, etanolo, idrossido di ammonio ed acqua vengono miscelati e successivamente, viene introdotto il TEOS sotto agitazione meccanica. Il TEOS viene quindi idrolizzato per catalisi basica e successivamente l'acido silicico prodotto condensa per formare particelle di silice sferiche amorfe sub-micrometriche. Come anticipato in precedenza, la dimensione delle particelle ottenute è suscettibile alla concentrazione dei solventi utilizzati, portando nel caso del processo Stöber a particelle con diametro che parte da circa 20 nm.^{10,16,17}

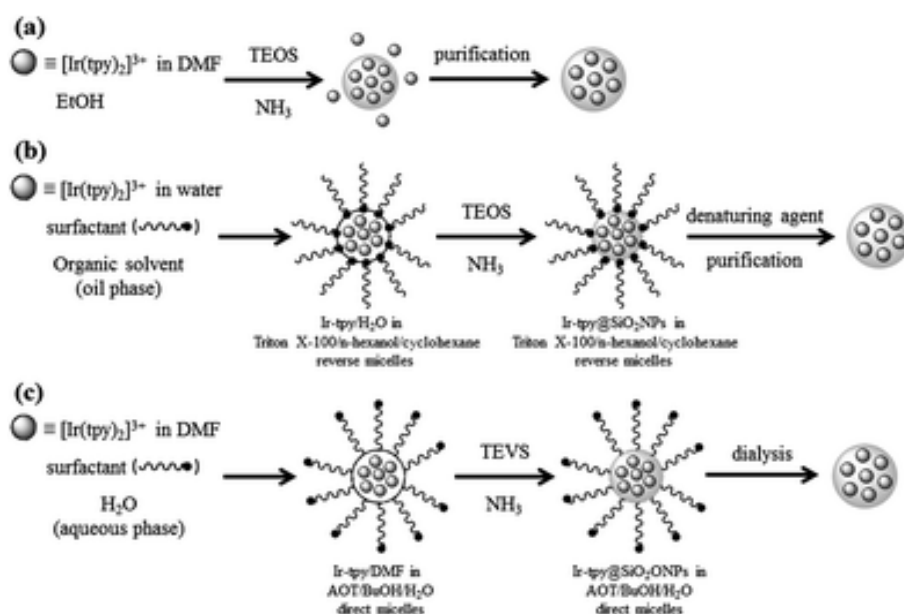


Figura 7: Schema riassuntivo delle tre vie di incapsulamento chimico di un complesso luminescente; a) metodo Stöber, b) metodo di microemulsione inversa, c) metodo di microemulsione diretta.

In parallelo si è perseguito l'obiettivo dell'incapsulamento mettendo a punto un metodo colloidale, secondo un approccio diverso dalla sintesi chimica sol-gel. Tale procedura ha il vantaggio di essere più semplice dal punto di vista sperimentale e più ecocompatibile,

poiché risulta condotta in solvente acquoso. Il metodo sfrutta l'interazione elettrostatica tra la silice colloidale commerciale ed i complessi a diversa carica, proponendosi di ottenere un sol stabile ed in grado di mantenere le proprietà di luminescenza.

Una volta scelta la matrice ideale in fase sol e verificata la resistenza dell'incapsulamento per via colloidale, si esegue il successivo passaggio di scala cercando di portare in solido il sistema come polvere micrometrica. Esistono allo stato dell'arte numerose tecnologie legate alla produzione di microparticelle di silice in polvere a partire da fasi liquide, tra queste ad esempio essiccazione su superfici (*superficial drying*), *freeze drying*, *spray drying* ed essiccazione termica (*thermal drying*).⁸ In questo lavoro di tesi sperimentale è stata utilizzata la tecnica di *Spray-Freeze-Granulation*, che consente di ottenere granulati in grado di incapsulare i pigmenti luminescenti. La scelta di tale tecnica è stata dettata dalla relativa labilità dei complessi, sia in termini di stabilità strutturale che di mantenimento della luminescenza, ad alte temperature. Per tali motivi è stata quindi scartata la tecnica di *spray drying*, dove si raggiungono temperature di 600°C.¹⁸ La tecnica di *freeze drying*, al contrario, prevede l'utilizzo di azoto liquido.

Sviluppo applicativo della fase sol

In seguito all'analisi dei sistemi in fase sol ed in fase micrometrica, si è cercato di portare il sistema colloidale su substrato e di ingegnerizzarlo, successivamente, con funzioni antibatteriche. La silice infatti, per le sue caratteristiche di elevata idrofilicità e tendenza alla reticolazione, rappresenta uno dei materiali più impiegati per la realizzazione di rivestimenti sol-gel su un'ampia gamma di supporti, tra cui i tessuti.⁹ La *ceramizzazione*, ovvero il trattamento dei tessuti con silice, costituisce un metodo in grado di aumentare l'idrofilicità e al contempo fornire una barriera invisibile con proprietà anti-usura e di controllo della infiammabilità. Data la sua struttura, inoltre, la silice costituisce un punto di aggancio ideale per ulteriori ingegnerizzazioni. La presenza di ossidrili terminali sulle nanoparticelle, consente l'interazione con i gruppi -OH delle fibre di tessuto: per questo motivo, la catena cellulosa della fibra di cotone risulta particolarmente adeguata per questi scopi (Figura 8).¹⁹ Le due tecniche più diffuse per depositare *layers* su supporti tessili sono l'immersione (*foulardaggio*) e lo spray, sempre seguite da trattamento termico (*dry-cure*), al fine di promuovere la formazione di legami chimici tra i gruppi

ossidrilici della cellulosa e della silice, senza necessitare di un legante.¹⁹ In questo caso verrà presa in considerazione la tecnica di impregnazione per *foulardaggio*.

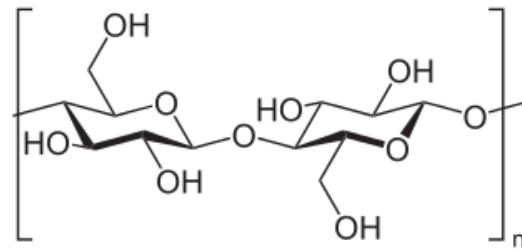


Figura 8: Struttura polimerica della fibra del cotone.

Applicazione antibatterica

Per - *ROS* – *Reactive Oxygen Species*, si intendono le varie forme di radicali dell'ossigeno, come il perossido di idrogeno H_2O_2 , i radicali liberi OH e gli ioni superossido O^{2-} i quali costituiscono la vera e propria funzionalità antibatterica di una generica matrice inorganica, determinandone difatti l'effetto battericida nei confronti dei microrganismi con cui entra a contatto.

La funzione antibatterica dei *ROS* si basa sul danneggiamento di proteine, lipidi ed acidi nucleici, indispensabili per la sopravvivenza cellulare; tra le altre specie sopra elencate, anche l'ossigeno di singoletto, 1O_2 , viene considerato come *ROS*.

Le cellule, in condizioni metaboliche e fisiologiche normali, sono in grado di eliminare tutte le forme radicaliche dell'ossigeno utilizzando appositi enzimi come la catalasi e la superossido dismutasi, che convertono il perossido di idrogeno ed il radicale superossido in ossigeno e perossido di idrogeno, rispettivamente.

L'attività antiossidante cellulare ha tuttavia un limite, dettato anche da condizioni “al contorno”, come ad esempio l'esposizione a raggi UV o l'esposizione al calore.^{20,21}

Tutti questi apporti possono provocare danni significativi alle strutture cellulari, fino a alla loro morte, condizione desiderata e voluta nel caso di materiali antibatterici (Figura 9). Si definisce quindi antibatterico un materiale in grado di uccidere o impedire lo sviluppo dei batteri. A questo scopo sono attualmente impiegati a livello industriale vari tipi di battericidi inorganici, tra cui più comuni sono l'argento e l'ossido rameico, i quali verranno successivamente aggiunti al sistema oggetto di questo studio come terza fase.

ROS (Type of Free Radicals) Damage

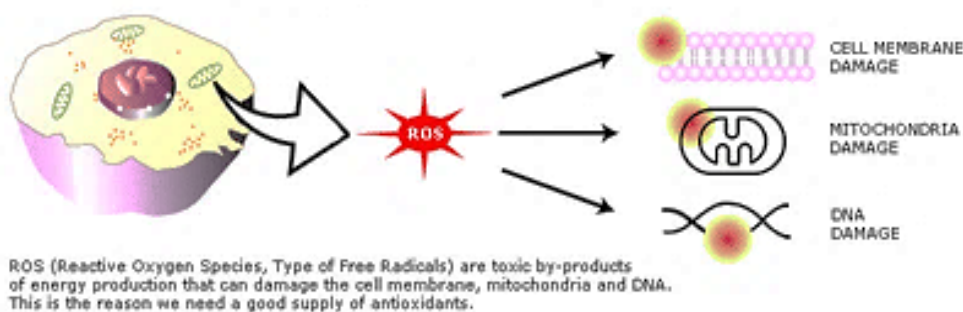


Figura 9: Schematizzazione del processo antibatterico.

In prima battuta l'argento è stato preso in considerazione per lo sviluppo della matrice antibatterica studiata. La proprietà antibatterica dell'argento e dei suoi ioni è da tempo risaputa, risultando efficace contro quasi 650 tipologie di batteri grazie alla capacità degli ioni Ag^+ di legarsi alle membrane cellulari, penetrarle e attaccare la catena respiratoria della cellula, causandone la morte. Per via della loro maggiore area superficiale, le AgNPs (nanoparticelle di argento) sembrano mostrare una maggiore attività antibatterica, fornendo difatti una maggiore area di contatto con microrganismi per unità di superficie. Le AgNPs sono in grado inoltre di rilasciare ioni Ag^+ , presenti sulla superficie delle stesse, rafforzando la loro attività battericida.

Alla luce delle peculiari caratteristiche delle AgNPs si è deciso di supportare le nanoparticelle di argento su fibra di cotone, materiale che ha dimostrato avere una notevole attività antibatterica nei confronti di entrambi i batteri Gram-positivi e Gram-negativi.^{10,22} La deposizione su superfici tessili, ad esempio, può avvenire mediante immersione delle fibre nella sospensione colloidale di Ag , in modo da legare la fase inorganica mediante interazioni elettrostatiche.

I metodi di preparazione di nanoparticelle di Ag sono svariati; quelli per via chimica, utilizzati nel corso di questa attività, prevedono la riduzione dei sali del metallo per con mezzi riducenti come NaBH_4 , citrato o zuccheri, in presenza di un polimero chelante. Una via alternativa per ottenere superfici funzionalizzate con AgNPs è quella di depositare sulle fibre gli ioni Ag^+ e poi post-trattare con agenti riducenti, radiazioni UV, trattamenti termici, ultrasuoni o microonde per ridurre gli ioni a particelle. Il vantaggio di avere nanoparticelle rispetto al metallo in forma ionica risiede nella loro maggiore stabilità chimica, nella possibilità di poterle veicolare, risultando in una funzione antibatterica più durevole nel tempo.^{22,23}

L'ossido rameico, CuO, presenta come il congenere Ag, ottime caratteristiche antibatteriche. Le nanoparticelle di ossido di rame trovano una vasta gamma di applicazioni, dai film conduttivi ai lubrificanti, nell'energia solare, nel campo elettronico, in memorizzatori magnetici, nei sensori, nelle batterie e nei catalizzatori, per semiconduttori e per il trasferimento di calore in fluidi termici.

La maggior parte delle applicazioni delle nanoparticelle a base di CuO (CuONPs) è strettamente correlata alle loro caratteristiche antibatteriche. L'efficacia degli ossidi di rame come antibatterici è stata dimostrata per diversi microrganismi, tra i quali batteri (Gram+ e Gram-), funghi, alghe, lieviti e virus. Le CuONPs possono essere rivestite o depositate su substrati polimerici o disperse al suo interno come composito. I campi di maggior utilizzo risultano quindi quello delle vernici, del legno e nel settore tessile: tal proposito, il cotone è uno di quelli più vastamente utilizzati.

La sintesi dell'ossido rameico nanoparticellare sul substrato può avvenire per via chimica o fisica, attraverso metodi meccanici o combinazioni di questi, ad esempio con deposizioni elettrostatiche *layer-by-layer* (LBL), con metodologie di *sputtering* o placcatura elettrolitica.^{20,24}

Risultati e discussione

Complessi organometallici di Iridio

I complessi ciclometallati di Ir(III) sono oggetto di numerosi studi in virtù delle loro spiccate performances fotoemittive. Elevate rese quantiche, tempi di vita nell'ordine della fosforescenza, e la possibilità di modulare il colore emesso variando la natura dei leganti coordinati al centro metallico rendono di fatto i complessi ciclometallati di Ir(III) una delle più promettenti classi di composti luminescenti che trovano applicazione in svariati ambiti di ricerca, dall'illuminazione (OLED – *organic light emitting devices*) all'imaging, sino al sensing intracellulare.^{1,3,4,5,6} Con l'intento di ottenere pigmenti luminescenti da impiegare poi su matrici solide, e in virtù dei principali ambiti di ricerca del gruppo presso il quale sono stati preparati, sono stati inizialmente sintetizzati due complessi ciclometallati di Ir(III) con leganti tetrazolici, con formulazione generale $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{0/+}$, dove $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ rappresenta il legante ciclometallante 2-(2,4 difluorofenilpiridina) mentre $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$, nel primo caso trattato, rappresenta l'anione 2 piridil-tetrazolato, forma deprotonata del legante 2-(1H-tetrazol-5-il)piridina – (pyrtet).

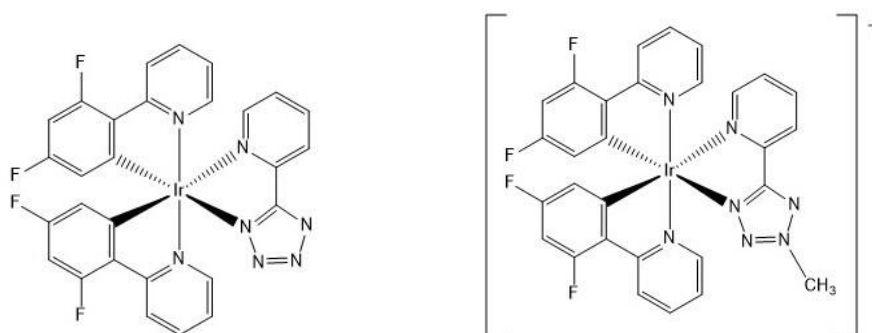


Figura 10: (Sinistra) Complesso neutro $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet})$, (destra) Complesso cationico $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$

La soluzione diluita (10^{-5}M , CH_2Cl_2) del complesso di Ir(III) con carica complessiva neutra, mostra, in seguito ad eccitazione a $\lambda = 370\text{ nm}$, un profilo strutturato con massimi di emissione centrati a 454 e 484 nm, risultando in un'emissione molto intensa di colore blu, ascrivibile ad una commistione di processi LC-MLCT. Il tempo di vita, registrato in corrispondenza del massimo di emissione, si attesta a valori di 96 ns, e se ne osserva inoltre l'allungamento passando dalla soluzione in equilibrio con l'aria a soluzione degasata, portandosi a 156 ns. L'incremento del tempo di vita, in concomitanza con

l'aumento dell'intensità di emissione ed i valori di resa quantica ($\Phi_{\text{OX}} = 2,8\%$; $\Phi_{\text{DEOX}} = 6,9\%$), confermano la natura fosforescente dell'emissione. La peculiare reattività mostrata dai derivati tetrazolici nei confronti di elettrofili quali $-\text{CH}_3^+$ o H^+ ²⁵, offre la possibilità di modulare la natura dei complessi in cui questi leganti prendono parte, sia in merito alla carica complessiva dei sistemi, nonché alle proprietà fotoemittive degli stessi, che vengono modificate in modo tangibile. La reazione di metilazione sul complesso $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet})]$, ha portato alla formazione del derivato cationico $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$, che in soluzione diluita in diclorometano presenta un profilo strutturato, con massimi di emissione centrati a 448 e 484 nm (Figura 10). Come nel caso del precursore neutro, l'emissione di carattere fosforescente è stata confermata in seguito all'allontanamento dell'ossigeno dalla soluzione, che ha portato ad un allungamento del tempo di vita ($\tau_{\text{OX}} = 30$ ns (56%) e 97 ns (44%); $\tau_{\text{DEOX}} = 34$ ns (40%) e 135 ns (60%) ed un concomitante aumento dell'intensità di emissione (Figura 11 e 12).

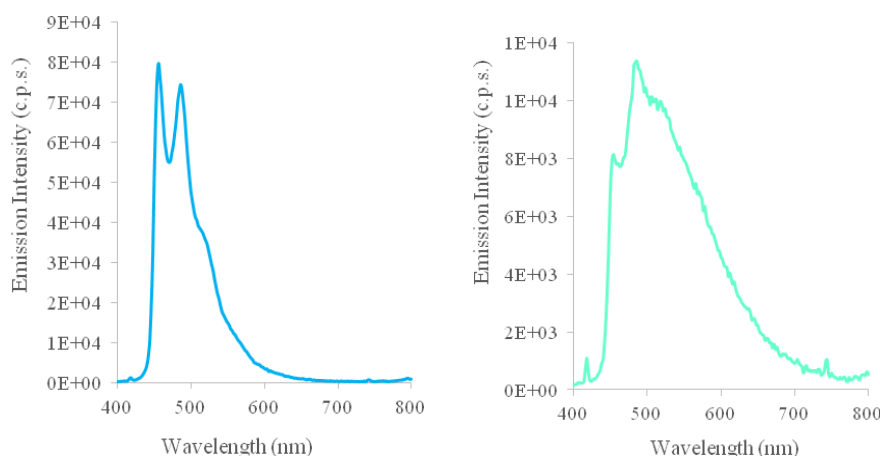


Figura 11: Spettro di emissione del complesso $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet})$ (sx) e del complesso $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$ (dx) registrati in diclorometano (DCM) in presenza di ossigeno a temperatura ambiente.

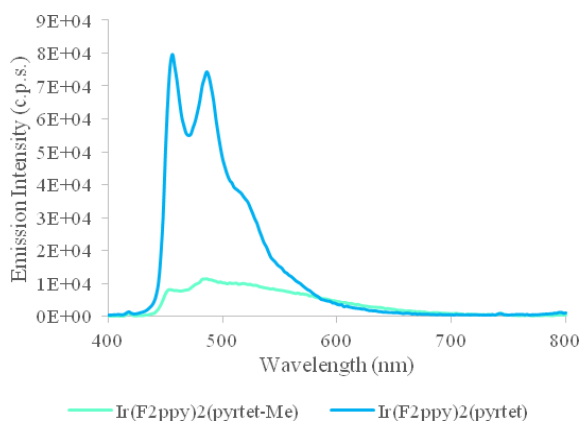


Figura 12: Confronto tra gli spettri dei due complessi di Ir(III), registrati alle stesse condizioni sperimentali.

Complessi lantanoidei

Come già anticipato nella parte introduttiva, la luminescenza che deriva da complessi contenenti ioni lantanoidei è sostanzialmente diversa nei processi che portano, infine, all'emissione di luce, rispetto a quella descritta per complessi di metalli appartenenti alla terza serie di transizione. Il processo di sensitizzazione degli ioni Ln^{3+} è ad opera esclusiva dei leganti che circondano il centro metallico, rendendo possibile, di fatto, la popolazione degli orbitali f . In virtù di questo, ne consegue come i profili di emissione, finemente strutturati (*sharp*), ed i colori emessi (detti anche “colori puri”) dai complessi lantanoidei, siano indipendenti dalla natura dei leganti impiegati, a patto che questi abbiano energia sufficiente per la sensitizzazione del centro metallico. La scelta di questi sistemi è mirata alla copertura della gamma di colori RGB, nella fattispecie, dopo il colore blu emesso dai complessi di Ir(III), si è optato per la sintesi di emettitori rossi e verdi. Gli ioni lanatanoidei identificati per perseguire questo obiettivo sono stati l' Eu^{3+} ed il Tb^{3+} , con massimi di emissione di 612 e 544 nm, rispettivamente.

Il complesso di Eu^{3+} è stato sintetizzato per reazione di $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con i leganti 1,10-fenantrolina (phen) e 2-tienoiltrifluoroacetone (tta), secondo una procedura riportata in letteratura. La caratterizzazione fotofisica del complesso, eseguita in soluzione diluita di diclorometano, mostra come i leganti impiegati sensitizzino effettivamente lo ione Eu^{3+} , portando ad un profilo di emissione “a righe”, con massimo principale centrato a 612 nm (relativo alla transizione ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), risultando in un'emissione di colore rosso.

I due complessi di Tb^{3+} ottenuti sono stati sintetizzati impiegando invece due diverse tipologie di leganti tetrazolici. Come nel caso dei complessi di Ir(III) trattati precedentemente, è stato utilizzato il legante pyrtet, a dare il complesso neutro $[\text{Tb}(\text{pyrtet})_3]$, ed inoltre il di-anione $[\text{BTP}]^{2-}$, forma deprotonata del legante 2,6-di(1H-tetrazol-5-il)piridina, a dare il complesso anionico $[\text{Tb}(\text{BTP})_3]^{3-}$ (Figura 13).

In entrambe i casi, i leganti impiegati sensitizzano efficacemente lo ione Tb^{3+} , producendo uno spettro di emissione con massimo principale centrato a 544 nm (ascrivibile alla transizione ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$), risultando in emissioni di colore verde (Figura 14).

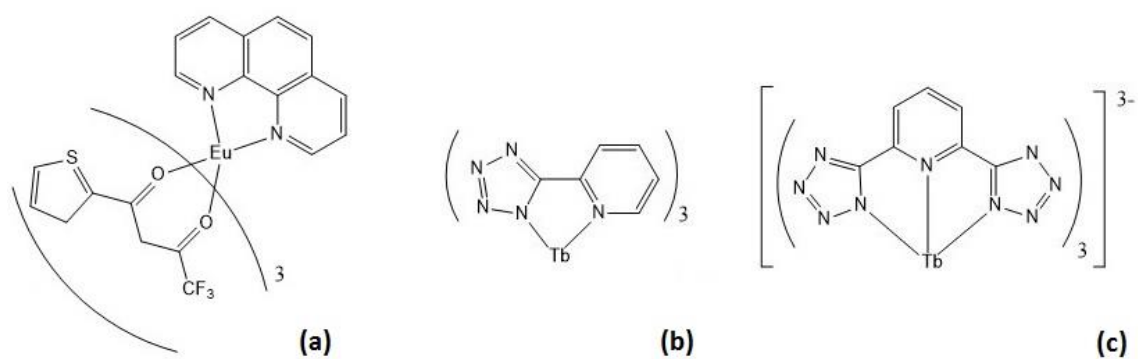


Figura 13: (a) struttura molecolare del complesso neutro $\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3$, (b) struttura molecolare dei complessi di terbio (b) $[\text{Tb}(\text{pyrtet})_3]$ e (c) $[\text{Tb}(\text{BPT})_3]^{3-}$.

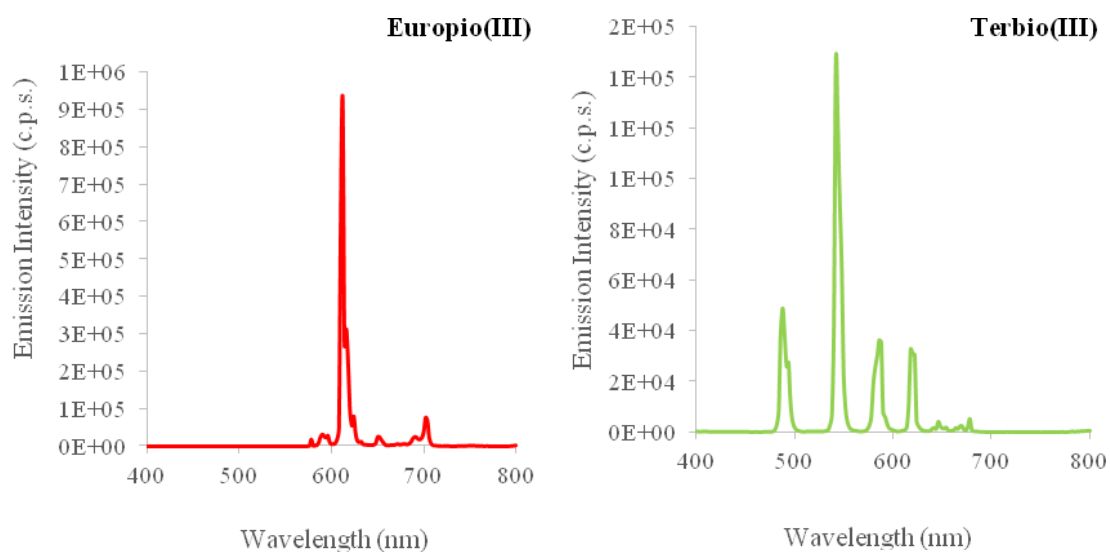


Figura 14: Spettro di emissione del complesso $\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3$ (sx) e dei complessi di $\text{Tb}(\text{III})$ (dx) registrati in diclorometano (DCM) in presenza di ossigeno a temperature ambiente.

Matrice veicolante

Il progetto di tesi si propone di sfruttare l'interazione colloidale tra la silice e alcuni complessi organometallici e lantanoidei ("pigmenti luminescenti"), per l'ottenimento di una matrice solida, utilizzabile successivamente come tracciante di rivestimenti sol-gel. L'obiettivo di disperdere in una matrice solida dei complessi di sintesi, mantenendo le inalterate le loro proprietà fotoemittive, è tecnologicamente molto appetibile nell'ottica di ridurre la loro percentuale d'uso come traccianti.

La riduzione della quantità di tracciante impiegata è possibile grazie alla maggiore stabilità del complesso all'interno della matrice e alla capacità di quest'ultima di veicolare in modo più efficiente il pigmento all'interno della applicazione. Tutto ciò si tradurrebbe in un immediato abbattimento dei costi, legati soprattutto alla sintesi dei pigmenti stessi.^{13,26} Lo studio è partito dalla sintesi dei complessi luminescenti (scala molecolare), per passare poi all'ingegnerizzazione del sistema disperso o sol (complesso con silice, scala colloidale), fino all'ottenimento di polveri (scala micrometrica) o rivestimenti (scala macrometrica), al fine di investigarne e ottimizzare tutte le possibilità applicative. Una volta identificata la matrice ideale, ossia la silice, si sfruttano due differenti metodologie di incapsulamento dei pigmenti luminescenti.^{11,27}

In particolare sono messe a confronto, l'incapsulamento chimico tradizionale con metodo Stöber (*core-shell*) e quello colloidale, che sfrutta l'interazione elettrostatica tra il complesso e la silice sotto forma nanoparticellare.

L'iniziale ingegnerizzazione del sol sfrutta l'interazione elettrostatica tra la silice nanometrica, presente già come soluzione acquosa colloidale commerciale,^{27,28} ed i complessi, cationici, neutri ed anionici, con l'ottenimento di una fase dispersa dove il pigmento è distribuito omogeneamente nella fase silice. Per l'identificazione della matrice sol ideale si fa riferimento a due tipologie di silice commerciale: la silice LUDOX[®] HS-40 (carica negativamente) e la silice LUDOX[®] CL (carica positivamente). Sulla base dell'esperienza maturata in ISTECH sui processi di microincapsulamento, si è deciso di lavorare ad una concentrazione delle sospensioni colloidali del 20% wt. Per quanto riguarda invece la concentrazione dei complessi si è optato per un rapporto SiO₂:[pigmento] 1000:1 wt.

La concentrazione in peso del complesso rispetto alla silice, viene invece stabilita in base allo stato dell'arte relativo ai processi in incapsulamento. Infatti da un punto di vista sperimentale il limite ideale per l'identificazione e la solubilizzazione del complesso è di circa 10^{-5} M, mentre da letteratura si ha un rapporto molare di circa 1:1000.^{2,6}

Trattandosi di rapporti in peso e di sol, si è optato per una concentrazione del complesso rispetto alla silice colloidale calcolata in rapporto 1:1000 in peso di complesso rispetto alla silice. Il rapporto viene mantenuto costante per tutte le prove indipendentemente dal complesso considerato. La metodologia concernente l'incapsulamento e quindi all'inglobamento del complesso all'interno della matrice di silice in forma colloidale prima e micrometrica poi, che sarà descritta successivamente, si basa sulle proprietà elettrostatiche che si vanno a formare a livello nanometrico tra la sospensione stabile di silice colloidale e il complesso disciolto in acqua distillata. Il complesso di per sé non presenta una grande affinità dell'acqua, per cui è necessario ottimizzare le condizioni di pH affinché si possa favorire una migliore dispersione.

Nel caso della sintesi dei complessi lantanoidei valori di pH superiori a 8 sono da evitarsi in quanto si avrebbe la formazione dei rispettivi ossidi Ln_2O_3 . In particolare, per i complessi di europio e terbio il valore di pH ottimale è risultato essere circa 4,5. La scelta del pH è importante anche nel trattamento del complesso $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet})$ che, a valori di pH sufficientemente acidi ($\text{pH} < 4$) può mostrare la protonazione dell'anello tetrazolico coordinato dando luogo, inoltre, ad uno spostamento del massimo di emissione ad energie minori (*red shift*). In questo caso il pH di lavoro ottimale risulta leggermente più alto di prima, attestandosi a $\text{pH} = 6$, mentre per il complesso cationico, a valori di $\text{pH} = 5$. In merito invece alla soluzione colloidale, non sono necessari aggiustamenti di pH nel caso della silice LUDOX[®] CL ($\text{pH} = 4,8$); diverso è il caso della silice LUDOX[®] HS-40, che invece per natura presenta carica negativa e pH naturale intorno a 10.^{27,28} Si procede quindi in quest'ultimo caso, ad un'acidificazione della sospensione colloidale mediante scambio su resina, previa diluizione al 20% wt. Si procede quindi, in tutti i casi, con l'ingegnerizzazione del sistema colloidale, e sue successive analisi.

Caratterizzazione della matrice colloidale

Analizzando il sol commerciali, portati al pH ideale di lavoro, si può osservare come la destabilizzazione non comporti una sostanziale modifica del comportamento colloidale del sistema. Osservando i valori di potenziale zeta (PZ) ottenuti, si conferma che la silice HS assume un potenziale negativo prossimo a -30 mV, ossia ancora stabile. Le dimensioni colloidali del sistema restano invariate a seguito dell'acidificazione. Per la sospensione colloidale di silice LUDOX[®] CL (Figura 15 e Tabella 1) che non necessita di destabilizzazione, si osserva stabilità solo per range di pH inferiori a 6 in quanto tende a gelificare rapidamente al di sopra di questo valore.²⁸

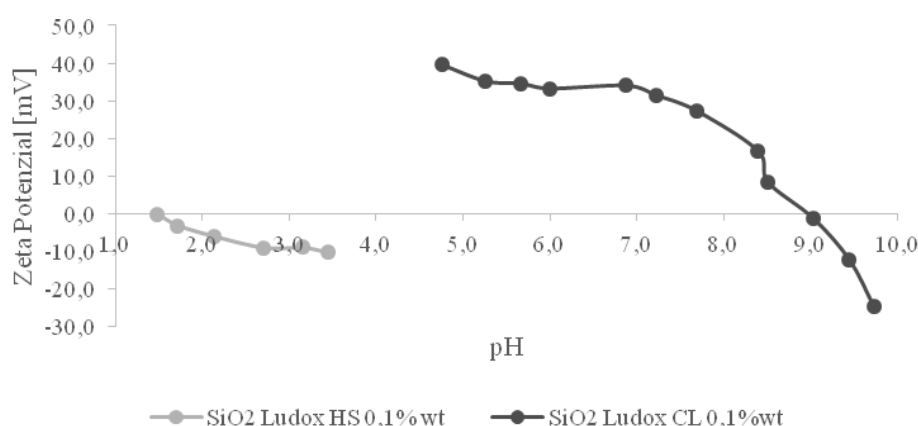


Figura 15: Titolazione potenziometrica di Silice LUDOX[®] HS 0,1% wt con HCl 0,1 M e di Silice LUDOX[®] CL allo 0,1% wt con KOH 0,1 M in funzione del pH.

Tabella 1: Caratteristiche chimico fisiche della sospensione di Silice LUDOX[®] HS allo 0,1%wt, prima e dopo trattamento con resina a scambio ionico DOWEX 50x8, e della sospensione di SiO₂ LUDOX[®] CL allo 0,1%wt (*: pH corrispondente al punto isoelettrico).

Campione	pH	Diametro DLS (nm)	Potenziale Zeta (mV)	IEP (pH)*
Silice LUDOX [®] HS	9,8	32 ± 1	- 43,3 ± 4,9	< 1,5
Silice LUDOX [®] HS-resinata	4,0	14 ± 1	-29,6 ± 2,0	< 1,5
Silice LUDOX [®] CL	4,5	93 ± 1	+39,5 ± 1,6	8,9

I punti isoelettrici, ossia i punti di massima instabilità dei sistemi in esame, si trovano molto distanti rispetto al range di lavoro in cui si è deciso di operare (pH tra 3,5 e 5,5), assicurandone quindi la stabilità colloidale.

Caratterizzazione e ottimizzazione delle miscele sol-gel luminescenti

Dopo l'ottimizzazione della matrice, si procede con la caratterizzazione dei sistemi sol-gel luminescenti. Allo scopo di ottimizzare la scelta dei substrati, il complesso di europio è disperso in entrambe le tipologie di silice. In tutti i casi non si verificano problemi di dispersione a livello sol e la luminescenza è mantenuta senza significative variazioni tra il complesso tal quale e quello disperso nei due tipi incapsulante.

Entrambe le soluzioni appaiono, se sottoposti a radiazione UV (Lampada ENF-240C/F con 2 Lampade 4W – $\lambda = 365 + 254$ nm) di colore rosso molto intenso. Dalle analisi al DLS, si osserva come la presenza del complesso non influisca sulla distribuzione dimensionale e sul potenziale zeta del sistema colloidale. Sulla base di queste analisi, (Figura 16 e Tabella 2), si può affermare che l'aggiunta del complesso non comporta una significativa modifica del comportamento colloidale rispetto alla sola silice, sia per quanto riguarda il diametro idrodinamico che per l'identificazione del IEP, nonché del PZ al pH di lavoro. In fase sol, il complesso a base di Eu(III), trattato con entrambe i tipi di silice, fornisce risultati soddisfacenti in termini intensità di luminescenza, senza alterare la stabilità colloidale della matrice.

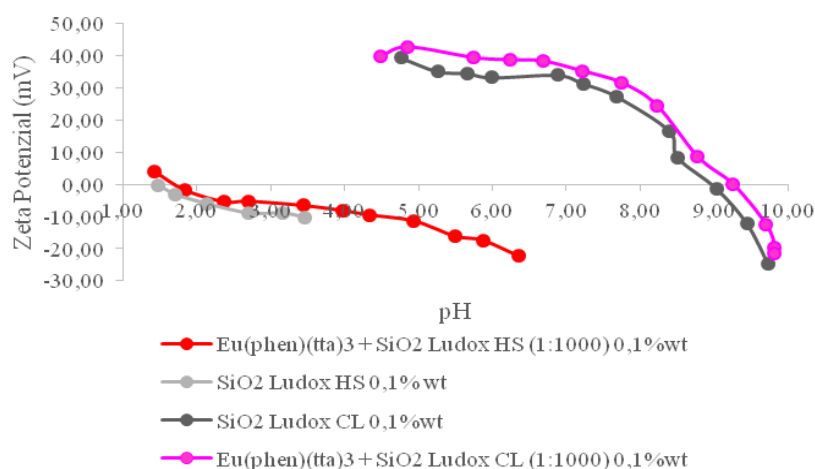


Figura 16: Titolazione potenziometrica funzione del pH.

Tabella 2: Caratteristiche a confronto dei nano-sol eseguite alla concentrazione 0,1%wt.

Campione	pH	Diametro DLS (nm)	Potenziale Zeta (mV)	IEP (pH)
Silice Ludox HS	4,0	14 ± 1	-29,6 ± 2,0	< 1,5
Eu(phen)(tta) ₃ + SiO ₂ Ludox HS	3,5	19 ± 1	-21,6 ± 1,8	1,7
Silice Ludox CL	4,5	93 ± 1	39,5 ± 1,6	8,9
Eu(phen)(tta) ₃ + SiO ₂ Ludox CL	4,5	71 ± 1	43,3 ± 1,9	9,3

Passando allo stato solido micronizzato, si presentano notevoli problematiche legate all'utilizzo di silice caricata positivamente LUDOX[®] CL.

Tale matrice, infatti, non è inerte rispetto al complesso, la cui luminescenza viene ridotta sensibilmente, in favore di una emissione viola che scaturisce plausibilmente dai leganti coordinati. Si presume quindi che la carica complessiva della matrice utilizzata, nel caso della CL positiva, in concomitanza con le interazioni tra gli ossidrili della silice e l'eurobio(III), porti ad interazioni sufficientemente forti da allontanare i leganti e quindi "spegnere" il complesso.

Pertanto, la silice LUDOX[®] CL come incapsulante per il complesso di europio non può essere utilizzata. Con la silice LUDOX[®] HS, carica negativamente, non si verificano problematiche ed in fase sol si osserva lo spettro caratteristico del complesso di Eu(III) (Figura 17).

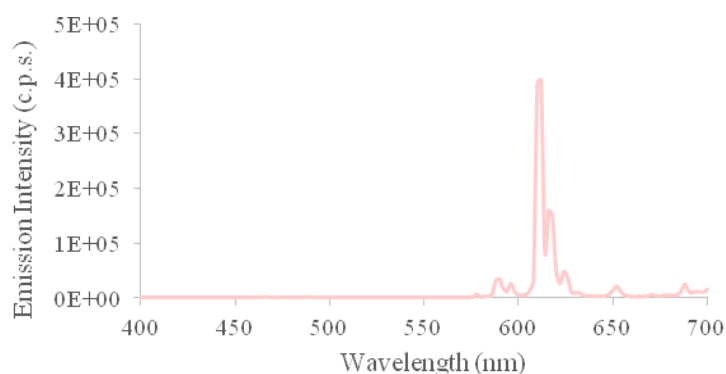


Figura 17: Spettro di emissione del sol di SiO₂ Ludox HS ingegnerizzato con Eu(phen)(tta)₃.

L'individuazione della matrice più idonea per i complessi di terbio(III) risulta più difficile. Inizialmente si è tentato per entrambi i pigmenti luminescenti con la silice LUDOX[®] HS, tuttavia una volta disperso il complesso all'interno della soluzione colloidale, questa non mantiene la tipica luminescenza. Anziché emettere nella regione del verde, colorazione caratteristica di tutti i complessi di Tb(III), si ottiene un'emissione fluorescente blu, dovuta ai soli leganti. Inoltre, a distanza di 48 ore, si ha una reticolazione della silice, data probabilmente da una spiccata tendenza della matrice a tornare a pH basici in seguito alla destabilizzazione, passando attraverso il punto di gelificazione (pH circa 7) e portando alla formazione di un gel fluorescente blu (Figura 18).

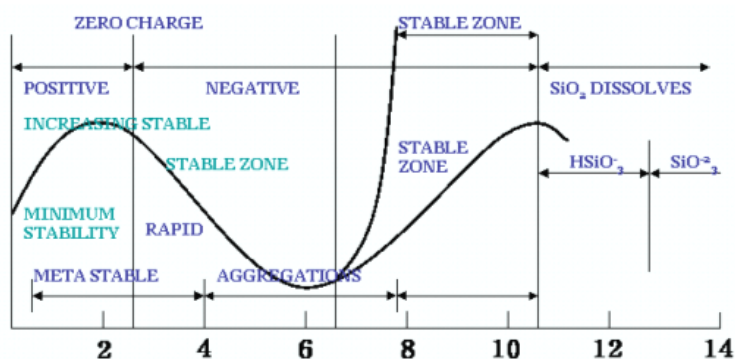


Figura 18: Schema relativo alla stabilità della silice colloidale in funzione del pH.

Si procede quindi tentando con la silice LUDOX® CL per entrambi i complessi. In questo caso si può osservare come solo uno dei due complessi mantiene la fosforescenza. Il complesso $[Tb(BTP)_3]^{3-}$ mantiene la sua caratteristica emissione verde, mentre il sistema $[Tb(pyrtet)_3]$ appare completamente spento. La motivazione è imputabile all'allontanamento dei leganti e alla mancata *sensitizzazione* dello ione lantanoideo.

Si è quindi proceduto utilizzando il complesso $[Tb(BTP)_3]^{3-}$, posto in soluzione con silice LUDOX® CL. Mediante analisi DLS si può osservare un comportamento assimilabile a quanto osservato con la sola silice colloidale, senza alterazioni di sorta (Figura 19 e Tabella 3).

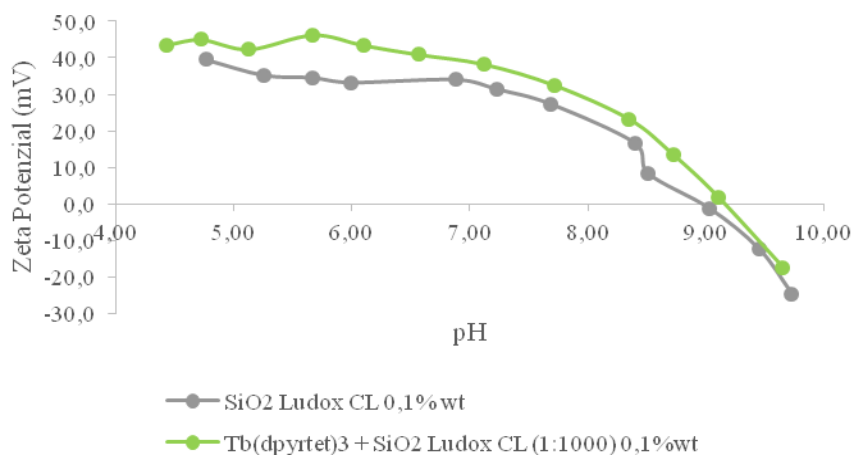


Figura 19: Titolazione potenziometrica funzione del pH.

Tabella 3: Caratteristiche a confronto dei nano-sol alla concentrazione del 0,1%wt.

Campione	pH di lavoro	Dimensione (nm)	Potenziale Zeta (mV)	IEP (pH)
Silice Ludox CL	4,5	93 ± 1	39,5 ± 1,6	8,9
Tb(BPT) ₃ + SiO ₂ Ludox CL	4,5	62 ± 1	43,6 ± 1,4	9,2

Le analisi in solido, eseguite in seguito al processo di micronizzazione, hanno evidenziato una progressiva diminuzione dell'intensità di luminescenza, sino allo spegnimento totale, avvenuto nell'arco di 48h, ascrivibile alle forti interazioni tra le varie fasi coinvolte, con conseguente allontanamento dei leganti dal centro metallico. Di fatto, anche il complesso $[\text{Tb}(\text{BTP})_3]^{3-}$ risulta non essere adeguato per il processo di incapsulamento.

Per quanto riguarda i due complessi di Ir(III), neutro e cationico, si procede analogamente a quanto visto per Tb^{3+} , tentando prima con silice LUDOX[®] CL e poi con LUDOX[®] HS.

La miscelazione con silice LUDOX[®] CL, ha portato a risultati soddisfacenti in termini di miscelazione del sol a discapito però della variazione delle proprietà fotoemittive dei complessi. In particolare, il massimo di emissione del complesso $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$ subisce uno spostamento ad energie minori, dovuto all'interazione complesso-nanoparticelle di silice. Utilizzando invece la silice LUDOX[®] HS, il complesso neutro $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet})]$ presenta problemi di miscelazione e, contestualmente, scarsa intensità di luminescenza se paragonato invece al complesso cationico $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$, rendendolo di fatto il candidato migliore della sua categoria.

La caratterizzazione al DLS del sol di silice LUDOX[®] HS con $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$ mostra come l'aggiunta del complesso non apporti modificazioni sostanziali della matrice (Figura 20 e Tabella 4). Inoltre osservando lo spettro d'emissione del sol ingegnerizzato, non si registra una significativa variazione delle proprietà fotoemittive (Figura 21).

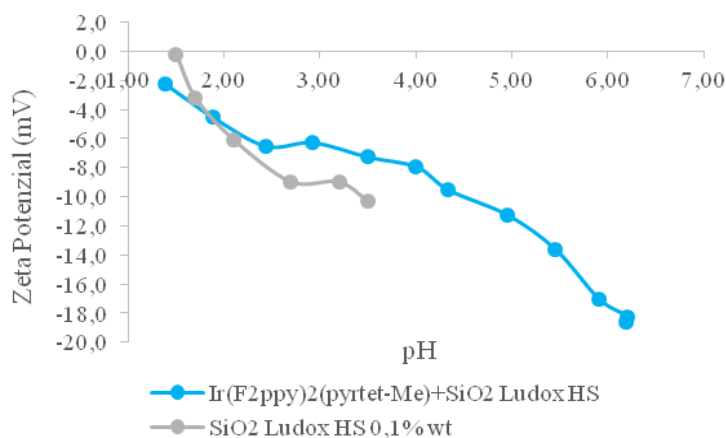


Figura 20: Titolazione del sistema silice colloidale con e senza complesso con HCl (0,1 M).

Tabella 4: Caratteristiche dei nano-sol alla concentrazione del 0,01% wt.

Campione	pH di lavoro	Diametro DLS (nm)	Potenziale Zeta (mV)	IEP (pH)
Silice Ludox HS	4,0	14 ± 1	-29,6 ± 2,0	< 1,5
$Ir(F_2ppy)_2(pyrtet-Me)^+ + SiO_2$ Ludox HS	5,0	22 ± 2	-33,3 ± 1,8	< 1,5

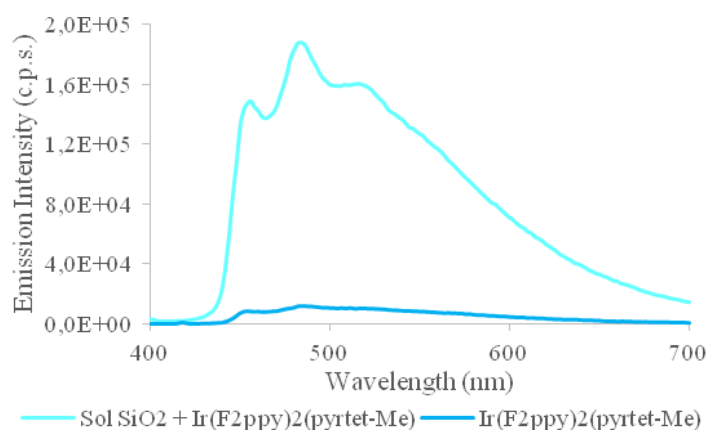


Figura 21: Spettro di emissione per confermare il mantenimento della luminescenza per il sistema ingegnerizzato con $[Ir(F_2ppy)_2(pyrtet-Me)]^+$.

Sulla base dei dati ottenuti, non è possibile quindi affermare con certezza quale delle matrici studiate risulti la migliore, ovvero, che permetta il mantenimento della luminescenza dei complessi sia in fase sol che nelle successive fasi di micronizzazione e di *coating* su supporto. La scelta della matrice ottimale non può prescindere, infatti, dallo studio del micronizzato, poiché in fase solida i meccanismi di spegnimento possono essere facilitati, data l'interazione più intima tra le fasi.

Sulla scorta dei risultati ottenuti, si è proceduto quindi considerando i sistemi di $[Eu(phen)(tta)_3]$ e $[Ir(F_2ppy)_2(pyrtet-Me)]^+$ con silice LUDOX[®] HS.

Caratterizzazione nanoincapsulati

La caratterizzazione delle nanoparticelle ottenute per incapsulamento chimico con metodo Stöber prevede inizialmente analisi dimensionali e di potenziale zeta (PZ), mediante DLS, e SEM-FEG. In Tabella 5 sono riportati i dati ottenuti dopo aver confrontato $\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3$ disperso in acqua distillata, con i campioni incapsulati dopo lavaggio e dispersione sia in acqua distillata (SDL-E-W in Tabella 5) che in etanolo (SDL-E-E in Tabella 5).

L'incapsulamento con silice, sia in solvente organico che inorganico, confrontato con il solo complesso di $\text{Eu}(\text{III})$ in H_2O , porta a valori di potenziale zeta negativo, indice di maggiore stabilità, e dimensioni intorno ai 400 nm, con diametri idrodinamici simili; la loro variazione è imputabile alla diversa sfera di solvatazione delle nanoparticelle. In particolar modo il nano-sol analizzato dopo i lavaggi con EtOH alla centrifuga (SDL-E-E), risulta avere un diametro minore rispetto all'altro dovuto probabilmente a residui di idrossido d'ammonio, ipotesi corroborata dai valori di PZ, che passano da -23,1 mV a -45,6 mV per la sospensione in acqua.

Dall'analisi dei diametri idrodinamici relativi agli incapsulati di $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$, si deduce un andamento simile a quello osservato per $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$, la cui variazione è imputabile sempre all'intorno chimico presente (SDL-I-E per l'incapsulato in etanolo ed SDL-I-W per l'incapsulato in acqua, Tabella 6). Contrariamente a prima invece i valori di PZ del complesso disperso in acqua presentano già una certa stabilità (54,0 mV), che si mantiene costante per le nanoparticelle ottenute da incapsulamento a seguito della ri-dispersione in acqua ed etanolo. In questo caso, allontanando i residui di idrossido d'ammonio si favorisce un aumento della stabilità della sospensione, passando a valori molto negativi (-38,1 mV e -37,7 mV), tipici di sospensioni molto stabili.

Tabella 5: Tabella di caratterizzazione degli incapsulati contenenti $\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3$, ottenuta con analisi al DLS.

Campione	pH di lavoro	dimensione (nm)	Potenziale Zeta (mV)
SDL-E-E	7,3	376 ± 4	$-23,1 \pm 1,8$
SDL-E-W	7,2	443 ± 10	$-45,6 \pm 0,3$
$\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3 + \text{H}_2\text{O} (1:1000)$	4,0	1005 ± 324	$5,0 \pm 2,1$

Tabella 6: Tabella di caratterizzazione degli incapsulati contenenti $[Ir(F_2ppy)_2(pyrtet-Me)]^+$ ottenuta con analisi al DLS.

Campione	pH di lavoro	Dimensione (nm)	Potenziale Zeta (mV)
SDL-I-E	8,6	201 ± 5	$-38,1 \pm 1,4$
SDL-I-W	7,6	152 ± 1	$-37,7 \pm 1,7$
$Ir(F_2ppy)_2(pyrtet-Me)$ in H_2O (1:1000)	5,0	1542 ± 439	$54,0 \pm 3,3$

Dall'analisi delle nanoparticelle ottenute al SEM-FEG per entrambi complessi, si può osservare una distribuzione dimensionale molto ristretta ed un diametro medio reale per le NPs di SiO_2 e complesso, di Eu(III) e di Ir(III), di $0,221 \mu m \pm 0,033 \mu m$ (Eu^{3+}) e $0,981 \mu m \pm 0,222 \mu m$ (Ir^{3+}). Le analisi dimensionali sono ottenute tramite software d'analisi d'immagine *ImageJ* (Figura 22, 23 e 24), dalle quali si nota la formazione di microincapsulati molto regolari, dove il complesso è completamente rivestito dalla silice e ben protetto dall'ambiente esterno. Le particelle ottenute presentano però una dimensione eccessiva, dovuta probabilmente ai trattamenti successivi su substrato; le dimensioni sono tali da ridurre il rapporto superficie/volume rispetto alle nanoparticelle ottenute con mediante semplice miscelazione riducendone, di fatto, l'applicabilità.

La scelta quindi di un sistema basato sulla sola attrazione elettrostatica è giustificata da una più elevata applicabilità, da sintesi più semplice dal punto di vista industriale e dall'utilizzo di solventi *green* durante il processo.

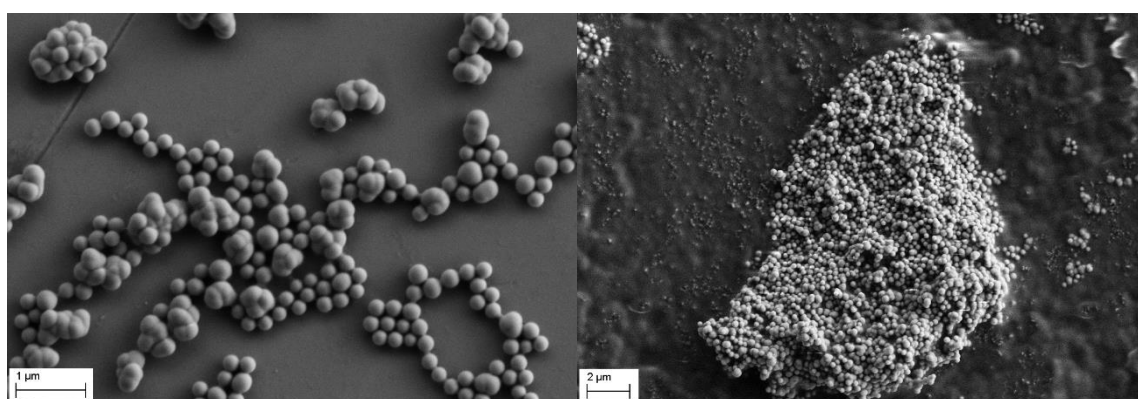


Figura 22: Immagini SEM-FEG a differente ingrandimento del nano-sol ottenuto da sintesi Stöber di SiO_2 e $[Eu(phen)(tta)_3]$.

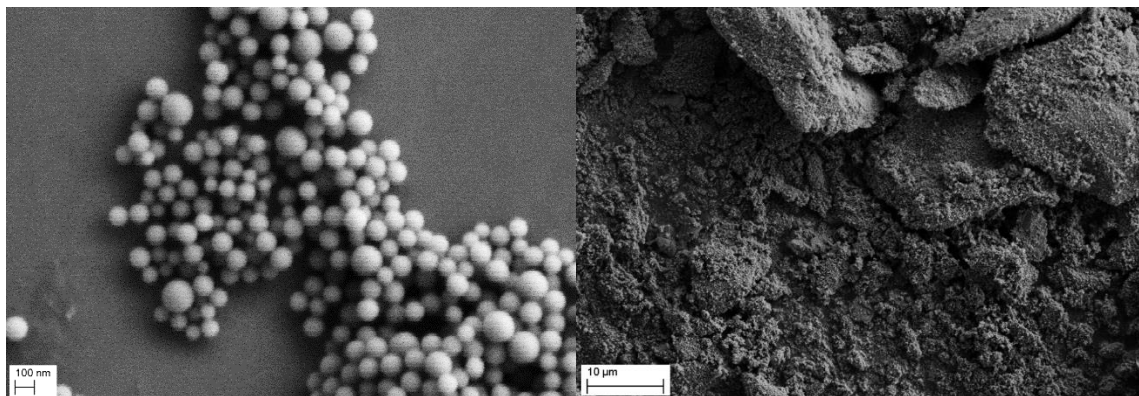


Figura 23: Immagini SEM-FEG a differente ingrandimento del nano-sol ottenuto da sintesi Stöber di SiO_2 e $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$.

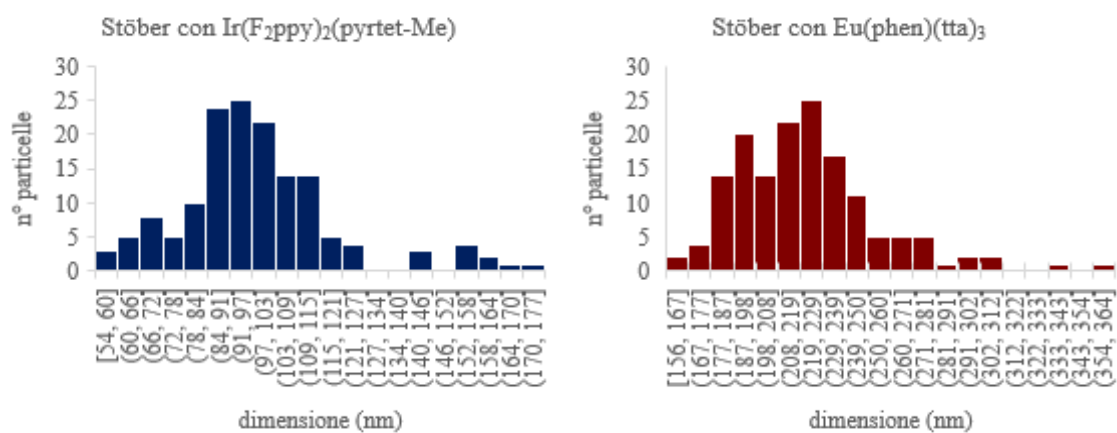


Figura 24: Dispersione dimensionale delle particelle da analisi SEM-FEG eseguita su un campione di 150 particelle.

Caratterizzazione microincapsulati

Dopo l'identificazione dei complessi, della tipologia di silice e del metodo di microincapsulazione ideale per mantenere inalterate le proprietà fotoemittive dei complessi, rappresentati nella fattispecie dai sistemi silice LUDOX[®] HS ed i complessi [Eu(phen)(tta)₃] e [Ir(F₂ppy)₂(pyrtet-Me)]⁺ ingegnerizzati per dispersione, si procede cercando di portare la soluzione colloidale nanometrica ad una micrometrica, mediante granulazione (Figura 25).

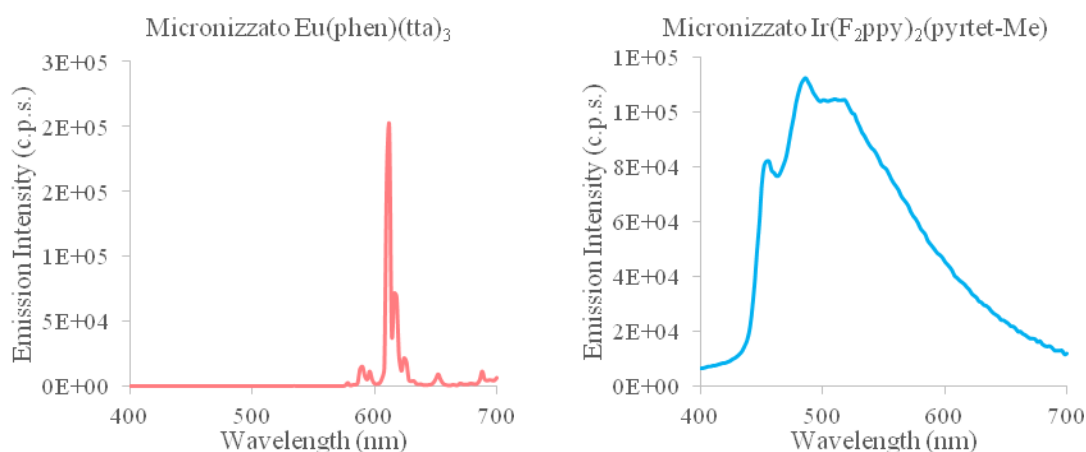


Figura 25: Spettri d'emissione dei micronizzati di silice con incapsulati i complessi di $\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3$ (sx) e di $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$ (dx).

Da un'osservazione al microscopio ottico, il micronizzato ottenuto dal sol ingegnerizzato con i complessi [Eu(phen)(tta)₃] e [Ir(F₂ppy)₂(pyrtet-Me)]⁺ appaiono simili a quello ottenuto dalla sola silice colloidale LUDOX[®] HS (Figure 26-30). L'aspetto delle polveri risulta perfettamente sferico, presentando tuttavia una polidispersione granulometrica elevata dovuta alla tecnica di spruzzo utilizzata. È stato effettuato inoltre un test atto a valutare la resistenza delle polveri micronizzate ottenute, adagiando sul vetrino una goccia d'acqua e osservandone l'interazione. A contatto con la goccia le polveri resistono, mantenendo una forma sferica, senza disgregarsi, mostrando quindi una certa resistenza meccanica. Dall'osservazione dei granulati al SEM emerge una porosità sub-micronica e omogeneamente distribuita su tutte le superfici, conseguenza del processo di sublimazione subito dalle particelle dopo granulazione. Le dimensioni medie calcolate

dalle immagini SEM per la sola silice sono intorno ai 22 micron, e non variano significativamente in presenza dei complessi luminescenti aggiunti.

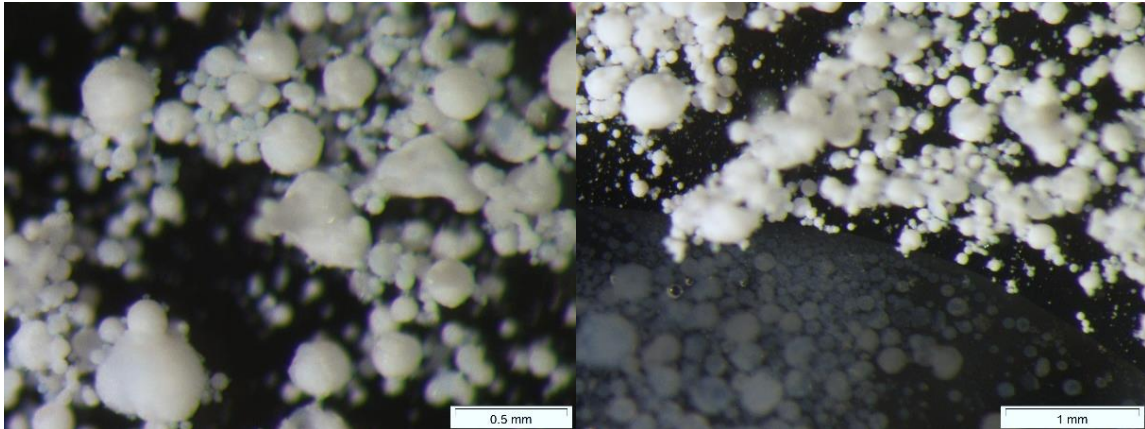


Figura 26: (sx) Silice LUDOX[®] HS al 20%wt micronizzata, (dx) test di resistenza alla goccia (immagine acquisita con microscopio ottico Zeiss AXIO Zoom V16).

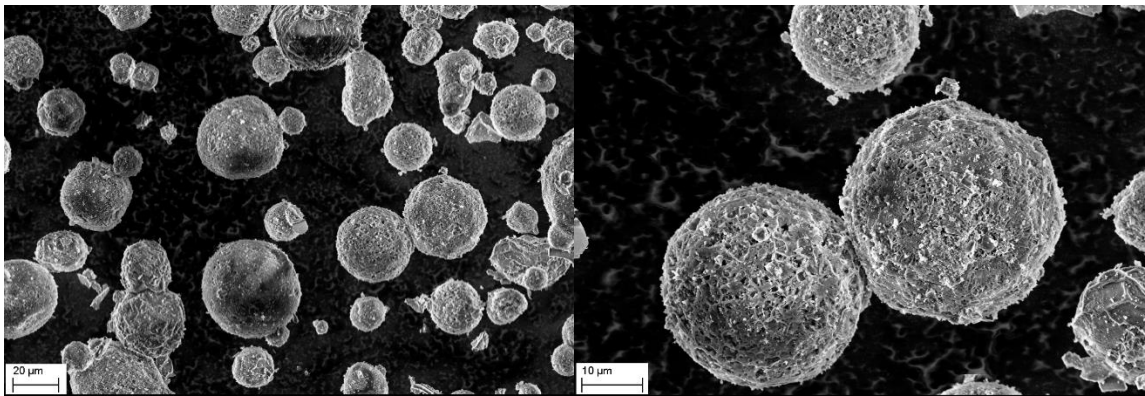


Figura 27: Immagine del micronizzato di Silice LUDOX[®] HS acquisita al SEM-FEG.

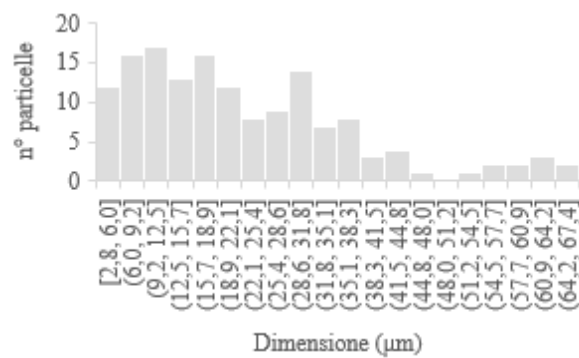


Figura 28: Dispersione dimensionale del micronizzato di Silice LUDOX[®] HS al 20% wt calcolata per un campione di 150 particelle; diametro medio $22,6 \pm 14,8 \mu\text{m}$.

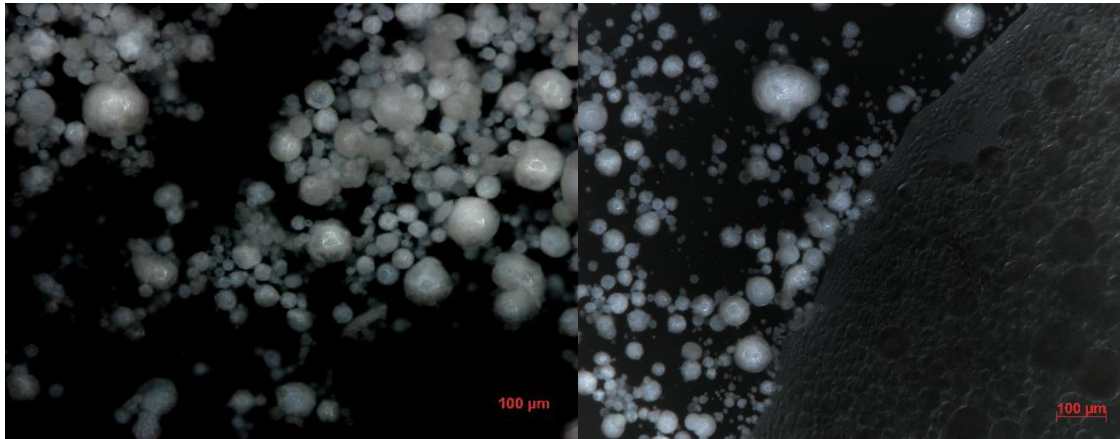


Figura 29: (sx) Micronizzato di Silice LUDOX[®] HS in presenza di $[Eu(phen)(tta)_3]$, (dx) test di resistenza alla goccia d'acqua (immagine acquisita con microscopio ottico Zeiss AXIO Zoom V16).

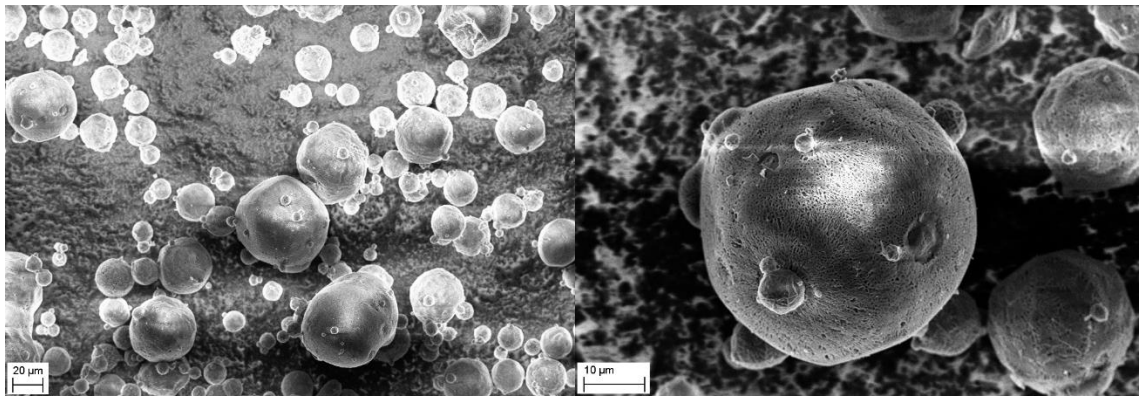


Figura 30: Immagine del micronizzato di Silice LUDOX[®] HS in presenza di $[Eu(phen)(tta)_3]$ acquisita al SEM-FEG.

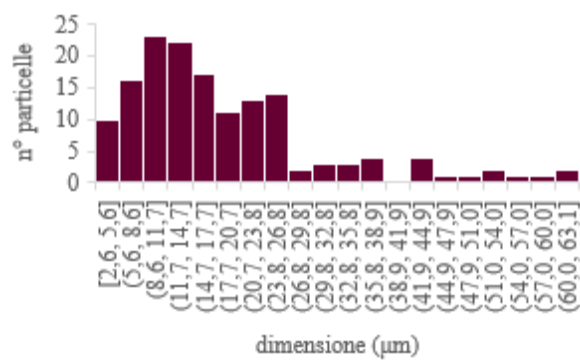


Figura 31: Dispersione dimensionale del micronizzato di silice LUDOX[®] HS al 20%wt con complesso $[Eu(phen)(tta)_3]$ calcolata per un campione di 150 particelle; diametro medio $18,9 \pm 12,5 \mu\text{m}$.

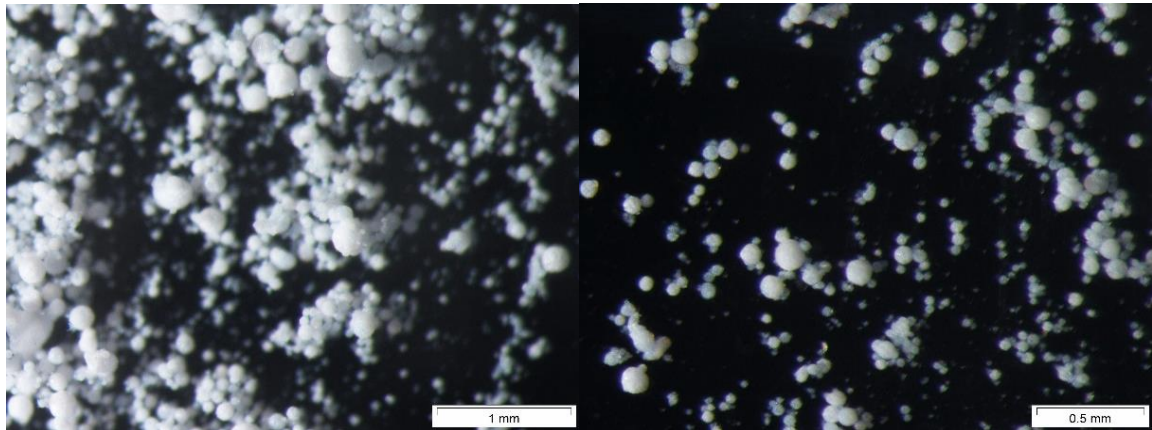


Figura 32: Micronizzato di Silice LUDOX[®] HS in presenza di $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$ (immagine acquisita al microscopio ottico).

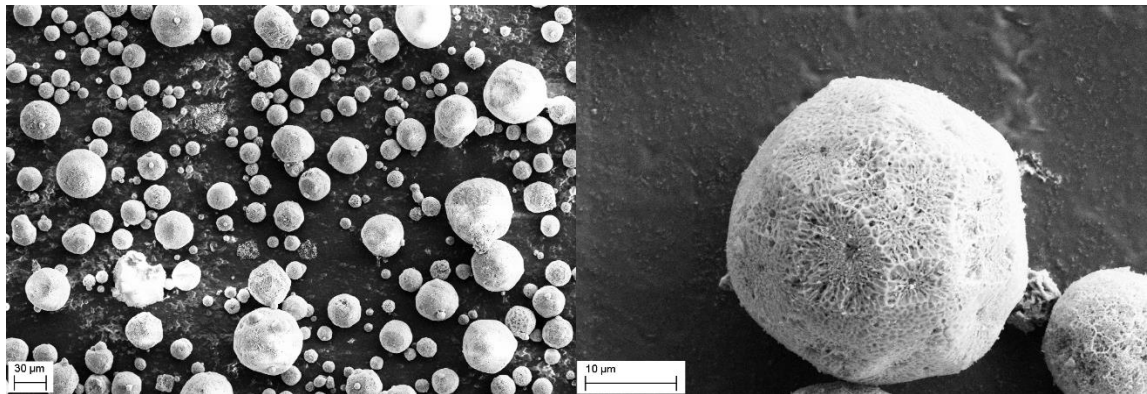


Figura 33: Immagine del micronizzato di Silice LUDOX[®] HS con incapsulato $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$ acquisita al SEM-FEG.

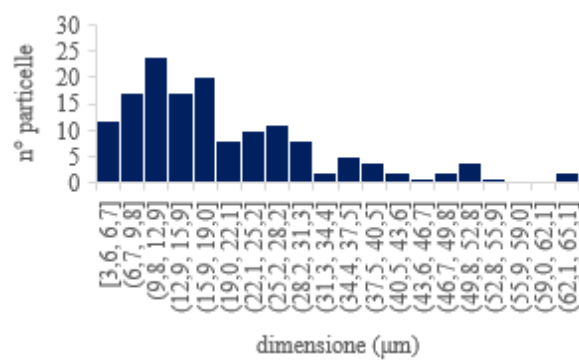


Figura 34: Distribuzione dimensionale del micronizzato di silice LUDOX[®] HS al 20%wt con complesso di $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$, estrapolata da un campione di 150 particelle; diametro medio $20,0 \pm 12,7 \mu\text{m}$.

Per verificare la dispersione dei complessi all'interno della polvere micronizzata si utilizza un microscopio in fluorescenza (Zeiss AXIO Zoom V16). Dalle immagini eseguite, a titolo di esempio sono riportate le sole relative al sistema $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$ e

silice LUDOX[®] HS, si può osservare come il complesso sia perfettamente disperso all'interno della matrice in silice (Figura 35 e 36).

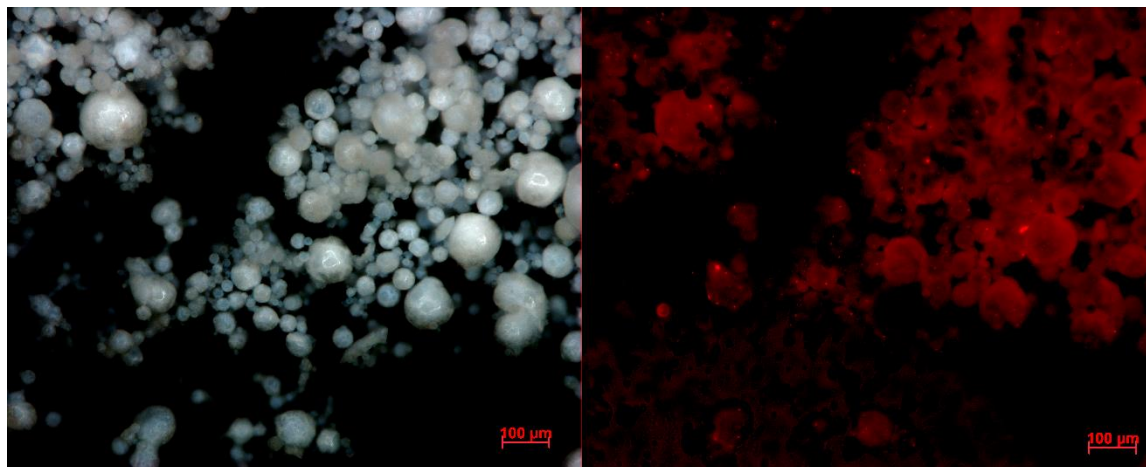


Figura 35: (sx) Immagini al microscopio ottico con sorgente nel visibile (sorgente CL 9000 LED bianco, intensità massima 900 lm, temperatura colore 6500K, spettro di emissione 400-800nm), (dx)immagine ottenuta con illuminazione per la fluorescenza (sorgente HXP 120 V lampada ad alogenuri metallici, spettro di emissione 360-670nm, utilizzo di filtro con eccitazione: BP=470/40 nm, beam splitter: FT=495 nm, emissione: BP=525/50 nm).

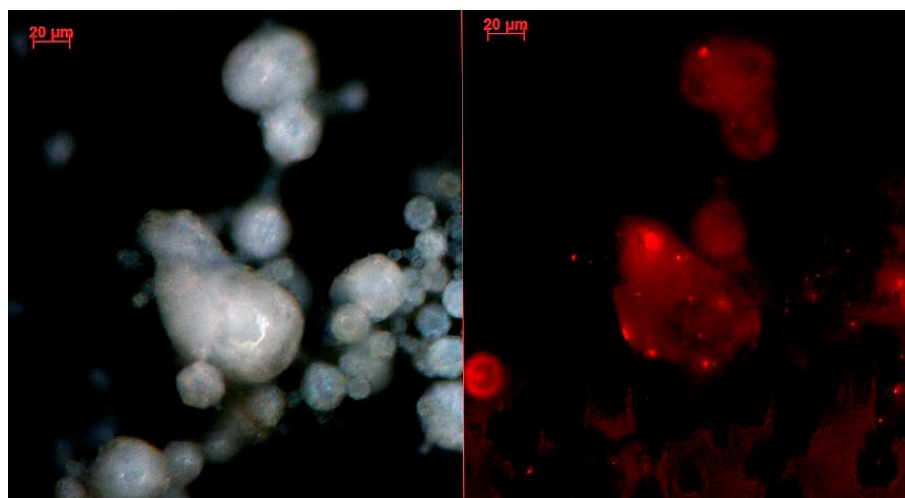


Figura 36: (sx) Immagine al microscopio ottico con sorgente nel visibile, (dx) immagine ottenuta con illuminazione per la fluorescenza.

Con l'intento di verificare l'efficacia dei sistemi micronizzati ottenuti per *freeze-drying*, si effettua uno studio di rilascio nel tempo, sfruttando l'eventuale diminuzione dell'intensità di emissione dovuta alla perdita dei complessi luminescenti da parte delle polveri in esame. Lo studio è stato effettuato mediante acquisizione di spettri di emissione ad intervalli regolari di tempo. Dalle analisi emerge come, sia nel caso del complesso di $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$ che per $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$, la concentrazione di

rilascio si attesti a valori inferiori a 10^{-9} M nel solvente utilizzato per lo studio (H_2O , Figura 37 e 38).

Il processo di micronizzazione dei sistemi silice LUDOX[®] HS/complessi $[Eu(phen)(tta)_3]$ e $[Ir(F_2ppy)_2(pyrtet-Me)]^+$ ha dato esiti positivi, sia per quanto riguarda il mantenimento della luminescenza da parte dei complessi che per quanto concerne i test di rilascio nel tempo, dando ampio spazio a possibili utilizzi di questi sistemi in vari ambiti applicativi: stoccaggio e trasporto, successiva ingegnerizzazione (ad esempio per il sistema con europio) oppure utilizzo come catalizzatori eterogenei per processi a catalisi fotoindotta (per quanto concerne, in particolare, il micronizzato di Ir(III)).^{2,6}

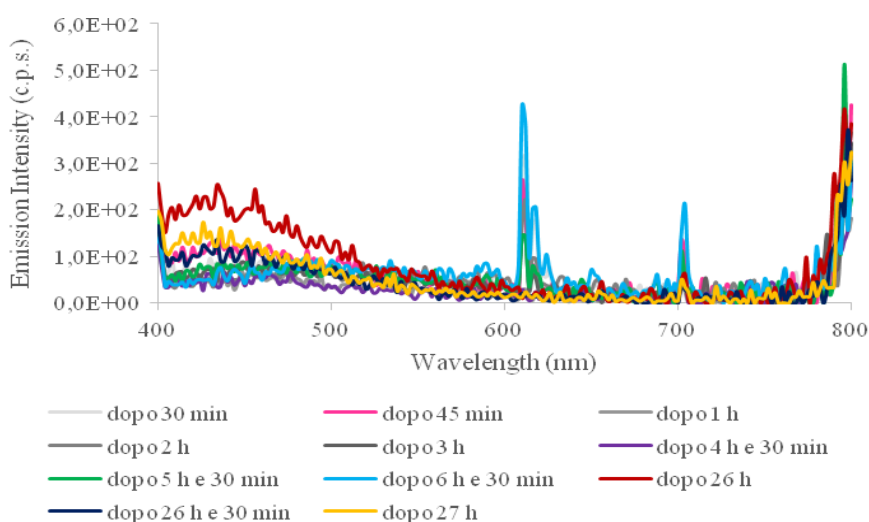


Figura 37: Test di rilascio nel tempo e sotto agitazione delle polveri di micronizzato con $[Eu(phen)(tta)_3]$ in acqua distillata.

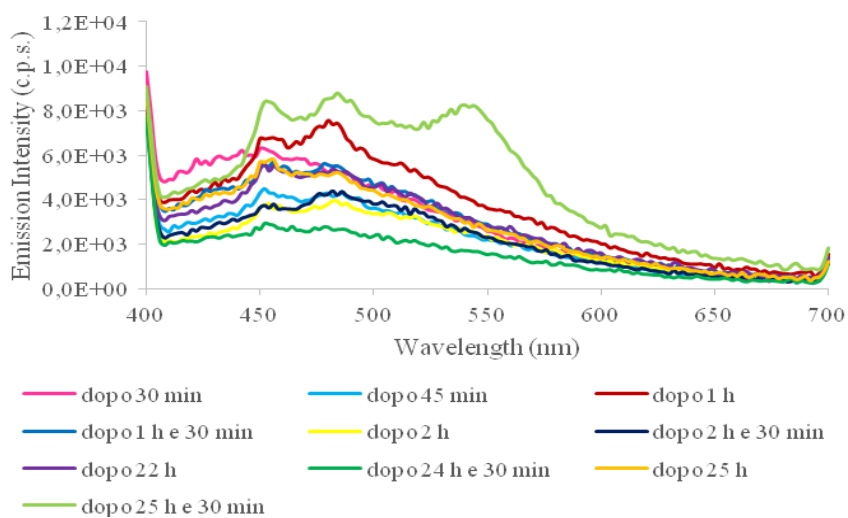


Figura 38: Test di rilascio nel tempo e sotto agitazione delle polveri di micronizzato con $[Ir(F_2ppy)_2(pyrtet-Me)]^+$ in acqua distillata.

Aggraffaggio di sistemi nanometrici su substrati

Una volta realizzato lo studio dei due stati, sol e micronizzato, si è passati allo sviluppo applicativo del primo, mediante tecnica di deposizione via sol-gel. La silice colloidale, infatti, è molto sfruttata in ambito industriale per la realizzazione di rivestimenti sol-gel di innumerevoli supporti, in particolare, nell'ambito di questo lavoro di tesi sperimentale, si è considerato il rivestimento di tessili mediante il trattamento di *ceramizzazione*⁹, sfruttando la possibile interazione tra i gruppi idrossilici di polisilossano terminali delle nanoparticelle con i gruppi -OH presenti sulle fibre di cotone.^{10,19} Nella fattispecie, la natura del rivestimento, che è costituito dai complessi luminescenti [Eu(phen)(tta)₃], e [Ir(F₂ppy)₂(pyrtet-Me)]⁺, in concomitanza col supporto scelto per queste prove, consente l'identificazione del pigmento ceramizzato mediante il solo utilizzo di una lampada UV ($\lambda = 365$ nm), evitando l'utilizzo di strumenti analitici distruttivi e notevolmente più dispendiosi (ICP, analisi termogravimetriche) comunemente impiegati per il controllo qualità del rivestimento ceramico.²⁹

Nella scelta del tessuto si incorre però in una problematica legata al substrato. Solitamente per prove di questo genere viene utilizzato cotone bianco standard come richiesto dalla normativa ISO 105-F02.²⁹ Tuttavia questo, così come la maggior parte dei cotoni bianchi, vengono pretrattati utilizzando aditivi noti come azzurranti ottici, che conferiscono candore al tessuto. L'efficacia degli azzurranti ottici, principalmente dei composti derivati dello stilbene, varia con il tipo di substrato impiegato e con la loro concentrazione.³⁰

Data la loro natura, gli azzurranti ottici diventano quindi degli interferenti rispetto ai complessi luminescenti impiegati in questo studio, andando a coprire la loro emissione. Per evitare ciò si fa riferimento ad un campione non standard di cotone bianco con basse percentuali di azzurranti, così da permettere una distinzione tra emissione dell'azzurante ed emissione dei complessi. Il campione utilizzato (spettro di emissione in Figura 39) è un tessuto al 98% in cotone e 2% EA, elastomero composto per circa l'85% da poliuretano, con densità 260 g/mq. Considerando le λ_{max} di emissione dei complessi, non si dovrebbero presentare problemi con [Eu(phen)(tta)₃] (612 nm), mentre il pigmento [Ir(F₂ppy)₂(pyrtet-Me)]⁺, con massimi di emissione centrati nella regione del blu, potrebbe venire parzialmente coperto dalla fluorescenza dell'azzurante.

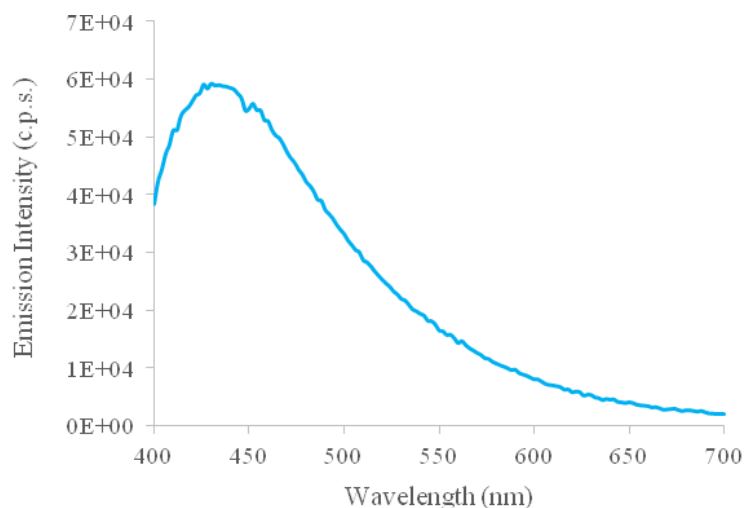


Figura 39: Spettro di emissione del tessuto non trattato.

Il processo di applicazione del nanosol di silice sul tessuto avviene per foulardaggio (*dip-pad-dry-cure*). Per avere un quadro completo del processo vengono realizzati più campioni con numero differente di *layers*, in particolare vengono considerati tessuti sottoposti ad uno, tre e cinque trattamenti. Per i multistrati si avrà un comportamento di aderenza differente rispetto al monolayer, dove la silice interagisce solo con le fibre del cotone: per più applicazioni infatti si devono considerare le interazioni tra gli strati di silice e la bagnabilità del tessuto modificata dai *layers* precedenti, poiché la silice conferisce carattere idrofilico al tessuto, modificandone il comportamento.¹¹

Di seguito sono riportati valori di add-on (aumento percentuale in peso rispetto al tessuto dopo il processo di foulardaggio) per entrambi i sistemi considerati, ottenuti da campioni di tessuto di dimensione 7x7 cm (Figura 40 e Tabella 7). Dallo studio si osserva una proporzionalità diretta nel passaggio da uno a tre *layers*, che però non viene mantenuta nel caso di cinque strati. Sulla base dei dati ottenuti dal sistema con $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$, si procede con lo studio per il complesso $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$, con tessuti sottoposti a una e tre applicazioni di nanosol.

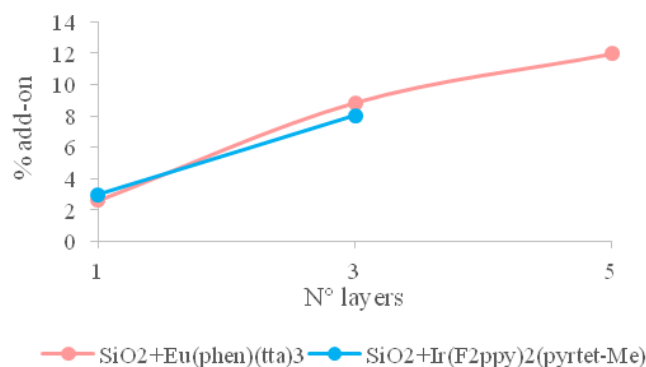


Figura 40: Trend di aumento in peso correlato al numero di strati d'impregnazione.

Tabella 7: Valori medi di add-on calcolati sulla base di sei campioni per strato.

N° Layers	% add-on	
	SiO ₂ + [Eu(phen)(tta) ₃]	SiO ₂ + [Ir(F ₂ ppy) ₂ (pyrtet-Me)] ⁺
1	+ 2,60 ± 0,83	+2,99 ± 0,76
3	+ 8,85 ± 0,56	+8,01 ± 0,70
5	+ 11,97 ± 0,98	-

La caratterizzazione dei supporti rivestiti prosegue con analisi allo spettrofluorimetro, per verificare il mantenimento della luminescenza in fase solida, e al SEM-FEG, per osservare come varia la struttura delle fibre una volta impregnate.

Confrontando i tessuti, si nota una proporzionalità tra l'intensità del massimo del segnale registrato e la concentrazione del pigmento luminescente. In particolare si nota come aumentando il numero di layers, aumenti l'intensità del massimo d'emissione a $\lambda_{\max} = 612$ nm per il complesso [Eu(phen)(tta)₃] e $\lambda_{\max} = 454, 484$ nm per [Ir(F₂ppy)₂(pyrtet-Me)]⁺.

Nel caso di [Eu(phen)(tta)₃], non si osservano interferenze con l'azzurante, e i due apporti risultano perfettamente separati (Figura 41). Diverso è invece il caso di [Ir(F₂ppy)₂(pyrtet-Me)]⁺, che sebbene emetta nella regione del blu, area influenzata dalla presenza dell'azzurante ottico, riesce a distinguersi da esso: dallo spettro di emissione riportato in Figura 42, si notano i due massimi innalzarsi in modo definito dal segnale dell'azzurante.

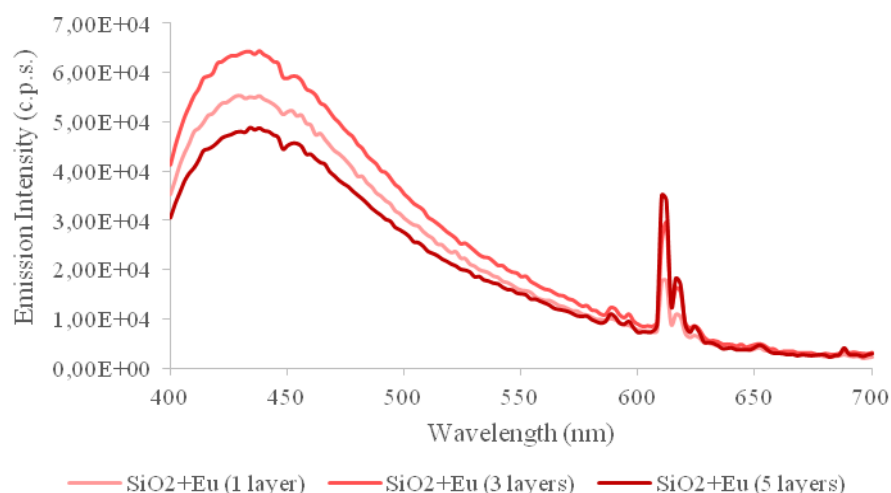


Figura 41: Spettro di emissione del substrato rivestito per foulardaggio con SiO_2 e $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$.

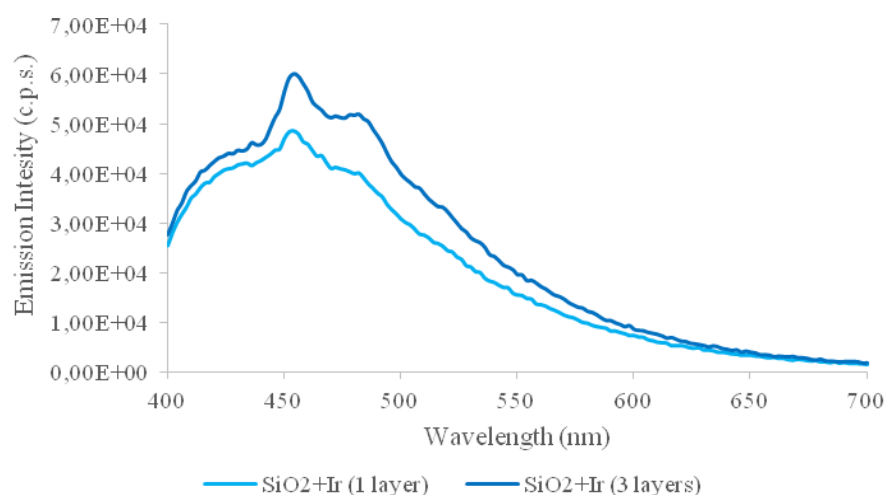


Figura 42: Spettro di emissione del substrato rivestito con SiO_2 e $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$.

Andando ad osservare direttamente al SEM-FEG i tessuti si può notare un vero e proprio rivestimento della fibra da parte della silice con complesso (Figura 43 e 44). Confrontando la fibra non trattata con quella successiva alla deposizione di tre layers di nanosol, si osserva il rivestimento delle singole fibre ed un accumulo negli spazi intrafibrili. Inoltre, aumentando l'ingrandimento, è possibile distinguere le singole nanoparticelle di silice colloidale andate ad aggregarsi dopo il trattamento di *curing* a seguito del foulardaggio.

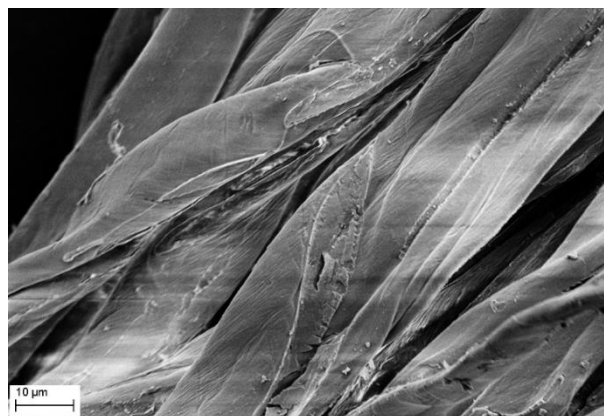


Figura 43: Struttura della fibra cellulosa prima del trattamento.

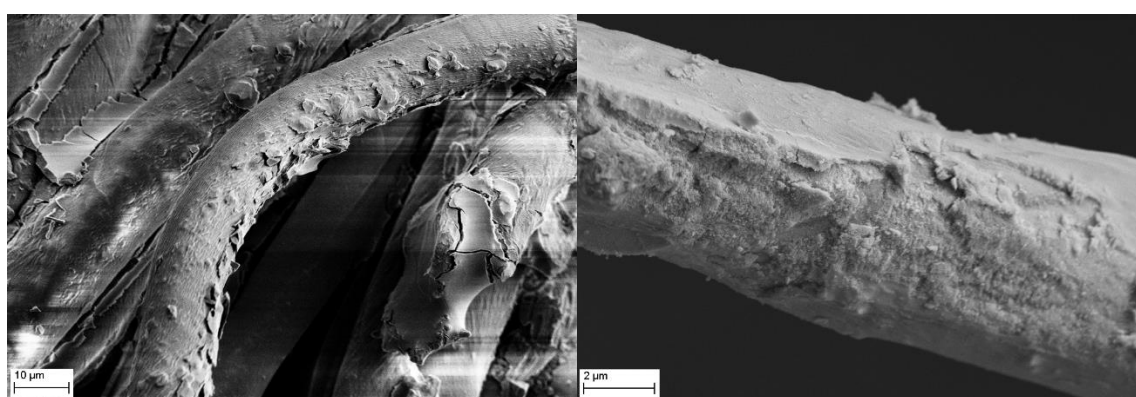


Figura 44: (sx) Fibre in seguito a rivestimento per foulardaggio con 3 strati di silice e complesso, (dx) dettaglio della singola fibra rivestita.

Ottenuti i campioni si procede con i test di rilascio, per studiarne l'aderenza del nanosol al supporto e quantificarne quindi la perdita in peso, così da simulare in prima approssimazione i lavaggi che subisce il tessuto in fase d'utilizzo.

Si è andato a valutare il rilascio sia in condizioni statiche sia dinamiche, lasciando quindi in un caso che si raggiungesse l'equilibrio con la soluzione di lavaggio e nell'altro sottoponendo i campioni ad ultrasuoni.²² Lo studio ha considerato entrambi i sistemi LUDOX[®] HS/complessi [Eu(phen)(tta)₃] e [Ir(F₂ppy)₂(pyrtet-Me)]⁺.

Per quanto riguarda il sistema LUDOX[®] HS/ Eu(phen)(tta)₃, si può notare che, al termine dei test di rilascio statico effettuati sul campione di tessuto trattato con 3 layers di nanosol, si registrano perdite percentuali in SiO₂ compresi tra 0,2 e 1,43 (valore di rilascio all'equilibrio), mentre la perdita in ppm di Eu(III) è pari a 0, a riprova dell'efficacia del trattamento di micronizzazione (Tabella 9). Nei test di rilascio dinamico effettuati sul sistema LUDOX[®] HS/ [Eu(phen)(tta)₃], si nota come la percentuale di SiO₂

persa aumenti, a parità di numero di lavaggi, al solo aumentare dei layers di nanosol adesi al substrato, dove la quantità di silice rilasciata raggiunge l'1,43% (Tabella 9, Figura 45); come discusso in precedenza, questo valore è giustificabile prendendo in considerazione la minor adesione tra tessuto e nanosol all'aumentare dei layers depositati, a seguito delle minori interazioni tra i gruppi idrossilici di polisilossano terminali delle nanoparticelle con i gruppi –OH delle fibre di cotone.

Tabella 8: Valori medi di rilascio dinamico ottenuti da una media su sei campioni impregnati con silice e $[Eu(phen)(tta)_3]$.

N° layers	N° lavaggi	ppm Si (251 nm)	ppm Eu (420 nm)	% persa SiO ₂	% persa SiO ₂ totale	% persa Eu
1	1	0,42	0,00	0,32	0,86	-
	2	0,34	0,00	0,28		-
	3	0,33	0,00	0,26		-
3	1	2,33	0,00	0,64	5,45	-
	2	3,01	0,00	0,83		-
	3	1,57	0,00	0,43		-
5	1	8,12	0,01	1,43	10,09	> 0,001
	2	1,82	0,00	0,32		-
	3	2,85	0,00	0,51		-

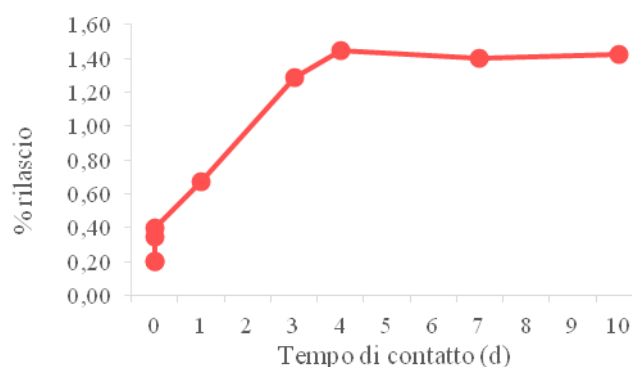


Figura 45: Diagramma del test di rilascio statico per campioni a tre strati di silice e $[Eu(phen)(tta)_3]$.

Tabella 9: Valori rilascio statico ottenuti da campioni a tre strati di silice e [Eu(phen)(tta)₃].

Tempo	ppm Si (251 nm)	ppm Eu (420 nm)	% persa SiO ₂	% persa Eu
<i>1 ora</i>	2,12	0,00	0,20	-
<i>2 ore</i>	2,09	0,00	0,20	-
<i>3 ore</i>	3,60	0,00	0,35	-
<i>4 ore</i>	4,11	0,00	0,40	-
<i>1 giorni</i>	7,00	0,00	0,67	-
<i>3 giorni</i>	13,40	0,00	1,29	-
<i>4 giorni</i>	15,03	0,00	1,44	-
<i>7 giorni</i>	14,55	0,00	1,40	-
<i>10 giorni</i>	14,84	0,00	1,43	-

Sulla scorta dei risultati ottenuti per [Eu(phen)(tta)₃], i test di rilascio dinamico su tessuti trattati con LUDOX[®] HS/ [Ir(F₂ppy)₂(pyrtet-Me)]⁺ sono stati effettuati solo per campioni sottoposti a ceramizzazione con 1 e 3 layers di nanosol. Non si riscontrano perdite percentuali in Ir(III), mentre la % di SiO₂ rilasciata si attesta a valori compresi tra 0,9 – 3,6% (Tabella 10), confermando anche in questo caso l’efficacia di adesione del complesso di Ir(III) sulla silice. I test di rilascio statico evidenziano una perdita in SiO₂ compresa tra 0,4 e 1,64% nell’arco di 10 giorni (Tabella 11, Figura 46), ma anche in questo caso non si riscontrano tracce di Ir(III) in soluzione.

Tabella 10: Valori medi di rilascio dinamico ottenuti da una media su sei campioni impregnati con silice e [Ir(F₂ppy)₂(pyrtet-Me)]⁺.

N° layers	N° lavaggi	ppm Si (251 nm)	ppm Ir (212 nm)	% persa SiO ₂	% persa totale SiO ₂	% persa Ir
1	1	0,32	0,00	0,12	0,94	-
	2	1,39	0,00	0,54		-
	3	0,47	0,00	0,18		-
3	1	3,20	0,00	0,37	3,68	-
	2	2,31	0,00	0,26		-
	3	3,12	0,00	0,36		-

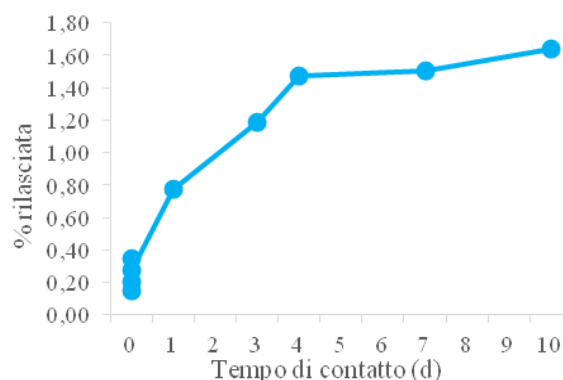


Figura 46: Diagramma del test di rilascio statico per campioni a tre strati impregnati con silice e complesso di $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-me})]^+$.

Tabella 11: Valori di rilascio statico ottenuti da campioni a tre strati impregnati con silice e $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-me})]^+$.

Tempo	ppm Si (251 nm)	ppm Ir (212 nm)	% persa SiO_2	% persa Ir
1 ora	1,31	0,00	0,14	-
2 ore	1,87	0,00	0,21	-
3 ore	3,13	0,00	0,35	-
4 ore	2,48	0,00	0,27	-
1 giorni	7,01	0,00	0,77	-
3 giorni	10,76	0,00	1,19	-
4 giorni	13,37	0,00	1,48	-
7 giorni	13,63	0,00	1,50	-
10 giorni	14,83	0,00	1,64	-

I risultati ottenuti dai test, statici e dinamici, effettuati sui campioni LUDOX[®] HS/ $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$ e LUDOX[®] HS/ $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$ suggeriscono come il trattamento dinamico sia notevolmente più distruttivo nei confronti del campione in analisi. A fronte di una perdita percentuale nulla per quanto riguarda i complessi utilizzati come traccianti, si osserva invece come la quantità di SiO_2 persa aumenti all'aumentare dei layers depositati, così come confermato anche dalle immagini di un campione ottenute al microscopio, in seguito al trattamento dinamico. Si osserva, infatti, la disgregazione dello strato di *coating*, visivamente più frastagliato (Figura 47).

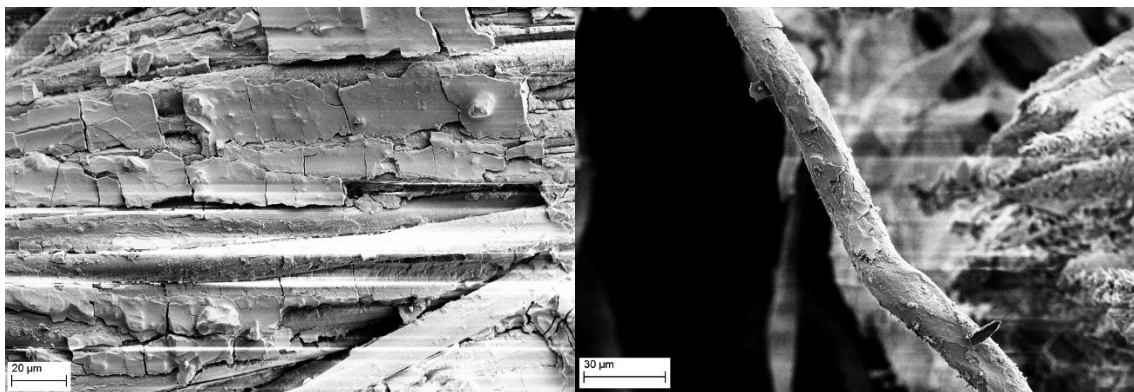


Figura 47: (sx) Fibre in seguito a rivestimento per foulardaggio con 3 strati dopo tre lavaggi in ultrasuoni, (dx) dettaglio della singola fibra.

Una volta valutata la resistenza dei campioni di tessuto ingegnerizzati, nell'intento di estendere l'applicabilità dei sistemi nanometrici LUDOX[®] HS/ [Eu(phen)(tta)₃] e LUDOX[®] HS/ [Ir(F₂ppy)₂(pyrtet-Me)]⁺, si è quindi indagata l'interazione di questi con fasi antibatteriche attive a base nanoparticelle di argento e rame (AgNPs o CuONPs), così da aggiungere un tracciante facilmente rilevabile grazie alle sue proprietà luminescenti.

Funzione antibatterica

Allo stato dell'arte, uno dei problemi legati all'uso di antibatterici nanometrici risulta la tracciabilità, e di conseguenza, nel caso di adesione su supporto tessile, l'identificazione qualitativa del mantenimento delle proprietà antibatteriche a seguito dei lavaggi.

L'aggiunta della fase attiva a base di nanoparticelle di argento o rame (AgNPs o CuONPs) al sistema LUDOX[®] HS/ [Eu(phen)(tta)₃] può avvenire per via diretta o in fase colloidale, miscelando le nanoparticelle con SiO₂, o per via sintetica realizzando strutture *core-shell* attraverso la nucleazione di una delle due fasi sull'altra.

Si procede quindi analizzando i campioni di tessuto ingegnerizzati con la fase mista, valutandone poi il comportamento ed il mantenimento della luminescenza che può essere inficiato dalla presenza della fase antibatterica, nonché la stabilità di tutte le fasi presenti a seguito dei trattamenti di lavaggio. Una volta identificati i campioni più promettenti, vengono testate le proprietà antibatteriche.

Caratterizzazione delle funzioni attive e loro funzionalizzazione

Nanoparticelle di Ag

Con l'intento di determinarne il diametro idrodinamico, le AgNPs di sintesi sono analizzate mediante Dynamic Light Scattering (DLS) (Tabella 12). Le AgNPs presentano bassi valori di potenziale zeta, originando tuttavia una sospensione colloidale molto stabile a causa della presenza dell'agente chelante polivinilpirrolidone (PVP). La carica negativa complessiva del sistema è dovuta alla presenza di gluconato, dovuto all'ossidazione del glucosio, che viene aggiunto come riducente nella reazione di sintesi delle stesse.

Tabella 12: Proprietà colloidali delle NPs di Argento disperse in acqua distillata alla concentrazione di 0,01% wt.

Campione	pH	Diametro STEM (nm)	Potenziale Zeta (mV)
AgNPs	4,2	34 ± 2	-12,5 ± 1,1

L'analisi allo spettrofotometro mostra il massimo relativo alla risonanza plasmonica superficiale (SPR), caratteristico dell'argento nanometrico, a $\lambda = 405$ nm (Figura 48), in accordo con i dati riportati in letteratura per AgNPs sferiche.²³

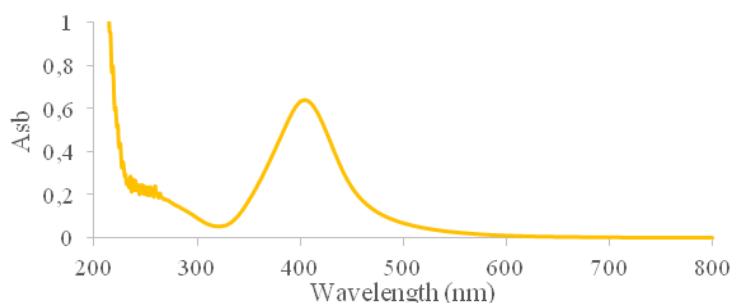


Figura 48: Analisi in assorbanza allo spettrofotometro del campione di AgNPs diluito allo 0,001% wt.

L'analisi al SEM-FEG mediante rivelatore in trasmissione STEM mostra la dimensione e la morfologia reali delle nanoparticelle ottenute. Le AgNPs appaiono di forma rotonda raggruppate in piccoli agglomerati (Figura 49) e con un diametro reale medio di $16 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ (Figura 50).

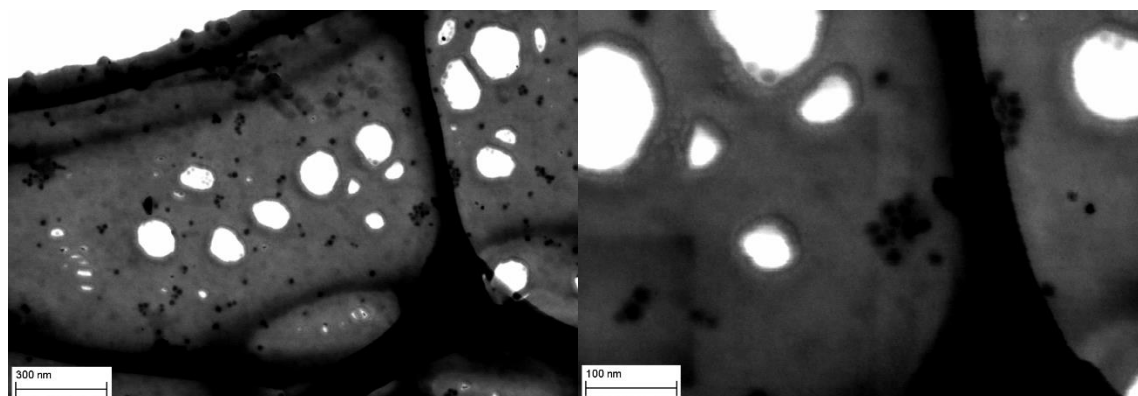


Figura 49: Immagini allo STEM delle nanoparticelle di Ag.

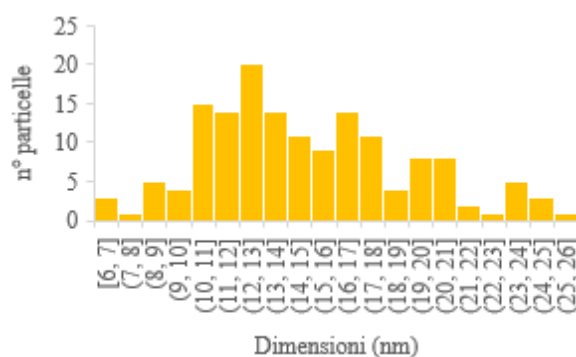


Figura 50: Distribuzione granulometrica ottenuta da analisi d'immagine mediante STEM per 150 particelle.

Inizialmente si considera la via più semplice di coagulazione eterogenea tra la fase tracciante, costituita da silice LUDOX[®] HS e [Eu(phen)(tta)₃], e quella antibatterica data dalla sospensione colloidale di AgNPs. Si ottengono due sospensioni di confronto: Mix 1 (AgNPs 0,25% wt e SiO₂+ [Eu(phen)(tta)₃] 1,5% wt) e Mix 2 (AgNPs 0,01% wt e SiO₂+ [Eu(phen)(tta)₃] 2,94% wt). Dall'analisi al DLS, si può notare un aumento del diametro idrodinamico, dovuto, in prima battuta, alle interazioni AgNPs e silice LUDOX[®] HS/ [Eu(phen)(tta)₃] (Tabella 13, Figura 51). In particolare per Mix 1 si registra un valore medio di diametro idrodinamico inferiore rispetto al Mix 2, che però presenta valori di PZ più stabili del primo. Dall'analisi spettrofotometrica, eseguita su i mix, opportunamente diluiti in modo da mantenere costante la concentrazione di Ag allo 0,01% wt per tutti i campioni, si osserva il caratteristico massimo compreso tra 400-410 nm, a riprova dell'invarianza delle proprietà ottiche dell'argento (Figura 52).

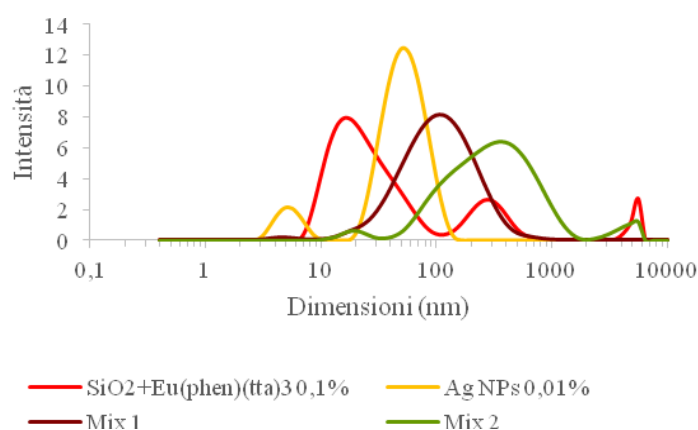


Figura 51: Distribuzione dimensionale dei diametri idrodinamici.

Tabella 13: comportamento colloidale delle due fasi prese singolarmente ed in seguito a mix (la concentrazione di AgNPs da solo e in mix è sempre di 0,001%wt).

Campione	pH	Dimensioni DLS (nm)	Potenziale Zeta (mV)
AgNPs	4,2	34 ± 2	-12,5 ± 1,1
[Eu(phen)(tta) ₃] + SiO ₂ Ludox HS (1:1000) 0,1% wt	3,5	19 ± 1	-21,6 ± 1,8
Mix 1	4,5	74 ± 1	-15,4 ± 0,4
Mix 2	6,1	202 ± 13	-25,3 ± 0,4

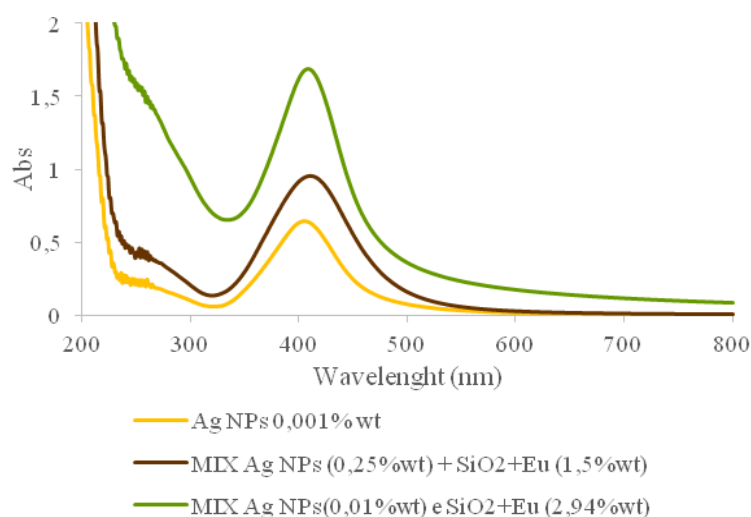


Figura 52: Spettro eseguito con analisi allo spettrofotometro.

In seguito ad un confronto qualitativo effettuato con la lampada UV, si è osservato come il Mix 2 mantenga inalterate le proprietà di emissione, mentre il Mix 1 perde la luminescenza rossa caratteristica di $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$, fenomeno riconducibile ad effetti combinati di *quenching* e di concentrazione delle AgNPs.

Ingegnerizzazione con NPs di Ag rivestite via Stöber

L'ingegnerizzazione delle nanoparticelle di Ag con silice e complessi traccianti è stata sviluppata anche mediante processo Stöber. Dalla caratterizzazione delle AgNPs si identificano nanosol stabili (vedi valori di PZ) con diametro dimensionale circa costanti, in funzione del intorno chimico considerato (Tabella 14). In seguito ad analisi SEM-FEG, si può osservare una distribuzione dimensionale molto ristretta ed un diametro reale di $58 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ (Figura 53 e Figura 54). Ponendo sotto lampada UV il campione costituito da AgNPs, silice LUDOX[®] HS e $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$, si osserva però uno spegnimento della luminescenza, sia in mezzo organico (SDL-Eu-Ag-E, Tabella 14) che inorganico (SDL-Eu-Ag-W, Tabella 14).

Tabella 14: tabella di caratterizzazione al DLS dei nano-sol ottenuti per via chimica e dispersi in etanolo (SDL-Eu-Ag-E) e in acqua distillata (SDL-Eu-Ag-W), tutti i campioni analizzati sono alla concentrazione di 0,1% wt.

Campione	pH	Diametro DLS (nm)	Potenziale Zeta (mV)
SDL-Eu-Ag-E	8,7	164 ± 1	$-35,1 \pm 0,3$
SDL-Eu-Ag-W	7,2	112 ± 3	$-28,8 \pm 1,7$

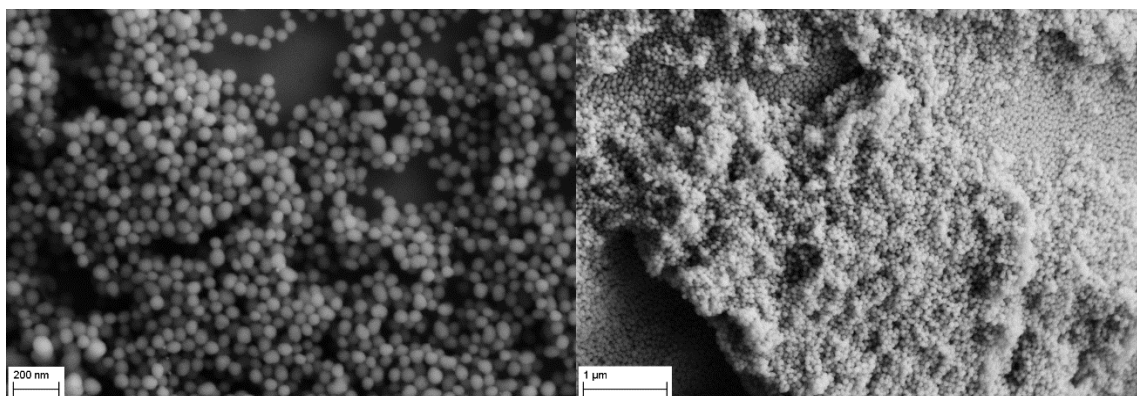


Figura 53: Immagini al SEM-FEG a diverso ingrandimento dei micronizzati ottenuti.

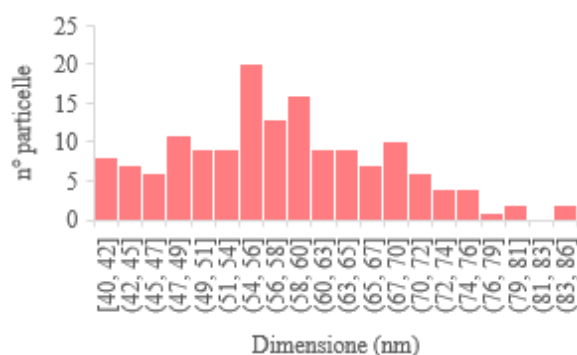


Figura 54: Distribuzione granulometrica ottenuta da analisi d'immagine allo S-TEM per 150 particelle.

Sintesi a core-shell di NPs di Ag su SiO₂ e complesso Eu(phen)(tta)₃

La sintesi *core-shell* prevede la nucleazione delle AgNPs su nuclei di silice LUDOX[®] HS e [Eu(phen)(tta)₃]. Nel primo caso, Sintesi 1 (Ag 0,25% wt e SiO₂ con complesso 1,5% wt), così come riscontrato per il Mix 1 descritto precedentemente, si ottiene una soluzione giallo scura non luminescente. Si ritenta la sintesi, variando però la concentrazione di argento sino a valori pari a 0,01% wt (Sintesi 2 e 3). La Sintesi 2 prevede 3 minuti di reazione a 70°C, tempo che risulta insufficiente per la nucleazione ed accrescimento delle AgNPS; al termine, la soluzione ha colore bianco. Nella Sintesi 3, si prolunga il tempo di reazione a 3 ore, sempre a 70°C; al termine, la soluzione assume una colorazione viola.

Dalle immagini ottenute al microscopio elettronico (Figura 55) si nota come solo alcuni grani di SiO₂ presentino un guscio esterno di fase antibatterica attiva, motivo per cui la distribuzione granulometrica riscontrata in seguito alle analisi al DLS è ampia (Figura 56 e 57).

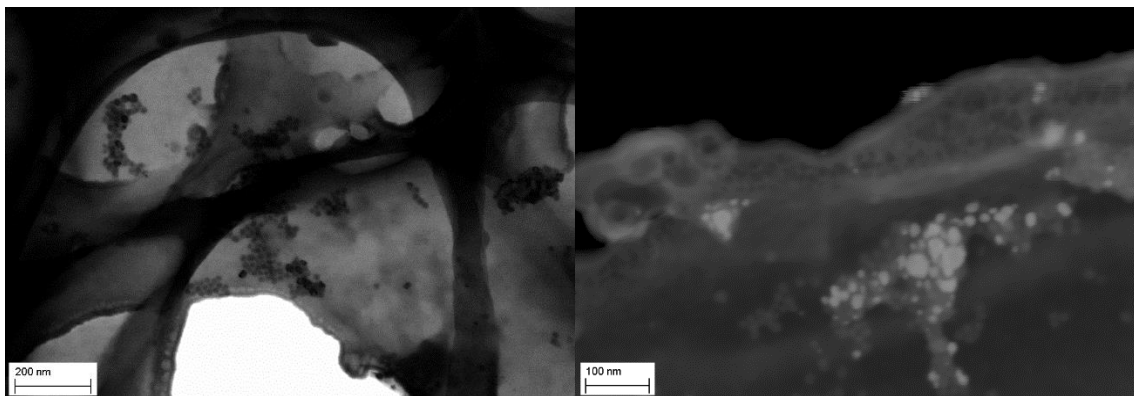


Figura 55: Immagini STEM a diverso ingrandimento dei sistemi a core-shell rivestiti d'argento (sintesi 1).

Tutti i sistemi mantengono PZ negativi, indice di sistemi comunque stabili nel tempo (Tabella 15). Gli spettri di assorbimento delle soluzioni colloidali, però, non presentano più il massimo di caratteristico relativo alle AgNPs, in favore di profili allargati compresi tra 350 nm e 600 nm (Figura 58), indice di una mancata formazione delle nanoparticelle stesse. Le stesse considerazioni possono essere fatte in seguito alle misure effettuate allo spettrofluorimetro, dai i cui profili non si rileva più alcuna emissione da parte del complesso [Eu(phen)(tta)₃].

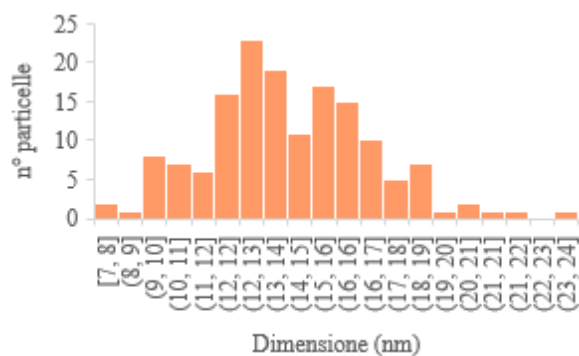


Figura 56: Distribuzione granulometrica ottenuta da analisi d'immagine allo S-TEM per 150 particelle.

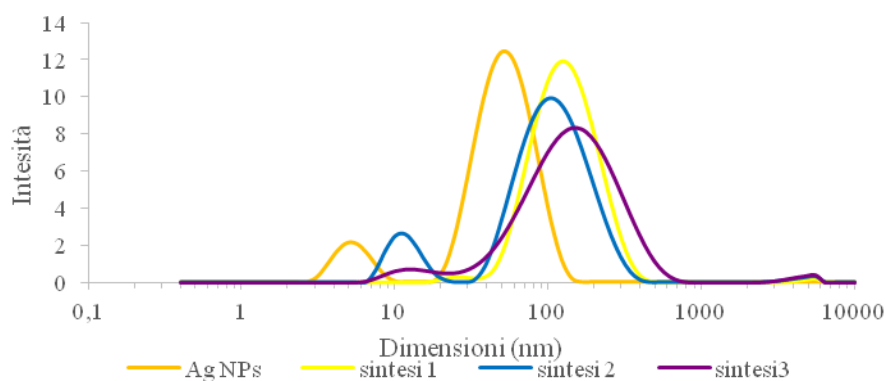


Figura 57: Distribuzione dimensionale delle sospensioni colloidali.

Tabella 15: Comportamento colloidale delle NPs di Ag e delle sintesi (tutti i campioni sono analizzati ad una concentrazione dell'argento di 0,01% wt).

Campione	pH	Diametro DLS (nm)	Potenziale Zeta (mV)
AgNPs	4,2	34 ± 2	-12,5 ± 1,1
Sintesi 1	6,0	110 ± 1	-24,8 ± 0,4
Sintesi 2	7,7	67 ± 1	-39,6 ± 0,8
Sintesi 3	7,5	102 ± 2	-37,0 ± 0,6

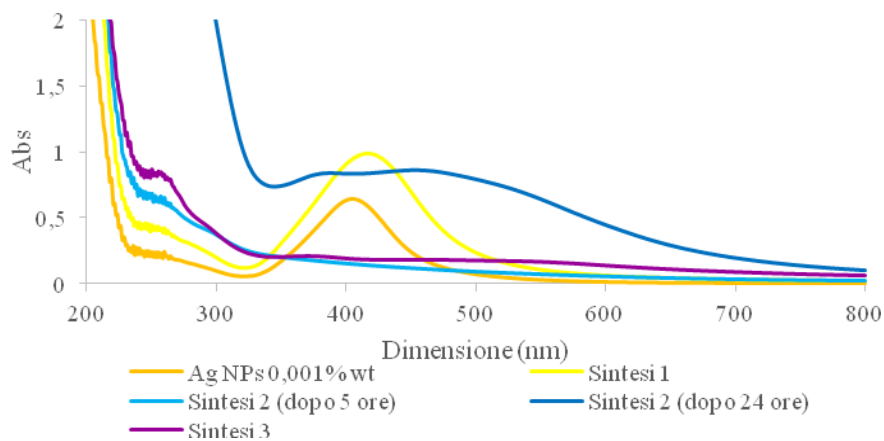


Figura 58: Spettro di assorbimento effettuato allo spettrofotometro dei campioni opportunamente diluiti (si considera una concentrazione di 0,001% wt per l'argento).

Per tutti questi motivi, la sintesi *core-shell* non è applicabile per la successiva ingegnerizzazione dei sistemi studiati, probabilmente in seguito alla presenza di agenti riducenti impiegati e dell'ambiente di reazione della sintesi stessa (Tabella 16), che

favoriscono il processo $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{Eu(II)}$, specie non emissiva, oltre a motivi dovuti alla nucleazione in situ delle AgNPs.

Tabella 16: Potenziali standard di riferimento di ossidoriduzione.

Reazione	Potenziale (V)
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$	0,80
$\text{Glucosio} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Gluconato}$	0,30
$\text{Gluconato} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Glucosio} + \text{H}_2\text{O}$	0,05
$\text{Eu}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$	-0,36

In particolare, la perdita delle proprietà di luminescenza del sistema sintetizzato con metodologia *core-shell* potrebbe essere imputabile a vari fattori:

- la sintesi in situ di AgNPs favorisce processi redox a carico del centro metallico, che si riduce più facilmente ad Eu(II), specie non emissiva. La fase di accrescimento delle NPs comporta una variazione del potenziale delle stesse da 0,8 V a 0,45 V.³¹ Questo fenomeno non si verifica nei sistemi di coagulazione eterogenea in quanto le AgNPs sono sintetizzate a parte ed inserite successivamente;
- alla base delle proprietà antibatteriche delle AgNPs risiedono sempre processi ossidoriduttivi, che potrebbero interferire con il complesso di Eu(III).

Sulla base delle considerazioni elencate, nel tentativo di comprendere il motivo dello spegnimento del sistema, sono state eseguite due prove distinte. Nella prima, sono state poste a contatto AgNPs ed il complesso $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$. Al termine non si ha perdita della caratteristica emissione rossa del complesso lantanoideo; la seconda prova effettuata invece è volta a comprendere le interazioni tra silice LUDOX HS ed argento, e come queste possano interferire con le proprietà fotoemittive del complesso di Eu(III).

Si sono posti in soluzione ioni Ag^+ sotto forma di AgNO_3 , addizionati in un caso con il solo complesso, e nell'altro con $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$ e silice LUDOX HS. Ponendo sotto agitazione meccanica al ball-milling per 24 ore i sistemi, si registra l'assenza di emissione dal sistema composto da silice HS, $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$ ed Ag^+ , mentre la sospensione $\text{Ag}^+ [\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$ mantiene un'emissione rossa. La silice quindi gioca un ruolo determinante come *quencher* della luminescenza del complesso lantanoideo in

presenza di argento.^{32,33,34} Un'ulteriore ipotesi emerge considerando la possibilità che l'eurobio espanda la sua sfera di coordinazione, legandosi alla silice, che potrebbe agire come *quencher* del processo di sensitizzazione che sta alla base della luminescenza dei lantanidi. Si identifica quindi come campione ottimale quello alla concentrazione di 2,94% wt SiO₂ e complesso (rapporto 1000:1) e 0,01% wt di AgNPs. Nonostante l'ottimizzazione delle concentrazioni, la presenza dell'argento nanometrico, anche a basse concentrazioni, riduce l'emissione del complesso di eurobio assorbendone parzialmente l'emissione (Figura 59, 60). La successiva fase di caratterizzazione su tessuti viene comunque eseguita, nell'ottica di applicazioni con durata ridotta in termini temporali.

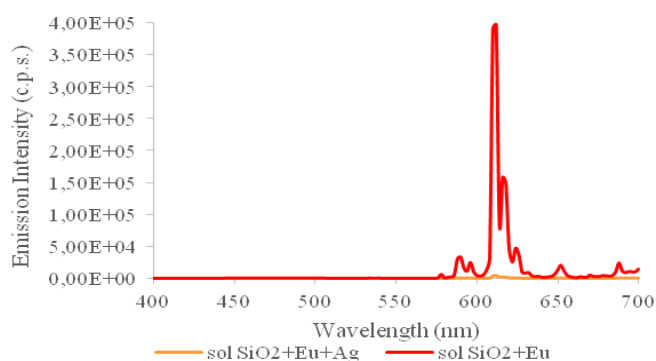


Figura 59: Spettro in emissione del sol in presenza ed in assenza di nanoparticelle di argento.

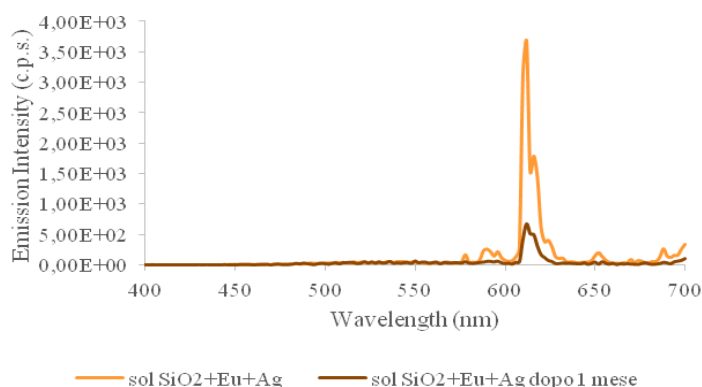


Figura 60: Spettro di emissione del sol, silice [Eu(phen)(tta)₃], ingegnerizzato con AgNPs analizzato fresco e dopo 1 mese.

Nanoparticelle di CuO

Oltre all'argento un'altra fase antibatterica inorganica utilizzata industrialmente è l'ossido rameico, CuO. La scelta del CuO come fase attiva è dettata dallo stato d'ossidazione del centro metallico, il quale in tali condizioni non riesce ad ossidarsi ulteriormente, impedendo la riduzione dell'Eu(III) e in linea teorica mantenere invariata la luminescenza.

La polvere di CuO commerciale ha un diametro medio di 15 nm, ma data la sua tendenza ad aggregarsi, dalle analisi al DLS e STEM si ottiene un diametro medio compreso tra 13 nm \pm 8 nm (Tabella 17, Figura 61).

Tabella 17: Analisi al DLS per una campione di CuO diluito in acqua MilliQ (0,1 mg/mL).

Campione	pH	Diametro TEM (nm)	Potenziale Zeta (mV)
CuONPs	6,4	330 \pm 19	+34,9 \pm 0,9

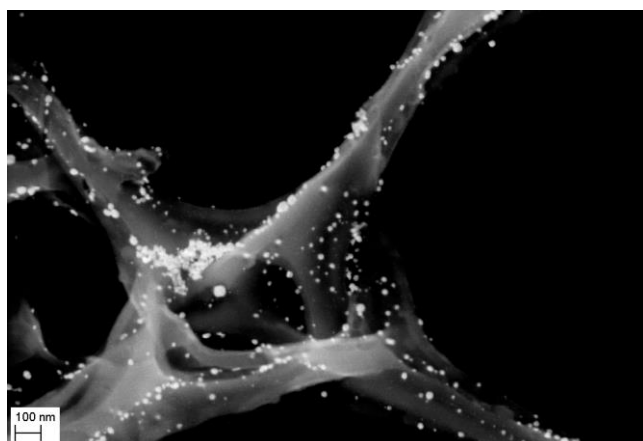


Figura 61: Immagine STEM delle nanoparticelle di CuO.

Coagulazione eterogenea in presenza di CuONPs

La coagulazione eterogenea delle CuONPs viene effettuata aggiungendo la polvere nanometrica di nanoparticelle al sistema composto da silice colloidale e [Eu(phen)(tta)₃]. Al termine dell'agitazione al ball-milling per 24 ore, il sistema risulta stabile e ben disperso nella silice.

La luminescenza del complesso [Eu(phen)(tta)₃] è tuttavia completamente spenta in quanto, a pH sufficientemente bassi come quelli di lavoro (pH=4), le nanoparticelle di CuO rilasciano ioni Cu(II), noto *quencher* degli stati eccitati (Tabella 18).

Tabella 18: Potenziali standard di riferimento di ossidoriduzione.

Reazione	Potenziale (V)
$Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$	0,342
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0,345
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,521
$Eu^{3+} + e^- \rightarrow Eu^{2+}$	-0,36

Fattore ancora più rilevante, il Cu^{2+} in presenza d'acqua è in grado di formare acquo-complessi a geometria ottaedrica d^9 , che presentano per loro peculiarità una distorsione dei leganti assiali molto accentuata (*Distorsione di Jahn-Teller*). La presenza di tali complessi determina, per loro natura, un forte assorbimento nella banda del visibile, dove emette il complesso lantanoideo. Pertanto l'emissione del complesso di Eu(III) viene assorbita già dalle prime fasi della sintesi.³⁵ L'unione di fase traccianti luminescenti e CuONPs in tali condizioni non è quindi possibile.

Applicazione della funzione antibatterica su substrato

Nell'intento di verificare le proprietà antibatteriche del sistema silice HS/[Eu(phen)(tta)₃]/AgNPs, si è quindi studiato il processo di aggraffaggio supporto, avvenuto come nei casi descritti precedentemente, per *dip-pad-dry-cure*. Inizialmente, la soluzione depositata è costituita da solo argento al 0,01% wt, e in questo caso, si considerano solo campioni con 1 e 3 layers a fronte dei risultati ottenuti in precedenza. A seguito dello studio si osserva una linearità tra percentuale di add-on e numero degli strati depositati (Tabella 19).

Tabella 19: Valore medio calcolato sulla base di sei campioni per strato d'impregnazione di AgNPs.

N° layers	% add-on
1	+0,25 ± 0,03
3	+ 0,85 ± 0,05

Analogamente ai sistemi con silice e complesso, si procede con i test di rilascio statico e dinamico.²² Dai valori registrati, si denota come il trattamento con ultrasuoni risulti più invasivo, ma con perdite percentuali di argento contenute (Tabella 20). Osservando invece i dati ottenuti dal test in condizioni statiche, si può notare come il coating entri quasi subito in equilibrio con l'acqua di rilascio, attestandosi a valori di rilascio del 0,7% wt (Figura 62 e Tabella 21).

Tabella 20: Valori di rilascio dinamico ricavati dalla media di due campioni impregnati con AgNPs allo 0,01% wt.

N° layers	N° lavaggi	ppm Ag (328 nm)	% persa Ag	% persa Ag totale
1	1	0,33	2,28	3,91
	2	0,15	1,02	
	3	0,10	0,70	
3	1	0,46	0,96	3,20
	2	0,18	0,38	
	3	0,13	0,27	

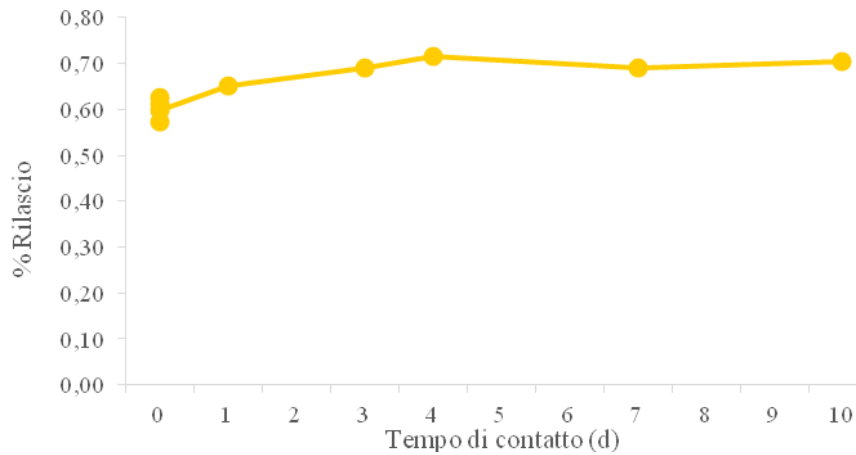


Figura 62: Diagramma del test di rilascio statico per campioni a tre strati impregnati con AgNPs allo 0,01% wt.

Tabella 21: Test di rilascio statico di campioni impregnati con AgNPs al 0,01% wt.

Tempo	ppm Ag (328 nm)	% persa Ag
1 ora	0,44	0,57
2 ore	0,47	0,61
3 ore	0,48	0,62
4 ore	0,46	0,60
1 giorno	0,50	0,65
3 giorni	0,53	0,69
4 giorni	0,55	0,72
7 giorni	0,53	0,69
10 giorni	0,54	0,70

Vista la risposta ottenuta in seguito alla deposizione delle sole AgNPs, si procede allo stesso modo con il Mix 2 ingegnerizzato con silice HS, [Eu(phen)(tta)₃] e AgNPs. Si nota una riduzione dei valori di add-on rispetto a quelli ottenuti per la sola silice più complesso, riduzione giustificabile dalla presenza dell'argento, che sottrae inevitabilmente posizioni utili per l'aggraffaggio della silice sul tessuto. Gli strati successivi tendono ad aderire meglio gli uni agli altri, se confrontati con i valori relativi all'adesione sul supporto stesso, giustificando l'aumento di add-on non proporzionale (Figura 63 e Tabella 22). Osservando le immagini acquisite al SEM-FEG campione a 3 layers, si nota una situazione analoga a quella osservata per la sola silice: la fibra appare completamente rivestita dallo strato di silice, complesso e argento. Non è però possibile distinguere la presenza di argento all'interno della matrice, se non tramite utilizzo di

sonda EDX con la quale viene confermata la sua presenza all'interno del coating (Figura 64 e 65).

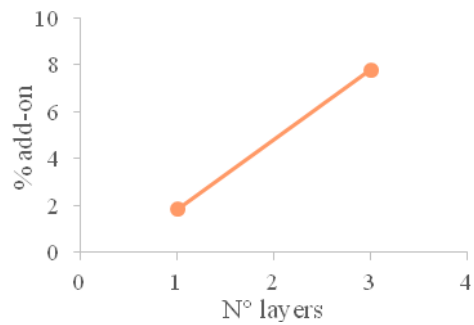


Figura 63: Trend di aumento in peso correlato al numero di strati per campioni impregnati con silice, $[Eu(phen)(tta)_3]$ e argento NPs.

Tabella 22: Valori medi di add-on calcolati sulla base di sei campioni per strato d'impregnazione con silice, $[Eu(phen)(tta)_3]$ e argento NPs.

N° layers	% add-on
1	+ 1,83 ± 0,27
3	+ 7,78 ± 0,33

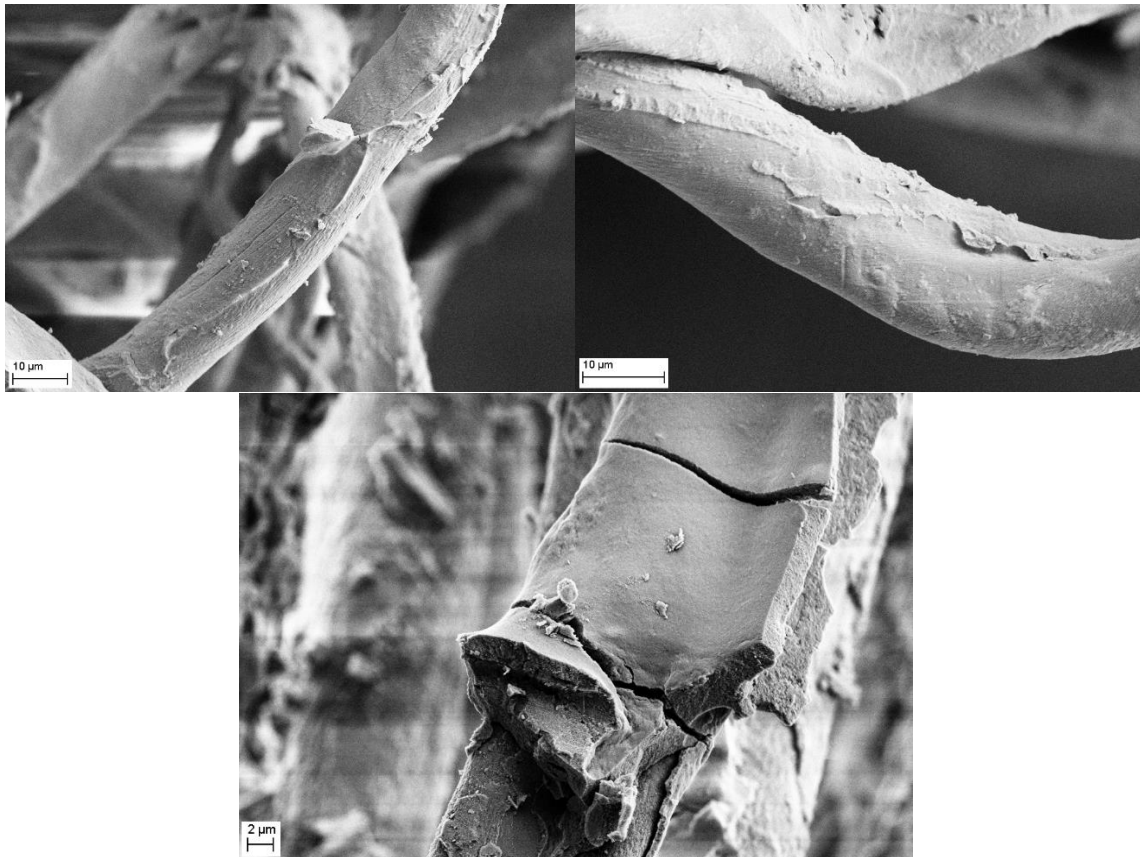


Figura 64: (alto) Fibre in seguito a rivestimento per foulardaggio con 3 strati, (basso) dettaglio della singola fibra rivestita con 3 strati.

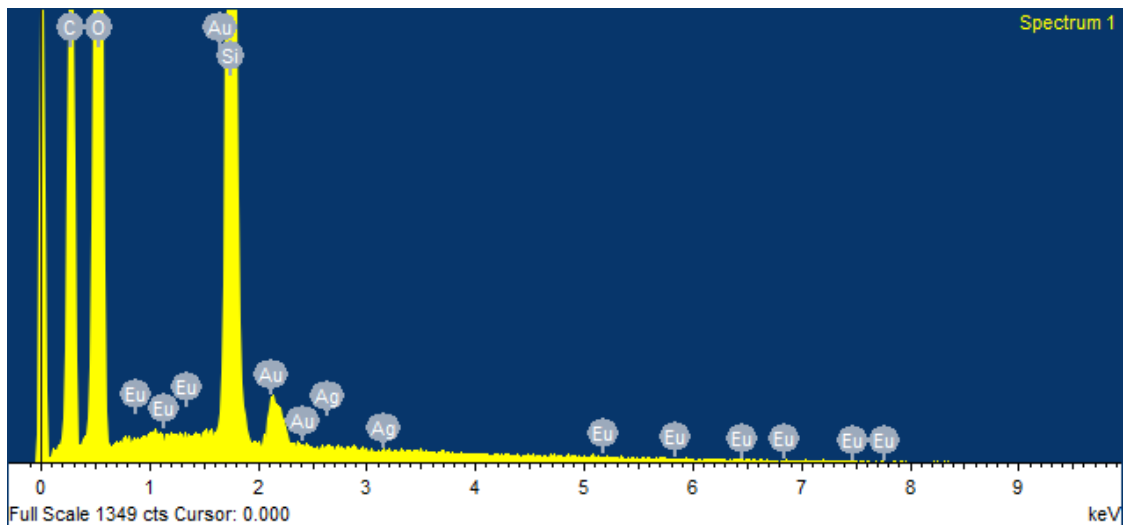


Figura 65: Spettro EDX del tessuto rivestito con tre strati di silice, complesso e nanoparticelle di Ag.

Allo stato solido si presenta la medesima problematica riscontrata in fase sol, ossia una diminuzione di emissione del complesso, imputabile probabilmente ai processi redox. Analizzando i campioni di tessuto allo spettrofluorimetro si nota, per campioni appena sottoposti al processo di *dip-pad-dry-cure*, il consueto mantenimento di una proporzionalità tra numero dei layers ed intensità d'emissione. Trascorsi 30 giorni si verifica una riduzione dell'intensità d'emissione del 30% (Figura 66).

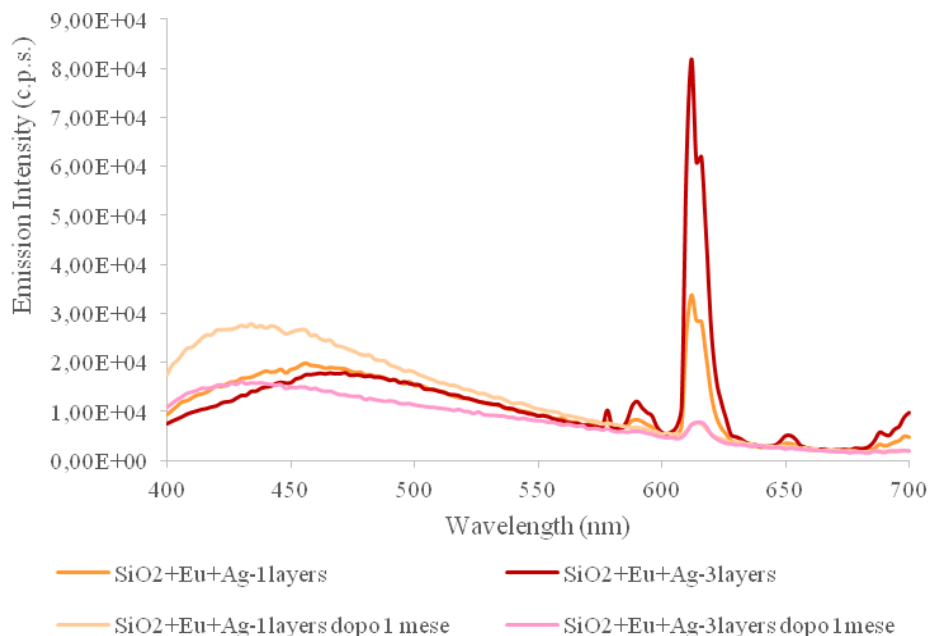


Figura 66: Spettro di emissione dei substrati impregnati con il sistema a tre fasi.

Si procede quindi con i test di rilascio statico e dinamico, ottenuti sempre seguendo le medesime procedure utilizzate per i supporti rivestiti con sola silice e complesso. Dai

valori ottenuti si può osservare una netta riduzione delle percentuali di materiale rilasciato nelle acque (Tabella 23). Considerevole è inoltre la riduzione della percentuale di silice rilasciata nei test dinamici rispetto al sistema con solo il complesso, per 3 layers si passa da perdite medie di peso di circa 4,50% a 0,05%. Allo stesso modo, confrontando i valori percentuali di perdita d'argento, si nota come questi siano molto inferiori rispetto a quelli registrati in presenza di sole AgNPs (3 layers: da -3,20% wt a -0,38% wt).

Tabella 23: Valori medi di rilascio dinamico ottenuti da una media su sei campioni.

N° layers	N° lavaggi	ppm Ag (328 nm)	ppm Si (251 nm)	ppm Eu (420 nm)	% persa Ag	% persa Ag totale	% persa SiO ₂	% persa SiO ₂ totale	% persa Eu
1	1	0,15	2,14	0,01	0,19		0,02		-
	2	0,11	2,04	0,01	0,14	0,45	0,02	0,06	-
	3	0,09	1,75	0,01	0,12		0,02		-
3	1	0,63	11,39	0,01	0,19		0,03		-
	2	0,37	11,17	0,01	0,11	0,38	0,03	0,05	-
	3	0,26	5,00	0,01	0,08		0,01		-

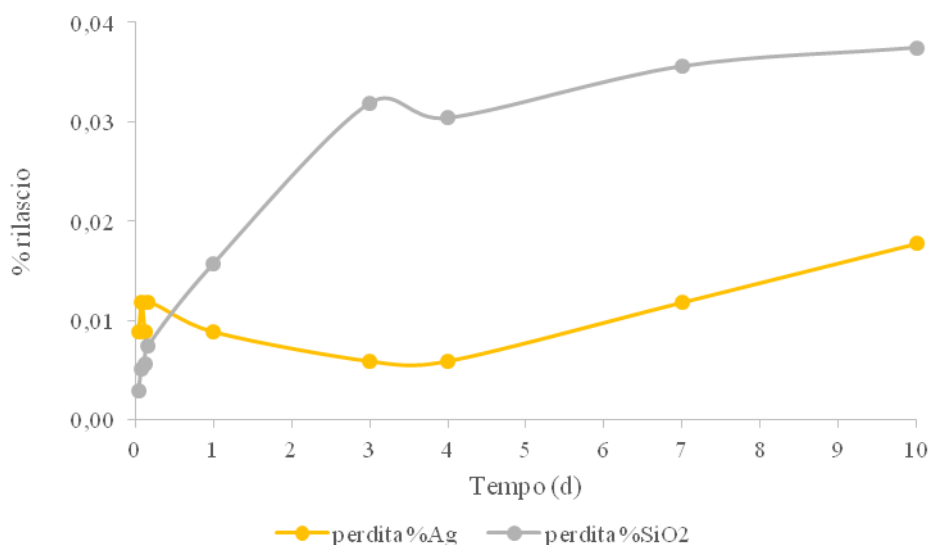


Figura 67: Diagramma del test di rilascio statico per campioni a tre strati impregnati con il Mix 2.

Confrontando invece i valori ottenuti per i test di rilascio statico, si può notare come l'argento entri in equilibrio con le acque di rilascio sin da subito, mantenendosi sempre su valori di perdita in peso inferiori al 0,02% wt (Figura 67 e Tabella 24).

Tabella 24: Valori rilascio statico ottenuti da campioni a tre strati per il sistema a tre fasi antibatterico.

Tempo	ppm Ag (328 nm)	ppm Si (251 nm)	ppm Eu (420 nm)	% persa Ag	% persa SiO ₂	% persa Eu
<i>1 ora</i>	0,03	1,34	0,00	0,01	0,00	-
<i>2 ore</i>	0,04	2,38	0,00	0,01	0,01	-
<i>3 ore</i>	0,03	2,59	0,00	0,01	0,01	-
<i>4 ore</i>	0,04	3,45	0,00	0,01	0,01	-
<i>1 giorni</i>	0,03	7,24	0,00	0,01	0,02	-
<i>3 giorni</i>	0,02	14,67	0,00	0,01	0,03	-
<i>4 giorni</i>	0,02	13,99	0,00	0,01	0,03	-
<i>7 giorni</i>	0,04	16,38	0,00	0,01	0,04	-
<i>10 giorni</i>	0,06	17,24	0,00	0,02	0,04	-

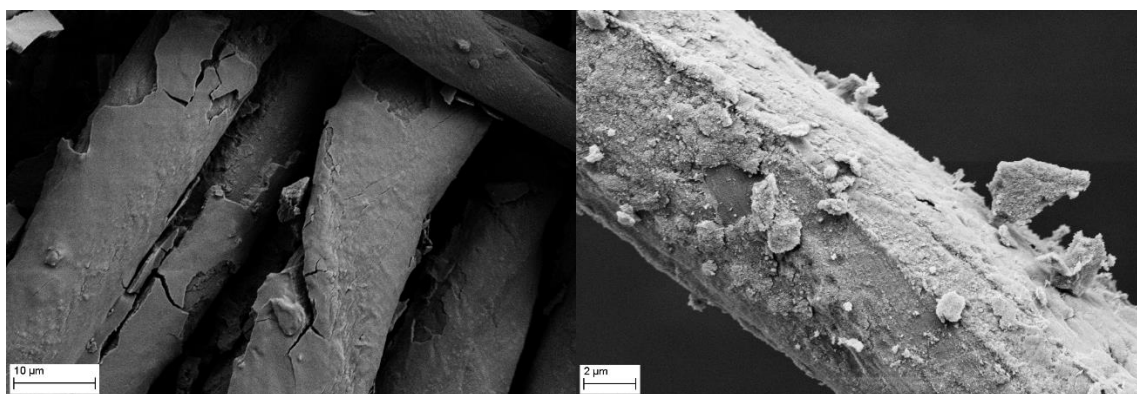


Figura 68: (sx) Fibre in seguito a rivestimento per foulardaggio con 3 strati dopo tre lavaggi in ultrasuoni, (dx) dettaglio della singola fibra rivestita con 3 strati dopo tre lavaggi in ultrasuoni.

Valutazione dell'attività antibatterica

La formazione dell'ossigeno di singoletto $^1\text{O}_2$, è una caratteristica peculiare dei complessi organometallici fosforescenti. La fosforescenza che si origina è caratterizzata da una molteplicità di spin di tripletto: tale fenomeno radiativo viene spento dall'ossigeno, che nella sua forma più comune si trova allo stato di tripletto. Tale processo porta alla formazione di $^1\text{O}_2$, specie altamente tossica nei confronti di organismi cellulari. Un metodo per determinare l'effettiva formazione di ossigeno di singoletto consiste nel monitorare la presenza di eventuali emissioni centrate a 1270 nm.³⁶ Per via indiretta si può anche verificare lo spegnimento della fosforescenza operato dall'ossigeno di tripletto analizzando soluzioni in presenza o in assenza di ossigeno disciolto. Trattandosi di una valutazione in presenza ed in assenza di ossigeno, è possibile eseguire il degassaggio solo sulle sospensioni colloidali e non sui substrati impregnati.

L'identificazione del massimo d'emissione caratteristico dell'ossigeno di singoletto risulta difficile a causa della presenza di acqua distillata impiegata come solvente e problemi relativi all'autospegnimento dell'emissione dovuto all'elevata concentrazione del complesso.

Una stima indiretta dell'emissione di ossigeno di singoletto viene effettuata valutando lo spettro nella regione visibile del sistema silice HS e complesso $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$. Confrontando gli spettri del sistema, prima e dopo degassaggio con argon (Figura 69), si osserva l'atteso aumento d'intensità di emissione. Lasciando poi il campione esposto all'aria per 15 minuti, si osserva una progressiva riduzione d'intensità d'emissione dovuta allo spegnimento della fosforescenza operato dall'ossigeno di tripletto presente nell'atmosfera.

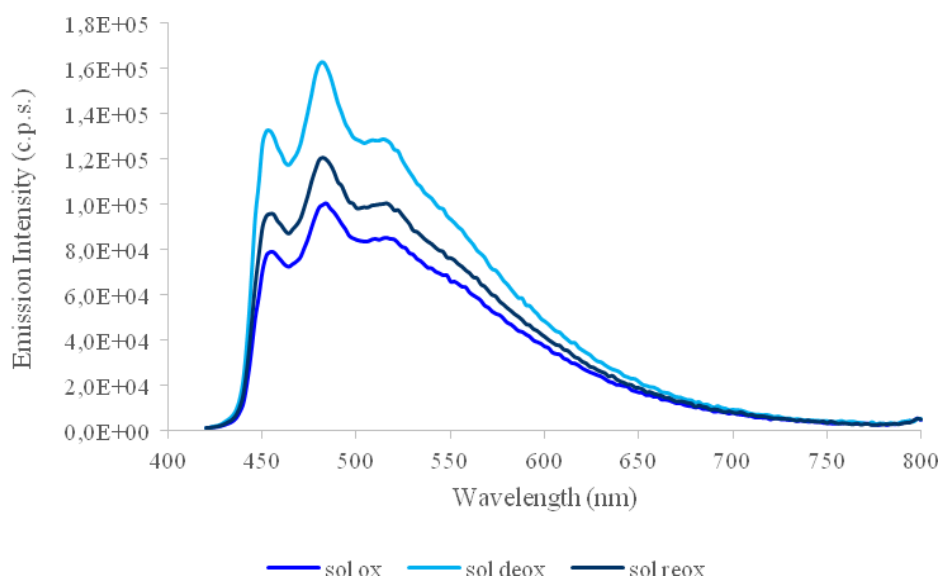


Figura 69: Spettro di emissione del sol, silice e $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$: esposto all'aria (sol ox), degassato per 10 minuti con Argon (sol deox) e esposto all'aria nuovamente per 15 minuti (sol reox).

Per avere una stima più precisa del potere battericida dei tessuti trattati, vengono eseguiti test (secondo la direttiva AATCC 147 modificata) atti a valutare l'efficacia dell'azione antibatterica stessa nei confronti di batteri Gram-negativi della specie *Escherichia coli* (*E. coli*).³⁷

Nella fattispecie, si pongono le colture cellulari a contatto con la matrice antibatterica, valutando l'impatto che una simile azione possa comportare sulla crescita delle colture

stesse. Nel nostro caso, si è effettuata questa prova prendendo in considerazione il tessuto impregnato con il sistema silice e complesso $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$. Secondo un approccio del tutto qualitativo, il tessuto in questione è stato posto a contatto con terreni di coltura in agar precedentemente inoculati con il batterio di E.coli. Per verificare l'effettiva azione antibatterica viene eseguito il test di *streaking*. La prova prevede la realizzazione di striature con porzioni di terreno di coltura contenente batteri, nelle prime fasi di crescita. Quindi è stato apposto il tessuto in modo da coprire un buon numero delle striature. Le piastre Petri così preparate sono state poste a 30°C per 24 ore.

La prova viene effettuata in triplo (Figura 70), ossia un campione viene esposto alla luce naturale (campione "LUCE"), una seconda piastra Petri è stata irradiata per 45 secondi sotto lampada UV (campione "LUCE + UV"), e quindi lasciata alla luce naturale, mentre il terzo campione è stato mantenuto al buio per lo stesso lasso di tempo utilizzato per i primi due (campione "BUIO").

I risultati ottenuti a seguito del test di *streaking* forniscono un'indicazione preliminare delle promettenti attività antibatteriche del tessuto in questione. Infatti, si è verificato come nei campioni esposti alla luce (LUCE e LUCE+UV), nella superficie coperta da tessuto, non si sia verificata la crescita delle colture batteriche, mentre il campione mantenuto al buio, non ha ostacolato lo sviluppo delle colture stesse. In prima analisi si può quindi attribuire l'attività antibatterica ad un'effettiva generazione dell'ossigeno di singoletto per via fotoindotta, sia essa derivante dall'esposizione alla luce naturale che dall'irraggiamento con radiazioni UV ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$).

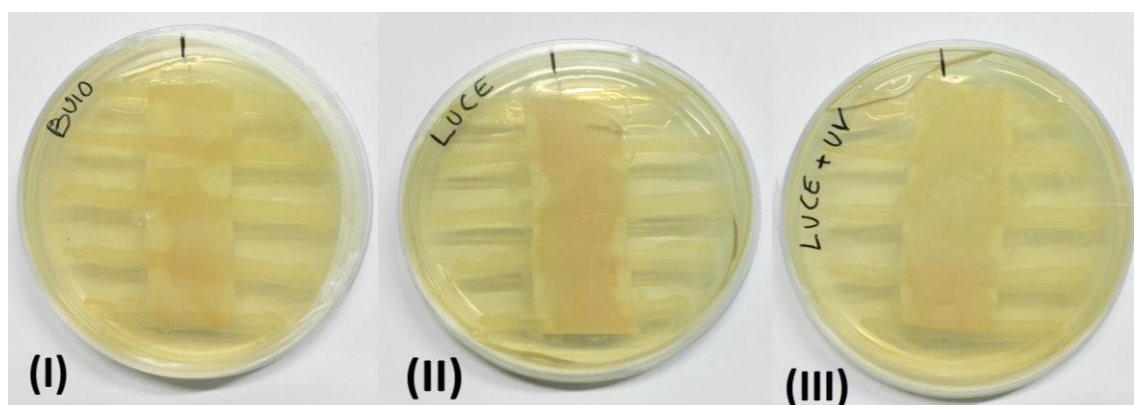


Figura 70: Piastre inoculate con E.coli con test di *streaking* in presenza di tessuto impregnato con SiO_2 e $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$: (I) campione di controllo, (II) campione esposto alla luce per 24 ore e (III) campione trattato a UV ed esposto a luce per 24 ore.

Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro di tesi sperimentale, che consiste nel “traslare” le proprietà di luminescenza dei complessi di metalli di transizione e lantanoidei da una scala molecolare ad una micrometrica è stato complessivamente raggiunto. Tutto ciò è stato reso possibile in seguito ad un’accurata scelta della matrice su cui ancorare i composti luminescenti, substrato identificato nella silice commerciale LUDOX HS. La tecnica con cui sono stati realizzati i sistemi nano e micro particellari è stata rappresentata da Spray-Freeze-Granulation. Sono stati studiati sistemi a diversa composizione. In particolare, è stato osservato come l’introduzione di AgNPs in sistemi silice/Eu(III) possa influenzare pesantemente le proprietà fotoemittive dell’europio stesso, a discapito della ricercata tracciabilità dei sistemi in esame. Un comportamento analogo è stato riscontrato in seguito all’introduzione di CuONPs, che inibiscono le proprietà fotoemittive dei complessi impiegati.

In seguito all’ottimizzazione della procedura di sintesi dei sistemi, si è valutata l’eventuale applicazione come substrati con proprietà antibatteriche. Le prove effettuate in questo senso hanno mostrato risultati che, seppur preliminari, si possono definire senz’altro incoraggianti. I tessuti rivestiti di sistemi silice/complessi di Ir(III), si sono rivelati come efficaci inibitori della crescita di colonie batteriche di E. Coli, peculiarità che è plausibilmente dovuta alle loro capacità di generare ossigeno di singoletto, specie altamente tossica per le cellule, per via fotoindotta.

Parte sperimentale

Procedura Generale

Le reazioni, ove necessario, sono state condotte in atmosfera inerte utilizzando una linea vuoto-argon. I solventi ed i reagenti utilizzati durante le sintesi (Sigma Aldrich, Alfa Aesar, Strem Chemicals) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. I prodotti sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia NMR, UV-Vis ed ESI-MS. Gli spettri NMR sono stati registrati a 298K impiegando lo strumento Varian Mercury Plus VX400 (^1H , 399.9 MHz, ^{13}C 100.6 MHz). Tutti i valori di chemical shift sono riportati in ppm (scala δ) ricorrendo, come standard interno, alla risonanza del residuo protonico non deuterato: Acetone- d^6 (2.05 ppm). I solventi deuterati utilizzati (Euriso-top) sono stati impiegati senza ulteriori purificazioni. Gli spettri UV-Vis sono stati registrati su spettrofotometro a doppio raggio VARIAN CARY IE, utilizzando cuvette di quarzo di spessore 1,00 cm ed una larghezza di banda superiore (SBW) pari a 1,0 nm. Le analisi ESI-MS sono state eseguite per iniezione diretta di una soluzione di CH_3CN dei composti impiegando uno spettrometro di massa WATERS ZQ 4000. Gli spettri di emissione sono stati registrati con uno spettrofluorimetro Edinburgh FLS920P dotato di una lampada ad arco di xeno, un monocromatore a doppia eccitazione e singola emissione e un tubo fotomoltiplicatore Hamamatsu R928P (185-850 nm) con raffreddamento Peltier. Gli spettri di eccitazione ed emissione sono stati corretti per intensità della sorgente (lampada e reticolo) e risposta spettrale di emissione (detector e reticolo) mediante una curva di calibrazione dello strumento. I tempi di vita sono stati determinati con lo stesso strumento mediante la tecnica Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC), usando come fonte di eccitazione dispositivi LED (EPLD 369, FWHM <800 ps, repetition rate compreso tra 10 kHz e 1 MHz) ed il tubo fotomoltiplicatore come detector. Le misure effettuate in assenza di ossigeno sono effettuate dopo aver degasato le soluzioni per 10 minuti in atmosfera di Ar utilizzando una cuvetta in quarzo dotata di setto in silicone. Gli spettri di emissione a 77K sono stati registrati impiegando un tubo portacampione in quarzo posto all'interno di un apposito dewar contenente azoto liquido. Le rese quantiche di emissione (Φ_s) sono state determinate mediante il metodo delle soluzioni otticamente diluite riportato da Crosby e Demas impiegando una soluzione madre avente assorbanza > 0.1 ; sono state quindi ottenute due soluzioni diluite con fattore 1:10, (Abs = 0,08). La legge di Lambert-Beer è stata considerata quindi rientrante nell'intervallo di linearità alle concentrazioni delle soluzioni utilizzate.

Una soluzione di $[\text{Ru}(\text{bpy}_3)]^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ ($\Phi_{\text{r}} = 0.028$) è stata utilizzata come riferimento. La resa quantica di emissione è stata quindi calcolata utilizzando la relazione:

$$\phi_s = \phi_r \left[\frac{A_r(\lambda_r)}{A_s(\lambda_s)} \right] \left[\frac{I_r(\lambda_r)}{I_s(\lambda_s)} \right] \left[\frac{n_s^2}{n_r^2} \right] \left[\frac{D_s}{D_r} \right]$$

dove A è il valore di assorbanza alla lunghezza d'onda di eccitazione λ , I è l'intensità della sorgente di eccitazione alla lunghezza d'onda di eccitazione λ , n è l'indice di rifrazione del solvente, D il valore dell'integrale dello spettro di emissione steady-state registrato a parità di condizioni strumentali. I pedici r ed s si riferiscono rispettivamente a riferimento e campione. La resa quantica è stata determinata usando la medesima λ_{exc} sia per il riferimento che per il campione, rendendo quindi nullo il termine $I(\lambda_r)/I(\lambda_s)$ all'interno dell'equazione riportata.

La misura delle dimensioni e del potenziale Z delle particelle in sospensione è stata effettuata, attraverso la tecnica accoppiata DLS/ELS (*dynamic light scattering, electrophoretic light scattering*), utilizzata dallo strumento Zetasizer nano ZSP (model ZEN5600, Malvern Instruments, UK) disponibile presso Istec-CNR di Faenza.

Per la spettroscopia di emissione ICP lo strumento utilizzato durante questo tirocinio di tesi è un modello ICP-OES 5100 (Agilent Technologies).

Lo studio della morfologia delle particelle preparate è stato effettuato con microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo SEM-FEG (Supra, Gemini Column, Zeiss).

Abbreviazioni utilizzate

$[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ = dimero di Ir(III) con 2-(2,4-difluorofenil)piridina

$[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet})]$ = complesso di Ir(III) con 2-(2,4-difluorofenil)piridina e 2-piridil-tetrazolato

$[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$ = complesso metilato di Ir(III) con 2-(2,4-difluorofenil)piridina e 2-piridil-tetrazolato

$[\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3]$ = complesso di Eu(III) con 1,10-fenantrolina e 2-tenoil-trifluoroacetone

$[\text{Tb}(\text{pyrtet})_3]^{3-}$ = complesso di Tb(III) con 2-piridil-tetrazolato

$[\text{Tb}(\text{BPT})_3]^{3-}$ = complesso di Tb(III) con 2,6-di(tetrazol-5-il)piridina

DCM = diclorometano

MeOH = metanolo

EtOH = etanolo

MeOTf = metil-trifluorometansolfonato

TEA = trietilammina

AgNPs = nanoparticelle di argento

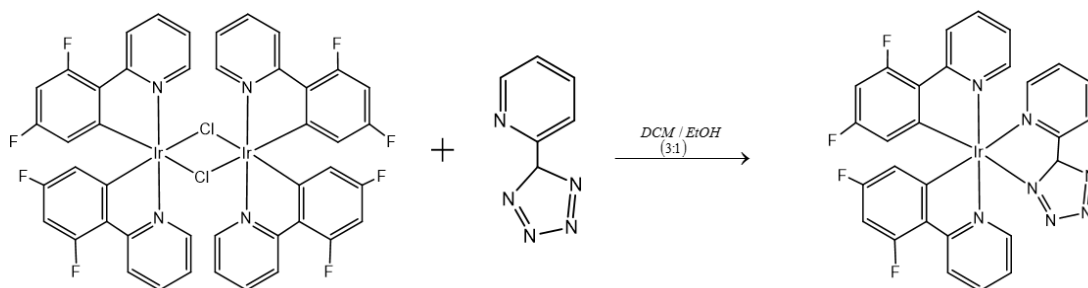
CuONPs = nanoparticelle di ossido rameico

PVP = polivinilpirrolidone

TEOS = tetraetilortosilicato

Sintesi dei complessi di Iridio

Sintesi di $Ir(F_2ppy)_2(pyrtet)$



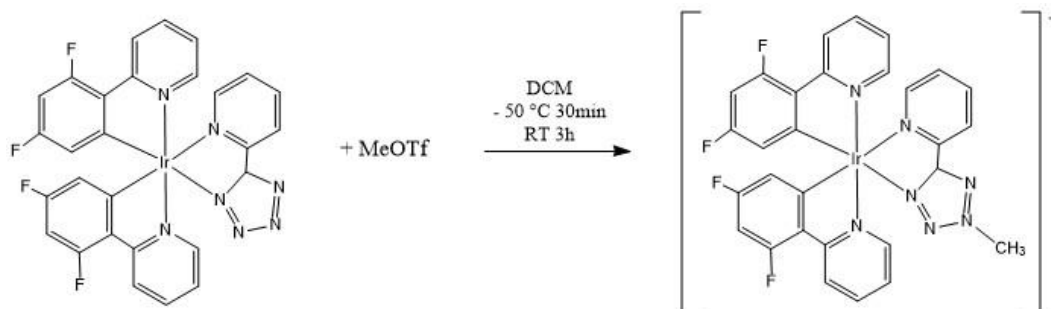
Procedura

In un pallone da 100 mL vengono posti il dimero $[Ir(F_2ppy)_2Cl]_2$ (100 mg, 0,08 mmol), il legante pyrtet (30 mg, 0,21 mmol) e come solvente una miscela 3:1 di DCM/EtOH. Si pone il tutto sotto agitazione a temperatura ambiente per 6 ore. Si procede con una separazione del prodotto su colonna cromatografica in allumina, condizionata con toluene, utilizzando come eluente una soluzione DCM/Acetone 9:1. In testa viene eluito il prodotto neutro. Infine si porta a secco il complesso finale e si precipita con etere etilico. Resa: 90%.

Caratterizzazione NMR

1H -NMR, CD_3CN , 400 MHz, δ (ppm) = 8.38-8.36 (m, 1H); 8.32-8.29 (m, 2H); 8.11-8.07 (m, 1H); 7.90-7.86 (m, 3H); 7.67-7.65 (m, 1H); 7.59-7.56 (m, 1H); 7.41-7.37 (m, 1H); 7.12-7.05 (m, 2H); 6.72-6.60 (m, 2H); 5.86-5.83 (m, 1H); 5.78-5.75 (m, 1H).

Sintesi di $[Ir(F_2ppy)_2(pyrtet-Me)]^+$



Procedura

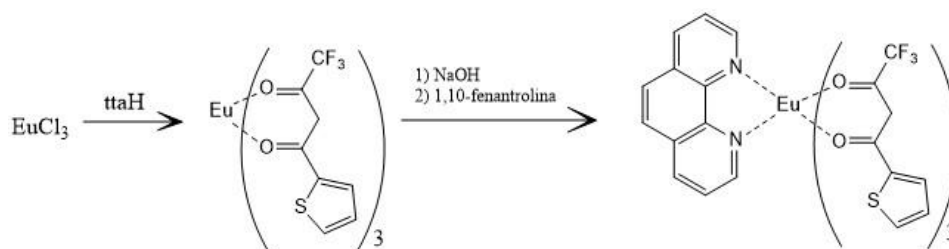
Per quanto riguarda la sintesi del complesso metilato di iridio si procede analogamente a quanto visto precedentemente per il complesso neutro e successivamente su di esso viene eseguita una metilazione con metil-trifluorometansolfonato (MeOTf), a partire da una soluzione fresca di 0,1 mL di MeOTf in 5 mL DCM. Il complesso reagisce con rapporto 1:1,1 equivalenti rispetto al metilante. Come solvente viene utilizzato DCM (10 mL). Il metilante viene aggiunto successivamente dopo avere posto il pallone sotto Argon, l'aggiunta viene eseguita a -50 °C in bagno di azoto liquido e alcol deuterato. La soluzione viene poi mantenuta in agitazione meccanica per 30 minuti a -50 °C e poi per altre 3 ore a temperatura ambiente. Terminata la reazione viene addizionato il controione PF_6 e ripetuta per tre volte un'estrazione DCM- H_2O , raccolta la soluzione organica in DCM si procede anidrificando l'eccesso di acqua ancora presente con magnesio solfato. L'anidrificante viene poi separato mediante filtrazione. Si effettua infine una separazione via colonna cromatografica per dividere il complesso metilato da quello neutro. La colonna di allumina viene condizionata con toluene ed eluita con una soluzione DCM/Acetone 8:2. Resa: 65%.

Caratterizzazione NMR

1H NMR, CD_3CN , 400 MHz, δ (ppm) = 8.46-8.44 (d, 1H, $J_{H-H} = 8.00$ Hz); 8.36-8.33 (d, 2H, $J_{H-H} = 8.80$ Hz); 8.26-8.23 (m, 1H); 8.02-7.95 (m, 3H); 7.87-7.86 (d, 1H, $J_{H-H} = 5.20$ Hz); 7.66-7.63 (m, 2H); 7.17-7.12 (m, 2H); 6.79-6.69 (m, 2H); 5.75-5.73 (m, 2H); 4.47 (s, 3H)

Sintesi dei complessi lantanoidei

Sintesi di $\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3$

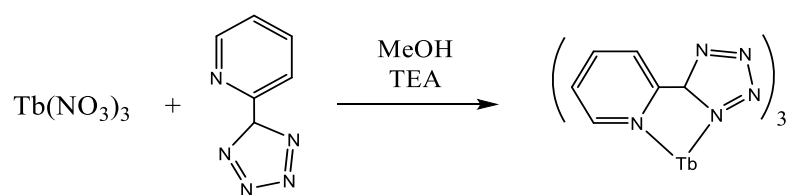


Procedura

0,85 g (3,83 mmol) di 2-tenoil-trifluoroacetone (ttaH) in 15 mL di MeOH vengono sciolti in 15 mL di metanolo (MeOH). Tale soluzione viene quindi aggiunta in una beuta da 250 mL in cui erano stati precedentemente disciolti 0.500 g (1,36 mmol) di $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL di metanolo (MeOH). Una volta terminata l'aggiunta, si lascia la sospensione ottenuta sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per 30 minuti. Quindi, si procede con l'aggiunta goccia a goccia di una soluzione satura di NaOH in metanolo, avendo cura di verificare che il pH della soluzione limpida così formata non superi il valore di 8. Dopo un'ulteriore attesa di 30 min, in cui il sistema viene mantenuto sotto agitazione magnetica, si procede all'aggiunta del legante fenantrolina (phen) in forma solida (0.22g, 1,22 mmol). Si osserva una precipitazione immediata di un solido bianco che, dopo essere stato isolato mediante filtrazione, viene identificato come il complesso lantanoideo desiderato.

Resa: 90%.

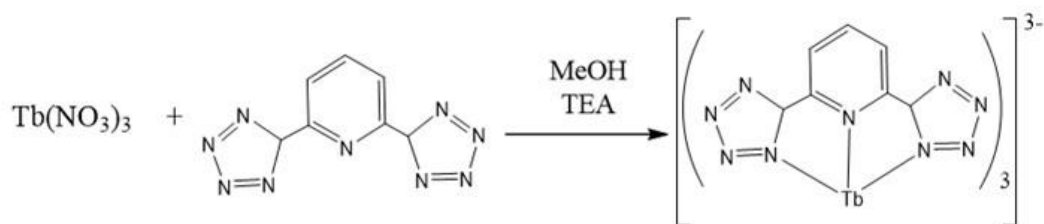
Sintesi di $[Tb(\text{pyrtet})_3]$



Procedura

In pallone da 100 mL, si pone $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (250 mg, 0,73 mmol) e si aggiungono 40 ml di una soluzione di tetrazol-pyrazine (pyrtet) (426 mg, 2,90 mmol) in MeOH e di triethylamine TEA (0,403 mL), quest'ultimo utilizzato per basificare il legante e favorire l'attacco sul terbio (III). La soluzione è mantenuta in agitazione meccanica a temperatura ambiente per 90 minuti. Successivamente si essicca mediante trattamento al rotavapor e si estrae il complesso disciogliendolo prima in DCM e poi precipitandolo con etere etilico. Resa: 90%.

Sintesi di [Tb(BPT)₃]³⁻



Procedura

Si pongono 50 mg (0,15 mmol) di Tb(NO₃)₃·6H₂O in un pallone a da 100 mL, aggiungendo dipirazine-tetrazolato (BPT) (156 mg, 0,73 mmol) e MeOH (15 mL) in presenza di base, TEA (0,202 mL). La soluzione è mantenuta sotto agitazione meccanica a temperatura ambiente per 24 ore. Il successivo work-up consiste nel portare a secco al rotavapor la soluzione ed allontanare il prodotto disciogliendolo prima in metanolo e poi facendolo precipitare con etere etilico. Resa: 97%.

Caratterizzazione ESI-MS

ESI-MS (CH₂CN) = 266 [M]³⁻, 410 [M+Na⁺]²⁻.

Silice LUDOX[®]

Vengono considerate come possibili matrici incapsulanti due tipologie di silice colloidale commerciale, LUDOX[®] HS-40 e LUDOX[®] CL (Grace Davison), di cui si riportano di seguito le caratteristiche. Sebbene si tratti sempre di silice colloidale i due prodotti si differenziano per carica superficiale e controioni stabilizzanti.

Silice LUDOX[®] HS

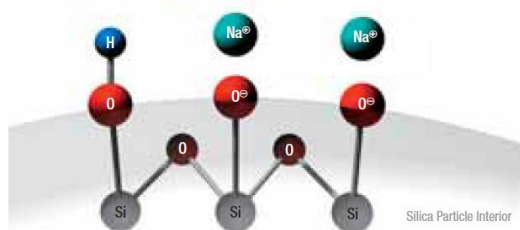


Figura 7169: Schematizzazione della superficie delle nanoparticelle di Silice LUDOX[®] HS – 40.

La silice LUDOX[®] HS – 40 è un prodotto commerciale in forma di sospensione colloidale stabile in soluzione acquosa al 40%wt e presenta una carica superficiale negativa data dalla presenza degli ossidrili, che determinano un pH iniziale di circa 10.²⁷ A causa della loro reattività chimica i sistemi colloidali necessitano di una stabilizzazione per prevenire la loro spontanea aggregazione e gelificazione durante tutte le fasi di stoccaggio, formulazione, fino alla eventuale fase di applicazione su supporto. Le sospensioni sono stabilizzate utilizzando cariche che compensino quella negativa degli ossidrili.²⁸ In questo caso il sistema è stabilizzato dalla presenza di ioni sodio, aggiunti in misura dello 0,41% wt di Na₂O, (Figura 71).²⁷ Il sistema risulta estremamente stabile, tanto da ostacolare una possibile interazione tra la silice ed il complesso. Inoltre il pH molto basico, a cui si trova a soluzione, può modificare il complesso: sopra pH = 8 i complessi lantanoidei tendono a perdere i leganti e formare gli ossidi, non più in grado di dare luminescenza, lo stesso ambiente basico funge quindi da “quenciatore” della fosforescenza.

Metodo di destabilizzazione e variazione di pH della LUDOX[®] HS

Per riuscire a destabilizzare la sospensione colloidale di silice e a lavorare in un range di pH tale da mantenere le proprietà di luminescenza del complesso con cui dovrà successivamente interagire, si induce una destabilizzazione del sistema mediante scambio su resina. La resina utilizzata è una resina commerciale a scambio di protoni Dowex 50x8 (Sigma-Aldrich), le cui caratteristiche sono sotto riportate (Tabella 25). La resina

funge da scambiatore di ioni Na^+ della silice con H^+ , andando a destabilizzare la soluzione e portandola a pH acidi, più compatibili ai complessi metallorganici preparati. La stabilità della silice si basa su equilibri di idrolisi e condensazione, i quali sono dipendenti fortemente dal valore di pH.¹¹ Trovare il miglior compromesso tra i due equilibri è indispensabile per ottenere una soluzione stabile, ma non troppo, in modo da permettere la successiva interazione con i complessi. Sulla base delle conoscenze su questo materiale si è individuato come range di pH di lavoro ideale quello compreso tra 3,5 e 5,5, dove la silice è meno stabile del suo stato iniziale a pH 9,8, ma non coagulata in un gel. Il range di lavoro risulta lontano dalla zona di massima instabilità (pH 6) e comunque acido, quindi compatibile con i complessi organometallici.

Tabella 25: Caratteristiche di scambio della resina DOWEX 50x8.

	MESH	Capacità totale di scambio (meq/mL)
<i>Dowex 50x8</i>	20-50	1,7

Procedura di scambio su resina a scambio ionico DOWEX 50x8

L'operazione di parziale destabilizzazione viene effettuata in un beacker da 250 mL, mantenendo sotto costante controllo il pH della silice colloidale e aggiungendo alla sospensione, mantenuta sotto forte agitazione, la resina. Una volta raggiunto il pH desiderato, viene estratta la resina e quindi interrotto il contatto silice/resina, tramite filtrazione con pompa da vuoto. Generalmente si processano batch da 7,5 g di LUDOX[®] HS-40.

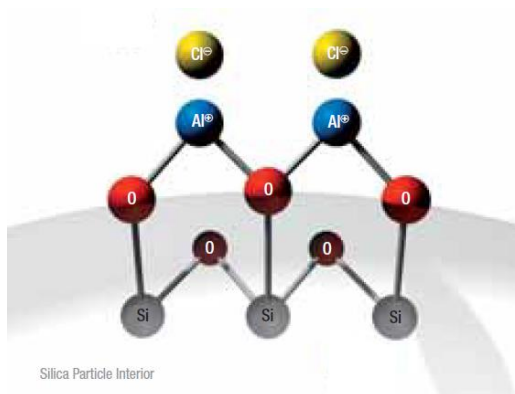


Figura 70: Schematizzazione della superficie delle nanoparticelle di Silice LUDOX[®] CL.

La silice LUDOX[®] CL (GRACE Davison), è disponibile anch'essa in soluzione acquosa, ma alla concentrazione del 30% wt e pH = 4. In questo caso la superficie delle particelle di silice è completamente rivestita con un monostrato di allumina, data dall'aggiunta di AlCl₃, che determina una superficie carica positivamente (Figura 72). La soluzione colloidale è stabile solo per range di pH inferiori a 6 e tende a gelificare rapidamente sopra questo pH.²⁸ In questo caso la silice viene utilizzata tal quale senza modifiche, poiché il suo pH rientra perfettamente nel range di compatibilità con i complessi organometallici sintetizzati.

Sintesi nanoparticelle d'Argento

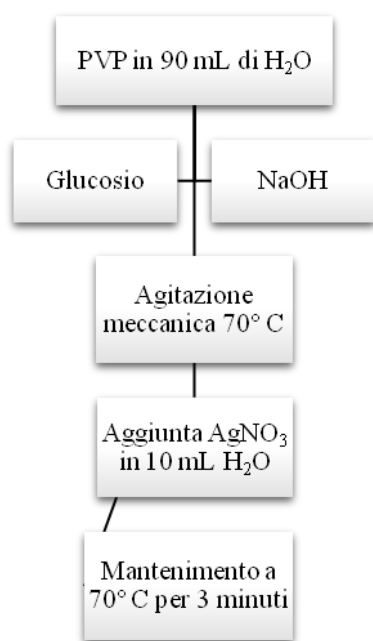


Figura 71: Schema di reazione per la sintesi di NPs di Ag.

Procedura

La metodologia adottata per la realizzazione di NPs di Ag è una procedura brevettata da ISTE³⁸ e utilizza come precursore nitrato d'argento, il quale viene ridotto dal glucosio a formare le nanoparticelle, stabilizzate dalla presenza dell'agente chelante, polivinilpirrolidone (PVP) in soluzione (Figura 73). Inizialmente vengono disciolti all'interno di un pallone a tre colli in 90 mL di acqua distillata 3,14 g di PVP, 0,90 g di glucosio e 0,29 g di NaOH. Prima di aggiungere il glucosio e l'idrossido, si discioglie perfettamente il polimero. Una volta omogeneizzato il sistema, si pone la soluzione sotto agitazione meccanica su mantello riscaldante, fino a raggiungere la temperatura di 70°C. A questa temperatura si versa una soluzione di AgNO₃ (10 mL, 0,85 g di sale) e si mantiene in agitazione 3 minuti. Infine, si raffredda il pallone sotto un getto d'acqua fredda.²³ Si ottiene così una soluzione gialla scura con concentrazione di Ag pari allo 0,5% wt. I reagenti sono aggiunti secondo i seguenti rapporti molari: PVP/AgNO₃=5,5 mol/mol, NaOH/AgNO₃=1,41 mol/mol, glucosio/AgNO₃= 1 mol/mol.

Nanoparticelle CuO

Le nanoparticelle utilizzate, come fase attiva antibatterica, sono prodotti di uso commerciale. In particolare si fa uso di polvere nanometrica di CuO distribuita dalla PlasmaChem GmbH.

Metodologie d'ingegnerizzazione dei sistemi nanometrici

Miscelazione dei sistemi sol-gel luminescenti

Procedura

Si procede disperdendo all'interno del sistema colloidale di silice il complesso organometallico sotto forma di polvere, ottenuta da sintesi. Si preparano miscele con rapporti in peso 1:1000 tra complesso e fase incapsulante. Per facilitare il mescolamento e l'intima interazione tra silice e complesso, il sistema viene lasciato sotto agitazione per circa 24 ore al ball-milling, facendo uso di sfere di zirconia (diametro, Ø 5 mm) come corpi macinanti. Il sistema raggiunge così la sua stabilità dal punto di vista colloidale.

Sintesi di nanoincapsulanti per pigmenti luminescenti

La preparazione degli incapsulanti a base di silice per i pigmenti luminescenti, avviene mediante la nucleazione eterogenea di nanoparticelle di silice sui pigmenti, $\text{Eu}(\text{phen})(\text{tta})_3$ e $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{pyrtet-Me})]^+$, mediante Metodo di Stöber.²

Procedura

5 mg di complesso vengono disciolti in 0,5 mL di acetone. La soluzione viene aggiunta ad un pallone da 100 mL contenente 30 mL di etanolo e 18 mL di acqua deionizzata sotto forte agitazione meccanica. Successivamente vengono addizionati 2 mL di idrossido di ammonio (NH_4OH – Fluka 28-30%) e 1 mL di TEOS (Aldrich – 98%). La reazione viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 6 ore. La soluzione da trasparente passa a opalescente e sul fondo si forma un precipitato bianco, che viene centrifugato e lavato tre volte con etanolo, fino al recupero totale della polvere, costituita dalle nanoparticelle di silice. I cicli di centrifuga vengono eseguiti a 5000 rpm per 10 minuti.² Il prodotto recuperato viene stoccato in etanolo e successivamente lavato su filtro Büchner, prima con etanolo e poi con acqua distillata per eliminare l'eventuale idrossido d'ammonio presente. La polvere così ottenuta viene asciugata all'aria e ridispersa mediante ultrasuoni in EtOH e acqua alla concentrazione 0,1% wt, quindi sottoposta alle successive caratterizzazioni.

Coagulazione eterogenea a tre fasi per conferire una funzione antibatterica

Una volta caratterizzata la dispersione colloidale di argento si procede per due ipotetiche vie per riuscire ad unire la silice, tracciata dal complesso, con la fase antibatterica, in modo tale da ottenere una sospensione funzionalizzata e tracciabile. La prima di queste si basa sulla semplice coagulazione eterogenea delle due fasi sol, (AgNPs o CuONPs e sospensione colloidale di SiO₂ più complesso) che entrano così in intima interazione. Il sistema viene prima testato sulle nanoparticelle di Ag e poi su quelle di CuO (Figura 74).



Figura 72: Rappresentazione schematica del mix eterogeneo.

Procedura di preparazione per funzionalizzazione con fase attiva antibatterica

Il primo sistema si basa quindi sulla coagulazione eterogenea di fase attiva (AgNPs o CuONPs) e della sospensione colloidale precedentemente ottenuta per miscelazione meccanica di SiO₂ con il complesso lantanoideo di Eu(III). In Tabella 26 è riportato l'elenco dei campioni preparati. La scelta dei rapporti ideali per il mix ha portato alla identificazione di due possibili rapporti tra le due fasi nei campioni. Si considera quindi sia la miscela 1:1 in volume tra le due fasi (Mix1), che quella ottenuta cercando di mantenere costante (3% wt) la percentuale di solido presente nella soluzione impregnante (Mix2 e Mix-CuO), così da garantire una quantità di argento comunque compatibile con la sua attività antibatterica una volta applicato su un supporto.

Tabella 26: Campioni ottenuti da coagulazione eterogenea tra le due fasi, tracciante ed antibatterica.

Campione	Sigla	Complesso	Fase incapsulante	Fase antibatterica	Concentrazione (%wt)
1	Mix1	Eu(phen)(tta) ₃	Silice	AgNPs	AgNPs (0,25% wt) e SiO ₂ +Eu(phen)(tta) ₃ (1,50%wt)
2	Mix2	Eu(phen)(tta) ₃	Silice	AgNPs	AgNPs (0,01% wt) e SiO ₂ +Eu(phen)(tta) ₃ (2,94%wt)
3	Mix-CuO	Eu(phen)(tta) ₃	Silice	CuONPs	CuONPs (0,25% wt) e SiO ₂ +Eu(phen)(tta) ₃ (1,50%wt)

Sintesi sistemi a tre fasi

Oltre alla semplice coagulazione eterogenea delle due fasi sol si è percorsa una strada alternativa, ossia la realizzazione di sistemi incapsulati in cui la fase attiva funge da core venendo rivestita per via Stöber dalla silice, in presenza del complesso, o viceversa, in cui la silice colloidale più complesso precedentemente miscelate fungono da centro di nucleazione eterogenea per l'accrescimento delle nanoparticelle di Ag. Lo studio è concentrato solo sull'utilizzo di nanoparticelle di argento e non di CuO, il quale è stato appurato essere un quenziatore della luminescenza del complesso d'europio.

Sintesi con Metodo Stöber

Si procede con la sintesi di silice mediante metodo Stöber in presenza di complesso organometallico e alle NPs di Ag precedentemente sintetizzate, con l'obiettivo di incapsulare nella matrice di silice entrambe le specie: AgNPs con effetto antibatterico e complesso luminescente come suo tracciante. L'idea è infatti quella di poter veicolare contemporaneamente la fase tracciante e la fase antibatterica (Figura 75). La metodologia adottata per la sintesi di nanoparticelle di silice con incapsulato il complesso Eu(phen)(tta)₃ e NPs di Ag è analoga a quella precedente.^{2,16} In Tabella 27 sono riportati i campioni realizzati.

Tabella 27: Campioni ottenuti da incapsulamento Stöber della fase attiva antibatterica e del complesso lantanoideo.

Campione	Sigla	Fase incapsulata	Fase incapsulante	Solvente
<i>Stöber Eu+Ag dopo lavaggio in EtOH</i>	SDL-Eu-Ag-E	Eu(phen)(tta) ₃ AgNPs	Silice	Etanolo
<i>Stöber Eu+Ag dopo lavaggio in H₂O</i>	SDL-Eu-Ag-W	Eu(phen)(tta) ₃ AgNPs	Silice	Acqua distillata

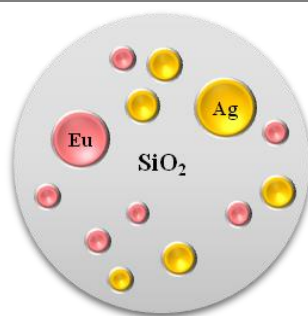


Figura 73: Rappresentazione schematica del sistema post-sintesi.

Procedura

Il pigmento in polvere (5 mg) viene disciolto con acetone (0,5 mL) ed aggiunto ad un pallone da 100 mL contenente 30 mL di etanolo, 18 mL di acqua distillata e e AgNPs sotto forte agitazione meccanica. Successivamente viene innescato il processo di reticolazione addizionando in ordine 2 mL di idrossido di ammonio (NH₄OH) e dopo qualche istante 1 mL di TEOS. La reazione viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 6 ore. Le nanoparticelle sintetizzate vengono poi centrifugate e lavate per tre volte con etanolo. I cicli di centrifuga vengono eseguiti a 5000 rpm per 10 minuti.² L'incapsulato viene stoccato in etanolo e successivamente lavato su filtro Büchner, prima con etanolo e poi con acqua distillata tre volte per eliminare l'eccesso di idrossido d'ammonio. Le nanoparticelle vengono lasciate asciugare all'aria, per poi essere disperse nuovamente in EtOH e acqua distillata alla concentrazione 0,1% wt mediante ultrasuoni per essere analizzate.

Sintesi a core-shell

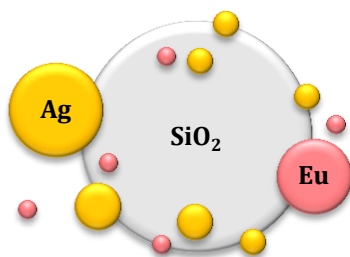


Figura 74: Rappresentazione schematica del sistema post-sintesi.

Si descrive un'ulteriore alternativa alla via sintetica, che prevede la sintesi delle nanoparticelle di Ag in presenza della sospensione colloidale di silice più Eu(phen)(tta)₃ (Figura 76). La metodologia adottata è la medesima seguita per la sintesi delle sole NPs di Ag.²³ Di seguito sono riportati i campioni realizzati (Tabella 28).

Tabella 28: Campioni ottenuti da processo di rivestimento con argento.

Campione	Sigla	Fase incapsulata	Fase incapsulante	Tempo di reazione
<i>Sintesi NPs Ag (0,5% wt) su SiO₂ e Eu(phen)(tta)₃ (3,0%wt)</i>	Sintesi 1	Silice e Eu(phen)(tta) ₃ (3,0% wt)	AgNPs (0,5% wt)	3 minuti
<i>Sintesi NPs Ag (0,01% wt) su SiO₂ e Eu(phen)(tta)₃ (2,94%wt) 3 min</i>	Sintesi 2	Silice e Eu(phen)(tta) ₃ (2,94% wt)	AgNPs (0,01% wt)	3 minuti
<i>Sintesi NPs Ag (0,01% wt) su SiO₂ e Eu(phen)(tta)₃ (2,94%wt) 3 h</i>	Sintesi 3	Silice e Eu(phen)(tta) ₃ (2,94% wt)	AgNPs (0,01% wt)	3 ore

Procedura

Viene sempre utilizzato come precursore nitrato d'argento, il quale viene ridotto dal glucosio a formare le nanoparticelle, stabilizzate per la presenza di polivinilpirrolidone. I rapporti tra i reagenti vengono mantenuti, mentre al posto di acqua distillata viene invece utilizzata la soluzione colloidale di silice e complesso. I calcoli relativi ai rapporti tra silice e argento seguono quelli ottenuti con i mix per coagulazione eterogenea, ossia in un caso Ag (0,25% wt) e SiO₂ con complesso (1,5% wt) e nell'altro Ag (0,01% wt) e SiO₂ con complesso (2,94% wt). All'interno del pallone di reazione a tre colli vengono disciolti il PVP (PVP/AgNO₃ = 5,5 mol/mol), il glucosio (glucosio/AgNO₃ = 1 mol/mol) e NaOH (NaOH/AgNO₃ = 1,41 mol/mol) in 90 mL di acqua distillata contenente la silice colloidale ed il complesso. Prima di aggiungere il glucosio e l'idrossido, disciogliere perfettamente il polimero. Una volta omogeneizzato il sistema, si pone la soluzione sotto agitazione meccanica su mantello riscaldante, fino a giungere alla temperatura di 70°C. Arrivata a temperatura versare la soluzione di AgNO₃ (10 mL) e attendere 3 minuti. Infine si raffredda il pallone sotto un getto d'acqua fredda.²³

Ceramizzazione del substrato via dip-pad-dry-cure

Il processo di impregnazione consiste nell'applicazione sul tessuto del nano-sol, diversamente ingegnerizzato, mediante metodo così detto dip-pad-dry-cure o di foulardaggio, ossia per immersione. Per avere un quadro completo del processo vengono realizzati più campioni con numero differente di strati d'impregnazione, in particolare vengono considerati tessuti impregnati con un solo layer, con tre layers e con cinque layers.

Procedura

I campioni di tessuto, di dimensione $7 \times 7 \text{ cm}^2$, vengono innanzitutto lavati in un bagno ad ultrasuoni per 25 minuti: 15 minuti con acqua distillata e sapone, 10 minuti con sola acqua distillata. Viene quindi preparata una soluzione acquosa al 3% wt di impregnante nano-sol (SiO_2 e complesso o il sistema a tre ingegnerizzato), ottenuta da miscelazione per 24 ore al ball-milling. I campioni di tessuto sono quindi immersi per 5 minuti. Una volta impregnata la stoffa viene fatta passare attraverso uno strizzapelli, costituito da due rulli ruotanti a contatto, per eliminare l'eccesso di sol, e poi essiccata in stufa per 10 minuti a 100°C (Figura 77). Viene infine effettuato un trattamento di curing termico per consolidare l'impregnazione a 130°C per 10 minuti.¹⁹

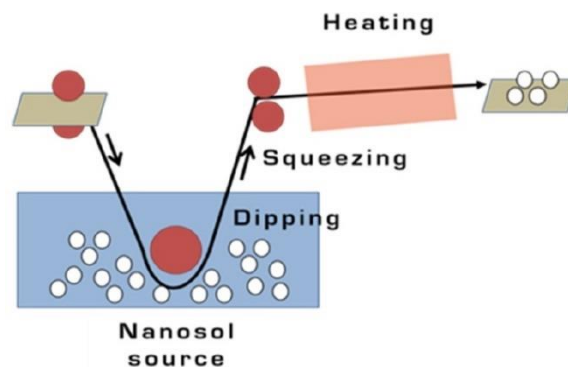


Figura 75: rappresentazione schematica del metodo dip-pad-dry-cure.

Valutazione dell'adesione dei coating: test di rilascio

Una volta ottenuti i campioni si procede con i test di rilascio, per studiarne l'aderenza al supporto e quantificare la perdita in peso, così da simulare in prima approssimazione i lavaggi che subisce il tessuto in fase d'utilizzo. Si è così valutato il rilascio sia in condizioni statiche che dinamiche, lasciando in un caso che si raggiungesse l'equilibrio e nell'altro sottoponendo i campioni ad ultrasuoni.²² Il rilascio in condizioni statiche

prevede l'immersione di campioni di tessuto funzionalizzati (dimensione $7 \times 7 \text{ cm}^2$) in un bagno di acqua distillata (50 mL) a temperatura ambiente per un tempo massimo di 10 giorni. A partire dall'istante zero vengono prelevati, ad intervalli di tempo prestabiliti, 15 mL di acqua di immersione e analizzate all'ICP. Al fine di non alterare l'equilibrio con i prelievi di solvente si sono preparati tanti campioni quanti i prelievi programmati. Per il trattamento dinamico in ultrasuoni invece lo stesso tessuto funzionalizzato viene sottoposto in successione a tre cicli di lavaggio in bagno ultrasuoni. Ogni ciclo prevede l'immersione del campione in 50 mL di acqua distillata ultrasonicata per 10 minuti, al termine dei quali le acque vengono conservate e analizzate all'ICP, quindi il campione asciugato in stufa, per 10 minuti a 80°C , e nuovamente lavato.

Stabilità dei micronizzati

La stabilità delle polveri micronizzate è stata testata in prima battuta attraverso test di rilascio nel tempo.

Procedura

I micronizzati (0,1 g) vengono posti in un vial con 10 mL di acqua distillata e lasciati sotto agitazione meccanica con ancoretta magnetica. Agli intervalli di tempo riportati in Tabella 29 si prelevano 0,5 mL di soluzione che vengono filtrati e diluiti aggiungendo 5 mL di solvente fresco. Successivamente i campioni prelevati sono analizzati allo spettrofluorimetro per valutare la presenza di complessi traccianti nelle acque.

Tabella 29: Tempi di prelievo dal sistema in agitazione.

	Micronizzato con Eu	Micronizzato con Ir
	30 min	30 min
	45 min	45 min
	1 h	1 h
	2 h	1 h e 30 min
	3 h	2 h
Tempo di contatto	4 h e 30 min	2 h e 30 min
	5 h e 30 min	22 h
	6 h e 30 min	24 h e 30 min
	26 h	25 h
	26 h e 30 min	25 h e 30 min
	27 h	-

Bibliografia

- 1] K. Y. Zhang, K. K.-W. Lo, Chemosensing and Diagnostics in *Coordination and Organometallic Chemistry* Volume **8** of *Comprehensive Inorganic Chemistry II Ed.* Elsevier: Amsterdam, 2013, 657 – 732 e riferimenti ivi citati.
- 2] F. Gaoa, F. Luoa, X. Chena, W. Yaoa, J. Yina, Z. Yaoa, L. Wang; Elsevier, 2009, **80**, 202-206.
- 3] P. Martín-Ramos, *Research on Lanthanide-based Organic Lightemitting Diode Technology at the CEMDRX*. 2013.
- 4] F. Dumur, D. Bertin, D. Gigmes; *International Journal of Nanotechnology*. 2012, **9**, 3-7.
- 5] S. A. Cotton, J. M. Harrowfield; Lanthanides: Biological Activity and Medical Applications. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2012.
- 6] D. Rackl, P. Kreitmeier, O. Reiser; *Green Chem.*, 2016, **18**, 214.
- 7] N. M. Edelstein; *American Chemical Society*. Lanthanide and Actinide Lasers. *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*. 1980.
- 8] I. A. Rahman, P. Vejayakumaran; *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2012.
- 9] J. S. Rojas, J. Orlando; *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2013, **28**, 216-238.
- 10] H. Wang, *Development of Silica-Based Nanopigments*, Maöer of Engineering thesis 2012.
- 11] T. Materne, F. De Buyl, G. L. Witucki, *Dow Corning Corporation*. 2008.
- 12] R. Alfred; “Oct.7, 1806: Do You Copy? Carbon Paper Patented” *www.wired.com*. [Online] 2016.
- 13] K. Szczepanowicz, G. Para, A. M. Bouzga, C. Simon, J. Yang, P. Warsynski; *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2012, **48**, 403–412.
- 14] Microtek Laboratories, Inc.; *www.microteklabs.com*. [Online] 2015.
- 15] P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzàn, M. Giersig, T. Unga; *Materials Feature Article*, 2000, **10**, 1259-1270.
- 16] S. Titos-Padilla, E. Colacio, S. J. A. Pope, J. J. Delgado, M. Melgosa, J. M. Herrera; *Journal of Materials Chemistry C.*, 2013, **1**, 3808-3815.
- 17] Microstructured Materials Group. *http://energy.lbl.gov/*. [Online] 2004.
- 18] SACMI S.C. *Tecnologia ceramica applicata.*, 2003, **1**.
- 19] A. L. Costa, S. Ortelli, M. Dondi, F. Magalhães; *MDPI-Materials*, 2015, 7988–7996.
- 20] G. Applerot, J. Lellouche, A. Lipovsky, Y. Nitzan, R. Lubart, A. Gedanken, E. Banin; *Small*, 2012, **8**, 3326-3337.

- 21] P. Held; *www.biotek.com*. [Online] 2014.
- 22] C.L. Klein, S. Comero, B. Stahlmecke, J. Romazanov, T.A.J. Kuhlbusch, E. Van Doren, P.-J. De Temmerman, J. Mast, P. Wick, H. Krug, G. Locoro, K. Hund-Rinke, W. Kördel, S. Friedrichs, G. Maier, J. Werner, Th. Linsinger, B.M. Gawlik; Joint Research Centre (JRC), 2011.
- 23] M. Blosi, S. Albonetti, S. Ortelli, A. L. Costa, L. Ortolani, M. Dondi; *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1401-1409.
- 24] A. Sedighi, M. Montazer; *Springer Science+Business Media Dordrecht*, 2016, **23**, 2229–2243.
- 25] F. Monti, A. Baschieri, I. Gualandi, J. J. Serrano-Pérez, J. M. Junquera-Hernández, D. Tonelli, A. Mazzanti, S. Muzzioli, S. Stagni, C. Roldan-Carmona, A. Pertegás, H. J. Bolink, E. Ortí, L. Sambri, N. Armaroli; *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 7709–7721.
- 26] Sigma Aldrich. *Listino prezzi*. [Online] 2016.
- 27] Grace Davison Materials & Packaging Technologies. Technical Information; *LUDOX® Colloidal Silica Binders for Refractory Fiber Insulation*, 2008.
- 28] Grace Davison Materials & Packaging Technologies. Technical Information; *LUDOX® Colloidal Silica in Coatings Lithium Polysilicate*; 2007.
- 29] International Organization for Standardization. *Textiles — Tests for colour fastness — Part F02: Specification for cotton and viscose adjacent fabrics*; 2009.
- 30] <http://www.chimicamo.org/>. [Online] 2016.
- 31] Zamborini, Olga S. Ivanova, Francis P; *American Chemical Society*, 2010, **132**, 70–72.
- 32] M. Ghahari, A. M. Arabi; *Prog. Color Colorants Coat.*; 2012, **5**, 55-63.
- 33] H. Zhang, B. Lei, J. Qin, J. Li, Y. Liu, X. Liu, M. Zheng, Y. Xiao, H. Dong; *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**, 1810-1814.
- 34] J. Botterman, K. Van den Eeckhout, A. J. J. Bos, P. Dorenbos, P. F. Smet; *Optical Society of America*, 2012, **2**, 341-349.
- 35] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti; *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, **280**, 69-115.
- 36] Edinburgh Instrument; *Detecting Free Radicals (Singlet Oxygen) using a Fluorescence Spectrometer*. [Online] 8 mar 2016.
- 37] AATCC 147 (modificata). *Antimicrobial Test Methods Used*. 2006.
- 38] M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti; *PCT/EP2010/052534 WO 2010/100107* 2010.